

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/126677 A1

(43) Date de la publication internationale
25 juin 2020 (25.06.2020)

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 45/08 (2006.01) C10G 65/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/084438

(22) Date de dépôt international :
10 décembre 2019 (10.12.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1873238 18 décembre 2018 (18.12.2018) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR).

(72) Inventeurs : DEVERS, Elodie ; IFP Energies nouvelles, 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR). LEFLAIVE, Philibert ; IFP Energies nou-
velles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MAL-
MAISON CEDEX (FR). GIRARD, Etienne ; IFP Ener-
gies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-
MALMAISON CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(54) Title: PROCESS FOR THE HYDRODESULFURIZATION OF SULFUR-CONTAINING OLEFINIC GASOLINE CUTS USING A REGENERATED CATALYST

(54) Titre : PROCÉDE D'HYDRODESULFURATION DE COUPES ESSENCE OLEFINIQUE CONTENANT DU SOUFRE METTANT EN ŒUVRE UN CATALYSEUR REGENERE

(57) Abstract: The invention relates to a process for the hydrodesulfurization of a sulfur-containing olefinic gasoline cut, wherein said gasoline cut is brought into contact with hydrogen and a regenerated catalyst, said method being carried out at a temperature of between 200 and 400°C, a total pressure of between 1 and 3 MPa, a hourly volumetric velocity, defined as being the volume flow of filler added to the volume of catalyst, of between 1 and 10 h⁻¹; and a hydrogen/gasoline volume ratio of between 100 and 1200 NL/L, said regenerated catalyst formed from an at least partially spent catalyst derived from a process for the hydrodesulfurization of a sulfur-containing olefinic gasoline cut and comprising at least one metal of group VIII, at least one metal of group VIB and an oxide support.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur régénéré, ledit procédé étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹; et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur régénéré étant issu d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre et comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support d'oxyde.



WO 2020/126677 A1

PROCEDE D'HYDRODESULFURATION DE COUPES ESSENCE OLEFINIQUE CONTENANT DU SOUFRE METTANT EN ŒUVRE UN CATALYSEUR REGENERE

Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence
5 mettant en œuvre un catalyseur régénéré.

État de la technique

Le soufre est un élément naturellement présent dans le pétrole brut et est donc présent dans
l'essence et le gazole s'il n'est pas retiré lors du raffinage. Or, le soufre dans l'essence nuit à
l'efficacité des systèmes de réduction des émissions (pots catalytiques) et contribue à la
10 pollution de l'air. Afin de lutter contre la pollution de l'environnement, l'ensemble des pays
adoptent en conséquence progressivement des spécifications sévères en soufre, les
spécifications étant par exemple 10 ppm (poids) de soufre dans les essences commerciales
en Europe, Chine, Etats-Unis et au Japon. Le problème de réduction des teneurs en soufre
se concentre essentiellement sur les essences obtenues par craquage, qu'il soit catalytique
15 (FCC Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou non catalytique
(cokéfaction, viscoréduction, vapocraquage), principaux précurseurs de soufre dans les
pools essence.

Une solution, bien connue de l'homme du métier, pour réduire la teneur en soufre consiste à
effectuer un hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) des coupes hydrocarbonées (et
20 notamment des essences de craquage catalytique) en présence d'hydrogène et d'un
catalyseur hétérogène. Cependant, ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner
une chute très importante de l'indice d'octane si le catalyseur mis en œuvre n'est pas assez
sélectif. Cette diminution de l'indice d'octane est notamment liée à l'hydrogénation des
oléfinés présentes dans ce type d'essence de manière concomitante à l'hydrodésulfuration.

25 Contrairement à d'autres procédés d'hydrotraitement, notamment ceux pour des charges de
type gazole, l'hydrodésulfuration des essences doit donc permettre de répondre à une

double contrainte antagoniste : assurer une hydrodésulfuration profonde des essences et limiter l'hydrogénation des composés insaturés présents.

La voie la plus utilisée pour répondre à la double problématique mentionnée ci-dessus consiste à employer des procédés dont l'enchaînement des étapes unitaires permet à la fois de maximiser l'hydrodésulfuration tout en limitant l'hydrogénation des oléfines. Ainsi, les procédés les plus récents, tels que le procédé Prime G+ (marque commerciale), permettent de désulfurer les essences de craquage riches en oléfines, tout en limitant l'hydrogénation des mono-oléfines et par conséquent la perte d'octane et la forte consommation d'hydrogène qui en résulte. De tels procédés sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP 1 077 247 et EP 1 174 485.

L'obtention de la sélectivité de réaction recherchée (ratio entre hydrodésulfuration et hydrogénation des oléfines) peut donc être en partie due au choix du procédé mais dans tous les cas l'utilisation d'un système catalytique intrinsèquement sélectif est très souvent un facteur clé. D'une façon générale, les catalyseurs utilisés pour ce type d'application sont des catalyseurs de type sulfure contenant un élément du groupe VIB (Cr, Mo, W) et un élément du groupe VIII (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt). Ainsi dans le brevet US 5 985 136, il est revendiqué qu'un catalyseur présentant une concentration de surface comprise entre $0,5 \cdot 10^{-4}$ et $3 \cdot 10^{-4}$ gMoO₃/m² permet d'atteindre des sélectivités élevées en hydrodésulfuration (93 % d'hydrodésulfuration (HDS) contre 33 % d'hydrogénation des oléfines (HDO)). Par ailleurs, selon les brevets US 4 140 626 et US 4 774 220, il peut être avantageux d'ajouter un dopant (alcalin, alcalino-terreux) à la phase sulfure conventionnelle (CoMoS) dans le but de limiter l'hydrogénation des oléfines. On connaît également dans l'état de la technique les documents US 8 637 423 et EP 1 892 039 qui décrivent des catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective.

Lors de son utilisation pour l'hydrotraitement d'une coupe pétrolière, un catalyseur d'hydrotraitement voit son activité diminuer en raison du dépôt de coke et/ou de composés soufrés ou contenant d'autres hétéroéléments. Au-delà d'une certaine période, son

remplacement est donc nécessaire. En particulier, la sévèrisation des spécifications en soufre des carburants induit une augmentation de la fréquence de remplacement du catalyseur, ce qui conduit à une augmentation du coût associé au catalyseur et à une augmentation de la quantité de catalyseur utilisé.

- 5 Pour lutter contre ces inconvénients, la régénération (calcination douce) des catalyseurs d'hydrodésulfuration de distillats moyens (gazole) ou de résidus usagés est un procédé économiquement et écologiquement intéressant car il permet d'utiliser à nouveau ces catalyseurs dans les unités industrielles plutôt que de les mettre en décharge ou de les recycler (récupération des métaux). Mais les catalyseurs régénérés sont généralement
- 10 moins actifs que les solides de départ. Ainsi, la demande de brevet US2011/0079542 indique qu'après régénération, un catalyseur d'hydrotraitement de distillats typique, disponible dans le commerce, peut avoir une réactivité d'environ 75% à environ 90% de l'activité du catalyseur frais correspondant.

Pour remédier à ce problème, ces catalyseurs régénérés sont généralement additivés par

15 divers agents organiques (étape dite de « réjuvenation ») dans le domaine des distillats moyens. De nombreux brevets tels que par exemple, US 7 906 447, US 8 722 558, US 7 956 000, US 7 820 579 ou encore CN102463127 proposent ainsi différentes méthodes pour procéder à la réjuvenation des catalyseurs d'hydrotraitement de distillats moyens. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration de distillats moyens, qui ont des teneurs élevées en métaux

20 comparativement aux catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective d'essences, connaissent un frittage important en cours d'usage et à la régénération. Ainsi, les traitements de réjuvenation se concentrent sur la dissolution et la redistribution des phases métalliques afin de récupérer une dispersion proche du catalyseur frais et donc une activité proche du catalyseur frais.

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective d'essences présentent des problématiques de

25 régénération différentes des catalyseurs d'hydrotraitements des gazoles, du fait notamment de la nécessité de maintenir le caractère sélectif du catalyseur vis-à-vis des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des oléfines. En effet, une augmentation de la

sélectivité est généralement plus recherchée qu'une augmentation ou le maintien de l'activité dans le domaine des essences. En ce qui concerne l'hydrodésulfuration sélective des essences, si la régénération classique est envisageable, l'homme du métier s'attend, compte-tenu de ce qui a été mis en évidence pour les catalyseurs d'hydrotraitement de
5 distillats moyens, que le catalyseur présente une activité significativement plus faible que celle du catalyseur frais et avec une sélectivité potentiellement diminuée, en raison des changements de structure de la phase active supportée sur le catalyseur lors de la régénération.

Il existe donc encore aujourd'hui un vif intérêt chez les raffineurs pour des procédés
10 d'hydrodésulfuration notamment de coupes essences qui présentent de bonnes performances catalytiques, notamment en termes d'activité catalytique en hydrodésulfuration et de sélectivité, permettant la mise en œuvre de catalyseurs issus de catalyseurs d'hydrotraitement usés.

Objets de l'invention

15 L'invention concerne donc un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur régénéré, ledit procédé étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur,
20 comprise entre 1 et 10 h⁻¹; et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur régénéré étant issu d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre, ledit catalyseur régénéré comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support d'oxyde.

25 Il a en effet été constaté que l'utilisation d'un catalyseur régénéré dans un procédé d'hydrodésulfuration sélective des essences n'entraînait qu'une perte très faible d'activité par rapport à l'utilisation du même catalyseur frais et induisait de manière surprenante une

amélioration de la sélectivité. Sans être lié à aucune théorie, il semble que les changements sur la phase active provoqués par la régénération du catalyseur et induisant une meilleure sélectivité envers la réaction d'hydrodésulfuration des sites actifs permettent de compenser la réduction du nombre de ces sites et maintiennent ainsi l'activité du catalyseur.

- 5 Selon une variante, le catalyseur régénéré a une teneur en métal du groupe VIB comprise entre 1 et 20 % poids d'oxyde dudit métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur régénéré et une teneur en métal du groupe VIII comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde dudit métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

- 10 Selon une variante, le catalyseur régénéré contient en outre du phosphore, la teneur en phosphore étant comprise entre 0,3 et 10% poids exprimé en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur régénéré et le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 0,7.

Selon une variante, le métal du groupe VIB est choisi parmi le tungstène et le molybdène et le métal du groupe VIII est choisi parmi le nickel et le cobalt dans le catalyseur régénéré.

- 15 Selon une variante, le catalyseur régénéré se caractérise par une surface spécifique comprise entre 20 et 200 m^2/g , de préférence comprise entre 30 et 180 m^2/g .

Selon une variante, le support d'oxyde du catalyseur régénéré est choisi parmi les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.

- 20 Selon une variante, le catalyseur régénéré contient du carbone résiduel à une teneur inférieure à 2% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

Selon une variante, le catalyseur régénéré contient du soufre à une teneur inférieure à 5% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

- 25 Selon une variante, le catalyseur régénéré est soumis à une étape de sulfuration avant ou pendant le procédé d'hydrodésulfuration.

Selon une variante, la coupe d'essence est une essence issue d'une unité de craquage catalytique.

Selon une variante, le catalyseur régénéré est issu d'une étape de régénération effectuée dans un flux de gaz contenant de l'oxygène réalisée à une température comprise entre
5 350°C et 550°C.

Selon une variante, l'étape de régénération est précédée d'une étape de déshuilage qui comprend la mise en contact d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre avec un courant de gaz inerte à une température comprise entre 300°C et 400°C.

10 Selon une variante, le catalyseur régénéré ne subit pas d'ajout de métaux des groupes VIB et/ou VIII, de phosphore et/ou de composé organique après l'étape de régénération.

Selon une variante, le procédé est effectué dans un lit catalytique d'un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs lits catalytiques, au moins un autre lit catalytique en amont ou en aval du lit catalytique contenant le catalyseur régénéré dans le sens de la circulation de la
15 charge contient au moins en partie un catalyseur frais et/ou un catalyseur réjuvéné.

Selon une autre variante, le procédé est effectué en au moins deux réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, au moins un des réacteurs contient un catalyseur régénéré alors qu'un autre réacteur contient un catalyseur frais ou un catalyseur réjuvéné, ou un mélange d'un catalyseur régénéré et d'un catalyseur frais et/ou réjuvéné, et ceci dans
20 n'importe quel ordre, avec ou sans élimination d'au moins une partie de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur.

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond
25 aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

Description de l'invention

L'invention concerne donc un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur régénéré, ledit procédé étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹; et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur régénéré étant issu d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre, ledit catalyseur régénéré comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support d'oxyde.

Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention permet de transformer les composés organo-soufrés d'une coupe essence en sulfure d'hydrogène (H₂S) tout en limitant autant que possible l'hydrogénation des oléfines présentes dans ladite coupe.

15 Charge à traiter

Le procédé selon l'invention permet de traiter tout type de coupe essence oléfinique contenant du soufre, telle que par exemple une coupe issue d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou de craquage catalytique (FCC, Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Cette essence peut éventuellement être composée d'une fraction significative d'essence provenant d'autres procédés de production telle que la distillation atmosphérique (essence issue d'une distillation directe (ou essence straight run selon la terminologie anglo-saxonne) ou de procédés de conversion (essence de cokéfaction ou de vapocraquage). La dite charge est de préférence constituée d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique.

La charge est une coupe essence oléfinique contenant du soufre dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement depuis les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à 260°C, de préférence depuis les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à 220°C, de manière plus
5 préférée les points d'ébullitions des hydrocarbures à 5 atomes de carbone jusqu'à 220°C. Le procédé selon l'invention peut aussi traiter des charges ayant des points finaux inférieurs à ceux mentionnés précédemment, tel que par exemple une coupe C5-180°C.

La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée par le FCC, de la présence ou non d'un
10 prétraitement de la charge du FCC, ainsi que du point final de la coupe. Généralement, les teneurs en soufre de l'intégralité d'une coupe essence, notamment celles provenant du FCC, sont supérieures à 100 ppm en poids et la plupart du temps supérieures à 500 ppm en poids. Pour des essences ayant des points finaux supérieurs à 200°C, les teneurs en soufre sont souvent supérieures à 1000 ppm en poids, elles peuvent même dans certains cas atteindre
15 des valeurs de l'ordre de 4000 à 5000 ppm en poids.

Par ailleurs les essences issues d'unités de craquage catalytique (FCC) contiennent, en moyenne, entre 0,5% et 5% poids de dioléfines, entre 20% et 50% poids d'oléfines, entre 10 ppm et 0,5% poids de soufre dont généralement moins de 300 ppm de mercaptans. Les mercaptans se concentrent généralement dans les fractions légères de l'essence et plus
20 précisément dans la fraction dont la température d'ébullition est inférieure à 120°C.

Il est à noter que les composés soufrés présents dans l'essence peuvent également comprendre des composés soufrés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes, les alkylthiophènes ou des benzothiophènes. Ces composés hétérocycliques, contrairement aux mercaptans, ne peuvent pas être éliminés par les procédés extractifs. Ces composés
25 soufrés sont par conséquent éliminés par un hydrotraitement, qui conduit à leur transformation en hydrocarbures et en H₂S.

De préférence, l'essence traitée par le procédé selon l'invention est une essence lourde (ou HCN pour Heavy Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) issue d'une étape de distillation visant à séparer une coupe large de l'essence issue d'un procédé de craquage (ou FRCN pour Full Range Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) en une essence légère (LCN pour Light Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) et une essence lourde HCN. Le point de coupe de l'essence légère et de l'essence lourde est déterminé afin de limiter la teneur en soufre de l'essence légère et de permettre son utilisation dans le pool essence de préférence sans post traitement supplémentaire. De façon avantageuse, la coupe large FRCN est soumise à une étape d'hydrogénation sélective décrite ci-après avant l'étape de distillation.

Catalyseur régénéré

Le catalyseur régénéré mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est issu d'un catalyseur au moins partiellement usé, lui-même issu d'un catalyseur frais, qui a été utilisé dans un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans les conditions telles que décrites ci-dessous pendant une certaine période de temps et présente une activité sensiblement inférieure au catalyseur frais ce qui nécessite son remplacement.

Le catalyseur frais comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde et optionnellement du phosphore. Le catalyseur frais peut également comprendre en outre au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre avant sulfuration.

Selon une autre variante, le catalyseur frais ne comprend pas de phosphore.

La préparation du catalyseur frais est connue et comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux du groupe VIII et du groupe VIB et éventuellement du phosphore et/ou du composé organique sur le support d'oxyde, suivie d'un séchage, puis d'une calcination optionnelle permettant d'obtenir la phase active sous leurs formes oxydes. Avant son utilisation dans un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique

contenant du soufre, le catalyseur frais est généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active telle que décrite ci-dessous.

Selon une variante de l'invention, le catalyseur frais n'a pas subi de calcination lors de sa préparation, c'est-à-dire que le précurseur catalytique imprégné n'a pas été soumis à une
5 étape de traitement thermique à une température supérieure à 200°C sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non.

Selon une autre variante de l'invention, préférée, le catalyseur frais a subi une étape de calcination lors de sa préparation, c'est-à-dire que le précurseur catalytique imprégné a été
10 soumis à une étape de traitement thermique à une température comprise entre 200 et 1000°C et de préférence entre 350 et 750°C, pendant une durée typiquement comprise entre 15 minutes et 10 heures, sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non. En effet, il a été remarqué qu'un catalyseur régénéré issu d'un catalyseur frais ayant
15 subi une étape de calcination lors de sa préparation montre une baisse d'activité moins prononcée qu'un catalyseur régénéré issu d'un catalyseur frais n'ayant pas subi d'étape de calcination lors de sa préparation.

Au cours du procédé d'hydrodésulfuration de la coupe essence oléfinique contenant du soufre, du coke et du soufre ainsi que d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, l'arsenic et du chlore se forment et/ou se déposent sur le catalyseur et transforment le catalyseur frais en un catalyseur au moins partiellement usé.

20 On entend par un catalyseur au moins partiellement usé un catalyseur qui sort d'un procédé d'hydrodésulfuration de la coupe essence oléfinique contenant du soufre effectué dans les conditions telles que décrites ci-dessous et qui n'a pas subi de traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure à 200°C. Il peut avoir subi un déshuilage.

25 On notera que le terme "coke" ou « carbone » dans la présente demande désigne une substance à base d'hydrocarbures déposée sur la surface du catalyseur lors de son utilisation, fortement cyclisée et condensée et ayant une apparence similaire au graphite.

Le catalyseur au moins partiellement utilisé contient notamment du carbone à une teneur généralement supérieure ou égale à 2 % poids, de préférence comprise entre 2 et 10 % poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 2,2 et 6 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement utilisé.

- 5 Le procédé de régénération du catalyseur au moins partiellement utilisé utilisé pour générer le catalyseur régénéré mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend une étape d'élimination du coke et du soufre (étape de régénération), généralement précédée d'une étape de déshuilage.

10 Même si cela est possible, la régénération n'est de préférence pas réalisée en conservant le catalyseur chargé dans le réacteur d'hydrodésulfuration (régénération in-situ). De préférence, le catalyseur au moins partiellement utilisé est donc extrait du réacteur et envoyé dans une installation de régénération afin d'effectuer la régénération dans ladite installation (régénération ex-situ).

15 L'étape de déshuilage comprend généralement la mise en contact du catalyseur au moins partiellement utilisé avec un courant de gaz inerte (c'est-à-dire essentiellement exempt d'oxygène), par exemple dans une atmosphère d'azote ou analogue, à une température comprise entre 300°C et 400°C, de préférence comprise entre 300°C et 350°C. Le débit de gaz inerte en termes de débit par unité de volume du catalyseur est de 5 à 150 NL.L⁻¹.h⁻¹ pendant 3 à 7 heures.

- 20 En variante, l'étape de déshuilage peut être réalisée par des hydrocarbures légers, par traitement à la vapeur ou tout autre procédé analogue.

L'étape de régénération est généralement effectuée dans un flux de gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air. La teneur en eau est généralement comprise entre 0 et 50% poids. Le débit de gaz en termes de débit par unité de volume du catalyseur utilisé est de 25 préférence de 20 à 2000 NL.L⁻¹.h⁻¹, plus préférablement de 30 à 1000 NL.L⁻¹.h⁻¹, et de manière particulièrement préférée de 40 à 500 NL.L⁻¹.h⁻¹. La durée de la régénération est de préférence de 2 heures ou plus, plus préférablement de 2,5 heures ou plus, et de manière

particulièrement préférée de 3 heures ou plus. La régénération du catalyseur au moins partiellement usé est généralement réalisée à une température comprise entre 350°C et 550°C, de préférence comprise entre 360°C et 500°C.

5 Le catalyseur régénéré obtenu dans l'étape de régénération contient du carbone résiduel à une teneur de préférence inférieure à 2 % pds, de préférence comprise entre 0,1% et 1,9% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, préférentiellement comprise entre 0,1% et 1,5% poids et de manière particulièrement préférée entre 0,1% et 1,0% poids. Le catalyseur régénéré peut aussi ne pas contenir de carbone résiduel.

10 On notera que le terme "carbone résiduel" dans la présente demande signifie du carbone (coke) restant dans le catalyseur régénéré après régénération du catalyseur au moins partiellement usé. Cette teneur en carbone résiduel dans le catalyseur régénéré est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.

15 Le catalyseur régénéré obtenu dans l'étape de régénération contient du soufre résiduel (avant la sulfuration optionnelle) à une teneur inférieure à 5% poids, de préférence comprise entre 0,1% et 4,9% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, préférentiellement comprise entre 0,1% et 2,0% poids et de manière particulièrement préférée entre 0,2% et 0,8% poids. Le catalyseur régénéré peut aussi ne pas contenir de soufre résiduel. Cette teneur en soufre résiduel dans le catalyseur régénéré est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.

20 Le catalyseur régénéré du procédé selon l'invention est généralement composé du support d'oxyde, de la phase active formée d'au moins un métal du groupe VIB et d'au moins un métal du groupe VIII et optionnellement du phosphore du catalyseur frais.

25 Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et en phosphore dans le catalyseur frais, au moins partiellement usé ou régénéré sont exprimées en oxydes après correction de la perte au feu de l'échantillon de catalyseur à 550°C pendant deux heures en four à moufle. La perte au feu est due à la perte d'humidité, de carbone, de soufre et/ou d'autres contaminants. Elle est déterminée selon l'ASTM D7348.

Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur régénéré sont sensiblement identiques aux teneurs du catalyseur au moins partiellement utilisé dont il est issu.

5 Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur au moins partiellement utilisé sont sensiblement identiques aux teneurs du catalyseur frais dont il est issu.

Le catalyseur régénéré utilisé dans le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention est notamment non-additivé, c'est-à-dire qu'il ne contient pas de composé organique introduit après sa régénération. De plus, aucun ajout de métaux des groupes VIB et/ou VIII ou de
10 phosphore n'est effectué après l'étape de régénération.

Le métal du groupe VIB présent dans la phase active du catalyseur régénéré est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène. Le métal du groupe VIII présent dans la phase active du catalyseur régénéré est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments. La phase active du catalyseur régénéré
15 est choisie de préférence dans le groupe formé par la combinaison des éléments nickel-molybdène, cobalt-molybdène et nickel-cobalt-molybdène, et de manière très préférée la phase active est constituée de cobalt et de molybdène.

La teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur régénéré, de préférence comprise entre
20 0,6 et 8% poids, de préférence comprise entre 2 et 7%, de manière très préférée comprise entre 2 et 6% poids et de manière encore plus préférée comprise entre 2,5 et 6% poids.

La teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 1 et 20% poids d'oxyde du métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur régénéré, de préférence comprise entre 2 et 18% poids, de manière très préférée comprise entre 3 et 10 % poids d'oxyde.

25 Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur régénéré est généralement compris entre 0,15 et 1,15, de préférence compris entre 0,19 et 0,8.

En outre, le catalyseur régénéré présente une densité en métal du groupe VIB, exprimée en nombre d'atomes dudit métal par unité de surface du catalyseur, qui est comprise entre 0,5 et 30 atomes de métal du groupe VIB par nm² de catalyseur, de manière préférée comprise entre 2 et 25, de manière encore plus préférée comprise entre 3 et 15. La densité en métal du groupe VIB, exprimée en nombre d'atomes de métal du groupe VIB par unité de surface du catalyseur (nombre d'atomes de métal du groupe VIB par nm² de catalyseur) est calculée par exemple à partir de la relation suivante :

$$d(\text{métal du groupe VIB}) = \frac{(X \times N_A)}{(100 \times 10^{18} \times S \times M_M)}$$

avec :

- 10
- X = % poids de métal du groupe VIB;
 - N_A = Nombre d'Avogadro égal à 6,022.10²³;
 - S = Surface spécifique du catalyseur (m²/g), mesurée selon la norme ASTM D3663 ;
 - M_M = Masse molaire du métal du groupe VIB (par exemple 95,94 g/mol pour le molybdène).
- 15 A titre d'exemple, si le catalyseur contient 20% poids d'oxyde de molybdène MoO₃ (soit 13,33% poids de Mo) et a une surface spécifique de 100 m²/g, la densité d(Mo) est égale à :

$$d(\text{Mo}) = \frac{(13,33 \times N_A)}{(100 \times 10^{18} \times 100 \times 96)} = 8,4 \text{ atomes de Mo/nm}^2 \text{ de catalyseur}$$

Optionnellement, le catalyseur régénéré du procédé selon l'invention peut présenter en outre une teneur en phosphore généralement comprise entre 0,3 et 10% poids de P₂O₅ par rapport au poids total de catalyseur, de préférence comprise entre 0,5 et 5% poids, de manière très préférée comprise entre 1 et 3% poids. Par ailleurs, le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,1 et 0,7, de préférence compris entre 0,2 et 0,6, lorsque le phosphore est présent.

20

Optionnellement, le catalyseur régénéré du procédé selon l'invention peut présenter en plus du coke et du soufre en outre une faible teneur en contaminants issus de la charge traitée par le catalyseur frais dont il est originaire tels que le silicium, l'arsenic ou le chlore.

De préférence, la teneur en silicium (outre celui éventuellement présent sur le catalyseur frais) est inférieure à 2% poids et de manière très préférée inférieure à 1% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

De préférence, la teneur en arsenic est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

De préférence, la teneur en chlore est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

De manière très préférée, le catalyseur régénéré n'est pas contaminé, c'est-à-dire contient une teneur inférieure à 100 ppm poids de silicium (outre celui éventuellement présent sur le catalyseur frais), inférieure à 50 ppm poids d'arsenic, et inférieure à 50 ppm poids de chlore par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

De manière préférée, le catalyseur régénéré du procédé selon l'invention, sous forme oxyde, se caractérise par une surface spécifique comprise entre 5 et 400 m²/g, de préférence comprise entre 10 et 250 m²/g, de préférence comprise entre 20 et 200 m²/g, de manière très préférée comprise entre 30 et 180 m²/g. La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, telle que décrite dans l'ouvrage *Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999*, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

Le volume poreux du catalyseur régénéré est généralement compris entre 0,4 cm³/g et 1,3 cm³/g, de préférence compris entre 0,6 cm³/g et 1,1 cm³/g. Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284 avec un angle de mouillage de 140°, telle que décrite dans le même ouvrage.

La densité de remplissage tassée (DRT) du catalyseur régénéré est généralement comprise entre 0,4 et 0,7 g/mL, de préférence comprise entre 0,45 et 0,69 g/mL. La mesure de DRT consiste à introduire le catalyseur dans une éprouvette dont on a préalablement déterminé le volume puis, par vibration, à le tasser jusqu'à obtenir un volume constant. La masse volumique apparente du produit tassé est calculée en comparant la masse introduite et le volume occupé après tassement.

Ce catalyseur peut se trouver sous forme d'extrudés de petit diamètre, cylindriques ou multilobés (trilobes, quadrilobes,...), ou de sphères.

Le support d'oxyde du catalyseur régénéré est habituellement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par : les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. Il est de préférence choisi dans le groupe constitué par la silice, la famille des alumines de transition et les silices alumine, de manière très préférée, le support d'oxyde est essentiellement constitué par au moins une alumine de transition, c'est-à-dire qu'il comprend au moins 51 % poids, de préférence au moins 60 % poids de manière très préférée au moins 80 % poids, voire au moins 90 % poids d'alumine de transition. Il est de préférence constitué uniquement d'une alumine de transition. De manière préférée, le support d'oxyde du catalyseur régénéré du procédé selon l'invention est une alumine de transition « haute température », c'est-à-dire qui contient des alumines de phase thêta, delta, kappa ou alpha, seules ou en mélange et une quantité inférieure à 20% d'alumine de phase gamma, chi ou éta.

Procédé d'hydrodésulfuration

Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention consiste à mettre en contact la coupe essence oléfinique contenant du soufre avec le catalyseur régénéré et de l'hydrogène dans les conditions suivantes:

- une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence comprise entre 230 et 330°C

- à une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence comprise entre 1,5 et 2,5 MPa
- une vitesse volumique horaire (VVH), définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence comprise
5 entre 2 et 6 h⁻¹
- un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, de préférence compris entre 150 et 400 NL/L.

Le procédé d'hydrodésulfuration peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant. Si le procédé est mis en œuvre au moyen d'au moins
10 deux réacteurs en série, il est possible de prévoir un dispositif d'élimination de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration.

Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention est effectué en présence d'un catalyseur régénéré. Il peut également être effectué en présence d'un mélange d'un catalyseur
15 régénéré et d'un catalyseur frais ou d'un catalyseur réjuvéné.

Lorsque un catalyseur frais ou réjuvéné est présent, il comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore et/ou un composé organique tel que décrits ci-dessus.

La phase active et le support du catalyseur frais ou réjuvéné peuvent être identiques ou non
20 à la phase active et au support du catalyseur régénéré.

La phase active et le support du catalyseur frais peuvent être identiques ou non à la phase active et au support du catalyseur réjuvéné.

Lorsque le procédé d'hydrodésulfuration est effectué en présence d'un catalyseur régénéré et d'un catalyseur frais ou réjuvéné, il peut être réalisé dans un réacteur du type lit fixe
25 contenant plusieurs lits catalytiques.

Dans ce cas, et selon une première variante, un lit catalytique contenant le catalyseur frais ou réjuvéné peut précéder un lit catalytique contenant le catalyseur régénéré dans le sens de la circulation de la charge.

5 Dans ce cas, et selon une deuxième variante, préférée, un lit catalytique contenant le catalyseur régénéré peut précéder un lit catalytique contenant le catalyseur frais ou réjuvéné dans le sens de la circulation de la charge.

Dans ce cas, et selon une troisième variante, un lit catalytique peut contenir un mélange d'un catalyseur régénéré et d'un catalyseur frais et/ou d'un catalyseur réjuvéné.

10 Dans ces cas, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessus. Elles sont généralement identiques dans les différents lits catalytiques à l'exception de la température qui augmente généralement dans un lit catalytique suite à l'exothermie des réactions d'hydrodésulfuration.

15 Lorsque le procédé d'hydrodésulfuration est effectué en présence d'un catalyseur régénéré et d'un catalyseur frais ou réjuvéné en plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, un réacteur peut comprendre un catalyseur régénéré alors qu'un autre réacteur peut comprendre un catalyseur frais ou réjuvéné, ou un mélange d'un catalyseur régénéré et d'un catalyseur frais et/ou réjuvéné, et ceci dans n'importe quel ordre. On peut prévoir un dispositif d'élimination de l' H_2S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur.

20 Hydrogénation sélective (étape optionnelle)

Selon une variante, la coupe d'essence est soumise à une étape d'hydrogénation sélective avant le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention.

25 De préférence, l'essence traitée par le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention est une essence lourde issue d'une étape de distillation visant à séparer une coupe large de l'essence issue d'un procédé de craquage (ou FRCN pour Full Range Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) en une essence légère et une essence lourde.

De façon avantageuse, la coupe large FRCN est soumise à une étape d'hydrogénation sélective décrite ci-après avant l'étape de distillation.

Ladite coupe FRCN est préalablement traitée en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation sélective de manière à hydrogéner au moins partiellement les dioléfines et
5 réaliser une réaction d'alourdissement d'une partie des composés mercaptans (RSH) présents dans la charge en thioéthers, par réaction avec des oléfines.

A cette fin, la coupe large FRCN est envoyée dans un réacteur catalytique d'hydrogénation sélective contenant au moins un lit fixe ou mobile de catalyseur d'hydrogénation sélective des dioléfines et d'alourdissement des mercaptans. La réaction d'hydrogénation sélective
10 des dioléfines et d'alourdissement des mercaptans s'effectue préférentiellement sur un catalyseur sulfuré comprenant au moins un métal du groupe VIII et éventuellement au moins un métal du groupe VIB et un support d'oxyde. Le métal du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et en particulier le nickel. Le métal du groupe VIB, lorsqu'il est présent, est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de
15 manière très préférée le molybdène.

Le support d'oxyde du catalyseur est de préférence choisi parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, ou un mélange de ces oxydes. On utilise, de manière préférée, de l'alumine et de manière encore plus préférée, de l'alumine de haute pureté. Selon un mode de réalisation préféré le catalyseur d'hydrogénation sélective contient du
20 nickel à une teneur en poids d'oxyde de nickel (sous forme NiO) comprise entre 1 et 12%, et du molybdène à une teneur en poids d'oxyde de molybdène (sous forme MoO₃) comprise entre 6% et 18% par rapport au poids total du catalyseur et un rapport molaire nickel/molybdène compris entre 0,3 et 2,5, les métaux étant déposés sur un support constitué d'alumine et dont le taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur étant
25 supérieur à 5 0%.

Lors de l'étape optionnelle d'hydrogénation sélective, l'essence est mise en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 50°C et 250°C, et de préférence entre 80°C et

220°C, et de manière encore plus préférée entre 90°C et 200°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 0,5 h⁻¹ et 20 h⁻¹, l'unité de la vitesse spatiale liquide étant le litre de charge par litre de catalyseur et par heure (L/L.h). La pression est comprise entre 0,4 MPa et 5 MPa, de préférence entre 0,6 et 4 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 et 2 MPa. L'étape optionnelle d'hydrogénation sélective est typiquement réalisée avec un rapport H₂/charge essence compris entre 2 et 100 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge, de manière préférée entre 3 et 30 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge.

Sulfuration (étape optionnelle)

Avant la mise en contact avec la charge à traiter, le catalyseur régénéré du procédé selon l'invention subit généralement une étape de sulfuration. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d'H₂S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS₂ et le Co₉S₈. La sulfuration est réalisée en injectant sur le catalyseur un flux contenant de l'H₂S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H₂S en présence du catalyseur et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthylsulfure (DMDS) sont des précurseurs d'H₂S couramment utilisés pour sulfurer les catalyseurs. Le soufre peut aussi provenir de la charge. La température est ajustée afin que l'H₂S réagisse avec les oxydes métalliques pour former des sulfures métalliques. Cette sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ (en dedans ou dehors du réacteur) du réacteur du procédé selon l'invention à des températures comprises entre 200 et 600°C, et plus préférentiellement entre 300°C et 500°C.

Exemples

Exemple 1 – Préparation d'un catalyseur calciné A frais (comparatif)

Le support du catalyseur A est une alumine de transition de surface spécifique 140 m²/g et de volume poreux 1,0 cm³/g. Le catalyseur A est préparé par imprégnation à sec du support par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse de support. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, cobalt et phosphore sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le support, le catalyseur est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 90°C pendant 12 heures puis calciné sous air à 450°C pendant 2 heures.

Le catalyseur A obtenu après calcination a une teneur de 15,5% poids en molybdène (équivalent MoO₃) et 3,4% poids de cobalt (équivalent CoO). Ce catalyseur présente un rapport atomique Co/Mo de 0,42.

Exemple 2 – Préparation d'un catalyseur régénéré B (selon l'invention)

Le catalyseur A est utilisé pour désulfurer une essence de craquage catalytique (FCC) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1. La réaction est effectuée à 270°C pendant 900 heures en réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes : P=2 MPa, VVH=4 h⁻¹, H₂/HC=300 litres/litres de charge hydrocarbonée. Le catalyseur est préalablement traité à 350°C par une charge contenant 4 % poids de soufre sous forme de DMDS (diméthylsulfure) pour assurer la sulfuration des phases oxydes. La réaction se déroule en courant ascendant dans un réacteur pilote isotherme.

Tableau 1 : Caractéristiques de la coupe essence de FCC utilisée pour le vieillissement du catalyseur A.

S ppm	392
Aromatiques %poids	41,3
Paraffines % poids	27,2
Naphténiques % poids	11,0
Oléfines %poids	20,5
T5 °C	62
T95 °C	225

Le catalyseur A usé est prélevé dans le réacteur à l'issu de l'hydrodésulfuration d'une essence de craquage catalytique (FCC) décrite ci-dessus. Le catalyseur A usé est ensuite lavé au toluène en Soxhlet pendant 7 heures à 250°C (désuilage).

La régénération du catalyseur A usé/lavé est ensuite réalisée en four tubulaire sous air sec à 450°C pendant 2 heures et on obtient le catalyseur B. La teneur résiduelle en carbone du catalyseur B est nulle. La teneur résiduelle en soufre est de 0,6 % poids par rapport au poids du catalyseur régénéré.

10 Exemple 3 – Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs A et B

Une charge modèle représentative d'une essence de craquage catalytique (FCC) contenant 10% poids de 2,3-diméthylbut-2-ène et 0,33% poids de 3-méthylthiophène (soit 1000 ppm pds de soufre dans la charge) est utilisée pour l'évaluation des performances catalytiques des différents catalyseurs. Le solvant utilisé est l'heptane.

15 La réaction d'hydrodésulfuration (HDS) est opérée dans un réacteur à lit fixe traversé sous une pression totale de 1,5 MPa, à 210°C, à VVH = 6 h⁻¹ (VVH = débit volumique de charge/volume de catalyseur), et un rapport volumique H₂/charge de 300 NL/L, en présence de 4 mL de catalyseur. Au préalable à la réaction d'HDS, le catalyseur est sulfuré in-situ à 350°C pendant 2 heures sous un flux d'hydrogène contenant 15% mol d'H₂S à pression
20 atmosphérique.

Chacun des catalyseurs est placé successivement dans ledit réacteur. Des échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps et sont analysés par chromatographie en phase gazeuse de façon à observer la disparition des réactifs et la formation des produits.

Les performances catalytiques des catalyseurs sont évaluées en termes d'activité catalytique et de la sélectivité. L'activité en hydrodésulfuration (HDS) est exprimée à partir de la constante de vitesse pour la réaction d'HDS du 3-méthylthiophène (kHDS), normalisée par le volume de catalyseur introduit et en supposant une cinétique d'ordre 1 par rapport au composé soufré. L'activité en hydrogénation des oléfines (HydO) est exprimée à partir de la constante de vitesse de la réaction d'hydrogénation du 2,3-diméthylbut-2-ène, normalisée par le volume de catalyseur introduit et en supposant une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'oléfine.

La sélectivité du catalyseur est exprimée par le rapport normalisé des constantes de vitesse kHDS/kHydO. Le rapport kHDS/kHydO sera d'autant plus élevé que le catalyseur sera plus sélectif. Les valeurs obtenues sont normalisées en prenant le catalyseur A comme référence (activité HDS relative et sélectivité relative égale à 100). Les performances sont donc l'activité HDS relative et la sélectivité relative (tableau 2).

Tableau 2

Catalyseurs	Activité HDS relative	Sélectivité relative
A (comparatif)	100	100
B (selon l'invention)	95	114

Le catalyseur régénéré B présente une activité similaire au catalyseur A frais et une sélectivité améliorée en hydrodésulfuration par rapport à l'hydrogénation des oléfines par rapport aux catalyseurs comparatif A (calciné frais).

Cette amélioration de sélectivité des catalyseurs est particulièrement intéressante dans le cas d'une mise en œuvre dans un procédé d'hydrodésulfuration d'essence contenant des oléfines pour lequel on cherche à limiter autant que possible la perte d'octane due à l'hydrogénation des oléfines.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur régénéré, ledit procédé étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C,
5 une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur régénéré étant issu d'un catalyseur au moins partiellement
10 utilisé issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre, ledit catalyseur régénéré comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support d'oxyde.
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le catalyseur régénéré a une teneur en métal du groupe VIB comprise entre 1 et 20 % poids d'oxyde dudit métal du
15 groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur régénéré et une teneur en métal du groupe VIII comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde dudit métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur régénéré.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur régénéré contient en outre du phosphore, la teneur en phosphore étant comprise entre 0,3 et 10%
20 poids exprimé en P₂O₅ par rapport au poids total du catalyseur régénéré et le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 0,7.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel dans le catalyseur régénéré, le métal du groupe VIB est choisi parmi le tungstène et le molybdène et le
métal du groupe VIII est choisi parmi le nickel et le cobalt.
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur régénéré se caractérise par une surface spécifique comprise entre 20 et 200 m²/g, de préférence comprise entre 30 et 180 m²/g.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support d'oxyde du catalyseur régénéré est choisi parmi les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur régénéré contient du carbone résiduel à une teneur inférieure à 2% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur régénéré
10 contient du soufre à une teneur inférieure à 5% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur régénéré est soumis à une étape de sulfuration avant ou pendant le procédé d'hydrodésulfuration.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la coupe d'essence est une essence issue d'une unité de craquage catalytique.
- 15 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur régénéré est issu d'une étape de régénération effectuée dans un flux de gaz contenant de l'oxygène réalisée à une température comprise entre 350°C et 550°C.
12. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'étape de régénération est précédée d'une étape de déshuilage qui comprend la mise en contact d'un catalyseur au
20 moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre avec un courant de gaz inerte à une température comprise entre 300°C et 400°C.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur régénéré ne subit pas d'ajout de métaux des groupes VIB et/ou VIII, de phosphore et/ou de
25 composé organique après l'étape de régénération.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, lequel est effectué dans un lit catalytique d'un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs lits catalytiques, au moins un autre lit catalytique en amont ou en aval du lit catalytique contenant le catalyseur régénéré dans le sens de la circulation de la charge contient au moins en partie un catalyseur frais et/ou un catalyseur réjuvéné.
- 5
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, lequel est effectué en au moins deux réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, au moins un des réacteurs contient un catalyseur régénéré alors qu'un autre réacteur contient un catalyseur frais ou un catalyseur réjuvéné, ou un mélange d'un catalyseur régénéré et d'un catalyseur frais et/ou réjuvéné, et ceci dans n'importe quel ordre, avec ou sans élimination d'au moins une partie de l' H_2S de l'effluent issu du premier réacteur avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur.
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/084438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C10G 45/08</i> (2006.01)i; <i>C10G 65/04</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007084471 A1 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; TIMMLER SVEN JOHAN [NL]; WU JASON [US]) 26 July 2007 (2007-07-26) paragraphs [0001], [0002], [0021], [0034], [0044], [0045], [0048], [0049], [0053]; claims 3-6,13,15,18,19	1-15
X	WO 2017167522 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 05 October 2017 (2017-10-05) page 1, line 27 - page 2, line 5; claims 1,3,4,6,7 page 8, line 5 - line 6 page 8, line 19 - line 23 page 14, line 3 - line 18 page 24, line 14 - page 25, line 7 page 26, line 3 - line 12 page 30, line 8 - line 12 page 30, line 22 - line 27	1-15
X	EP 3315195 A1 (REPSOL SA [ES]) 02 May 2018 (2018-05-02) paragraphs [0026], [0039], [0040], [0059], [0063], [0069], [0070]; claims 1-4,10	1-15
X	US 2005159295 A1 (GINESTRA JOSIANE M [US] ET AL) 21 July 2005 (2005-07-21) paragraphs [0012], [0014], [0016] - [0018], [0022] - [0024], [0073]; claims 1,4,12	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 January 2020		Date of mailing of the international search report 24 January 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Deurinck, Patricia Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/084438

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005035691 A1 (ALBEMARLE NETHERLANDS BV [NL]; NIPPON KETJEN CO LTD [JP] ET AL.) 21 April 2005 (2005-04-21) page 5, line 21 - line 32; claims 1,4,12-15,19 page 6, line 1 - line 18 page 15, line 1 - line 8 page 16, line 20 - line 22 page 17, line 1 - line 22 page 19, line 11 - line 13	1-15
X	EP 3338887 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 27 June 2018 (2018-06-27) paragraphs [0043], [0045], [0051], [0052]; claims 1,4,5,10,15	1-15
X	US 2002010086 A1 (PLANTENGA FRANS LODEWIJK [NL] ET AL.) 24 January 2002 (2002-01-24) paragraphs [0038], [0041], [0071], [0082]; claims 1,6-14,16,20-26,40,42	1-15
X	WO 2016173760 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 03 November 2016 (2016-11-03) page 11, line 4 - line 8; claims 1,2,4,6-8,10,11,18 page 35, line 8 - line 27 page 31, line 21 - line 29	1-15
X	WO 2009126278 A2 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; MCCARTHY STEPHEN J [US] ET AL.) 15 October 2009 (2009-10-15) paragraphs [0011], [0012], [0014], [0017], [0020], [0042], [0044], [0057]; claims 1,5,11	1-15
X	WO 9641848 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO [JP]; URAGAMI YUJI [JP] ET AL.) 27 December 1996 (1996-12-27) page 6, line 11 - line 32; claims 1,2,3,6,8,10 page 7, line 11 - line 13 page 9, line 6 - line 9 page 14, line 13 - line 21	1-15
X	FR 2994864 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ET AL.) 07 March 2014 (2014-03-07) page 1, line 1 - line 4; claims 1,9,11,12 page 5, line 27 - line 30 page 7, line 16 - line 24	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/084438

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2007084471	A1	26 July 2007	AU	2007207629	A1	26 July 2007
				CA	2637345	A1	26 July 2007
				DK	1996677	T3	03 August 2015
				EP	1996677	A1	03 December 2008
				EP	2915867	A1	09 September 2015
				EP	2915868	A1	09 September 2015
				EP	2918661	A1	16 September 2015
				ES	2616331	T3	12 June 2017
				ES	2619363	T3	26 June 2017
				ES	2645867	T3	11 December 2017
				HU	E027017	T2	29 August 2016
				JP	5674276	B2	25 February 2015
				JP	5922596	B2	24 May 2016
				JP	2009523597	A	25 June 2009
				JP	2013121591	A	20 June 2013
				KR	20080114686	A	31 December 2008
				PL	1996677	T3	30 October 2015
				US	2010133148	A1	03 June 2010
				WO	2007084471	A1	26 July 2007
				WO	2017167522	A1	05 October 2017
EP	3436190	A1	06 February 2019				
FR	3049475	A1	06 October 2017				
JP	2019515781	A	13 June 2019				
US	2019105648	A1	11 April 2019				
WO	2017167522	A1	05 October 2017				
EP	3315195	A1	02 May 2018	NONE			
US	2005159295	A1	21 July 2005	BR	PI0506968	A	03 July 2007
				CA	2553855	A1	04 August 2005
				CN	1921943	A	28 February 2007
				DK	1737571	T3	03 October 2016
				EP	1737571	A1	03 January 2007
				ES	2591240	T3	25 November 2016
				JP	5057785	B2	24 October 2012
				JP	2007518560	A	12 July 2007
				KR	20060129390	A	15 December 2006
				RU	2372991	C2	20 November 2009
				US	2005159295	A1	21 July 2005
				US	2010326889	A1	30 December 2010
				WO	2005070542	A1	04 August 2005
				ZA	200605572	B	28 November 2007
				WO	2005035691	A1	21 April 2005
BR	PI0414865	A	28 November 2006				
CA	2540286	A1	21 April 2005				
CN	1890351	A	03 January 2007				
EP	1680486	A1	19 July 2006				
JP	4906507	B2	28 March 2012				
JP	5631836	B2	26 November 2014				
JP	2007507334	A	29 March 2007				
JP	2012045545	A	08 March 2012				
KR	20060100408	A	20 September 2006				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/084438

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
				MY 141027 A	25 February 2010
				RU 2351634 C2	10 April 2009
				TW I329033 B	21 August 2010
				US 2007275845 A1	29 November 2007
				US 2011094939 A1	28 April 2011
				WO 2005035691 A1	21 April 2005
EP	3338887	A1	27 June 2018	CN 108219833 A	29 June 2018
				EP 3338887 A1	27 June 2018
				FR 3061038 A1	29 June 2018
US	2002010086	A1	24 January 2002	US 2002010086 A1	24 January 2002
				US 2003178344 A1	25 September 2003
WO	2016173760	A1	03 November 2016	CN 107530695 A	02 January 2018
				DK 3288679 T3	12 August 2019
				EP 3288679 A1	07 March 2018
				FR 3035600 A1	04 November 2016
				JP 2018520841 A	02 August 2018
				RU 2017134404 A	03 April 2019
				TW 201701951 A	16 January 2017
				US 2018133706 A1	17 May 2018
				WO 2016173760 A1	03 November 2016
				ZA 201706247 B	29 May 2019
WO	2009126278	A2	15 October 2009	AU 2009234361 A1	15 October 2009
				CA 2720751 A1	15 October 2009
				CN 102056664 A	11 May 2011
				EP 2268399 A2	05 January 2011
				JP 2011516259 A	26 May 2011
				US 2009258779 A1	15 October 2009
				WO 2009126278 A2	15 October 2009
WO	9641848	A1	27 December 1996	AU 707614 B2	15 July 1999
				CA 2224087 A1	27 December 1996
				CN 1187215 A	08 July 1998
				DE 69635350 D1	01 December 2005
				DE 69635350 T2	06 July 2006
				DK 0870003 T3	27 February 2006
				EP 0870003 A1	14 October 1998
				EP 1418002 A2	12 May 2004
				ES 2250992 T3	16 April 2006
				JP 3802106 B2	26 July 2006
				JP H08332385 A	17 December 1996
				KR 19990022263 A	25 March 1999
				TW 333469 B	11 June 1998
				US 6280610 B1	28 August 2001
				WO 9641848 A1	27 December 1996
				ZA 9604934 B	08 January 1997
FR	2994864	A1	07 March 2014	FR 2994864 A1	07 March 2014
				WO 2014037644 A1	13 March 2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/084438

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G45/08 C10G65/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2007/084471 A1 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; TIMMLER SVEN JOHAN [NL]; WU JASON [US]) 26 juillet 2007 (2007-07-26) alinéas [0001], [0002], [0021], [0034], [0044], [0045], [0048], [0049], [0053]; revendications 3-6,13,15,18,19 -----	1-15
X	WO 2017/167522 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 5 octobre 2017 (2017-10-05) page 1, ligne 27 - page 2, ligne 5; revendications 1,3,4,6,7 page 8, ligne 5 - ligne 6 page 8, ligne 19 - ligne 23 page 14, ligne 3 - ligne 18 page 24, ligne 14 - page 25, ligne 7 page 26, ligne 3 - ligne 12 page 30, ligne 8 - ligne 12 page 30, ligne 22 - ligne 27 ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 janvier 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 24/01/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Deurinck, Patricia

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 3 315 195 A1 (REPSOL SA [ES]) 2 mai 2018 (2018-05-02) alinéas [0026], [0039], [0040], [0059], [0063], [0069], [0070]; revendications 1-4,10 -----	1-15
X	US 2005/159295 A1 (GINESTRA JOSIANE M [US] ET AL) 21 juillet 2005 (2005-07-21) alinéas [0012], [0014], [0016] - [0018], [0022] - [0024], [0073]; revendications 1,4,12 -----	1-15
X	WO 2005/035691 A1 (ALBEMARLE NETHERLANDS BV [NL]; NIPPON KETJEN CO LTD [JP] ET AL.) 21 avril 2005 (2005-04-21) page 5, ligne 21 - ligne 32; revendications 1,4,12-15,19 page 6, ligne 1 - ligne 18 page 15, ligne 1 - ligne 8 page 16, ligne 20 - ligne 22 page 17, ligne 1 - ligne 22 page 19, ligne 11 - ligne 13 -----	1-15
X	EP 3 338 887 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 27 juin 2018 (2018-06-27) alinéas [0043], [0045], [0051], [0052]; revendications 1,4,5,10,15 -----	1-15
X	US 2002/010086 A1 (PLANTENGA FRANS LODEWIJK [NL] ET AL) 24 janvier 2002 (2002-01-24) alinéas [0038], [0041], [0071], [0082]; revendications 1,6-14,16,20-26,40,42 -----	1-15
X	WO 2016/173760 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 3 novembre 2016 (2016-11-03) page 11, ligne 4 - ligne 8; revendications 1,2,4,6-8,10,11,18 page 35, ligne 8 - ligne 27 page 31, ligne 21 - ligne 29 -----	1-15
X	WO 2009/126278 A2 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; MCCARTHY STEPHEN J [US] ET AL.) 15 octobre 2009 (2009-10-15) alinéas [0011], [0012], [0014], [0017], [0020], [0042], [0044], [0057]; revendications 1,5,11 -----	1-15
	-/--	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 96/41848 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO [JP]; URAGAMI YUJI [JP] ET AL.) 27 décembre 1996 (1996-12-27) page 6, ligne 11 - ligne 32; revendications 1,2,3,6,8,10 page 7, ligne 11 - ligne 13 page 9, ligne 6 - ligne 9 page 14, ligne 13 - ligne 21 -----</p>	1-15
X	<p>FR 2 994 864 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ET AL.) 7 mars 2014 (2014-03-07) page 1, ligne 1 - ligne 4; revendications 1,9,11,12 page 5, ligne 27 - ligne 30 page 7, ligne 16 - ligne 24 -----</p>	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/084438

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007084471	A1	26-07-2007	AU 2007207629	A1 26-07-2007
			CA 2637345	A1 26-07-2007
			DK 1996677	T3 03-08-2015
			EP 1996677	A1 03-12-2008
			EP 2915867	A1 09-09-2015
			EP 2915868	A1 09-09-2015
			EP 2918661	A1 16-09-2015
			ES 2616331	T3 12-06-2017
			ES 2619363	T3 26-06-2017
			ES 2645867	T3 11-12-2017
			HU E027017	T2 29-08-2016
			JP 5674276	B2 25-02-2015
			JP 5922596	B2 24-05-2016
			JP 2009523597	A 25-06-2009
			JP 2013121591	A 20-06-2013
			KR 20080114686	A 31-12-2008
			PL 1996677	T3 30-10-2015
US 2010133148	A1 03-06-2010			
WO 2007084471	A1 26-07-2007			

WO 2017167522	A1	05-10-2017	CN 108883404	A 23-11-2018
			EP 3436190	A1 06-02-2019
			FR 3049475	A1 06-10-2017
			JP 2019515781	A 13-06-2019
			US 2019105648	A1 11-04-2019
			WO 2017167522	A1 05-10-2017

EP 3315195	A1	02-05-2018	AUCUN	

US 2005159295	A1	21-07-2005	BR PI0506968	A 03-07-2007
			CA 2553855	A1 04-08-2005
			CN 1921943	A 28-02-2007
			DK 1737571	T3 03-10-2016
			EP 1737571	A1 03-01-2007
			ES 2591240	T3 25-11-2016
			JP 5057785	B2 24-10-2012
			JP 2007518560	A 12-07-2007
			KR 20060129390	A 15-12-2006
			RU 2372991	C2 20-11-2009
			US 2005159295	A1 21-07-2005
			US 2010326889	A1 30-12-2010
			WO 2005070542	A1 04-08-2005
ZA 200605572	B 28-11-2007			

WO 2005035691	A1	21-04-2005	AU 2004280373	A1 21-04-2005
			BR PI0414865	A 28-11-2006
			CA 2540286	A1 21-04-2005
			CN 1890351	A 03-01-2007
			EP 1680486	A1 19-07-2006
			JP 4906507	B2 28-03-2012
			JP 5631836	B2 26-11-2014
			JP 2007507334	A 29-03-2007
			JP 2012045545	A 08-03-2012
			KR 20060100408	A 20-09-2006
			MY 141027	A 25-02-2010
			RU 2351634	C2 10-04-2009
			TW I329033	B 21-08-2010
			US 2007275845	A1 29-11-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/084438

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
			US 2011094939 A1	28-04-2011
			WO 2005035691 A1	21-04-2005
EP 3338887	A1	27-06-2018	CN 108219833 A	29-06-2018
			EP 3338887 A1	27-06-2018
			FR 3061038 A1	29-06-2018
US 2002010086	A1	24-01-2002	US 2002010086 A1	24-01-2002
			US 2003178344 A1	25-09-2003
WO 2016173760	A1	03-11-2016	CN 107530695 A	02-01-2018
			DK 3288679 T3	12-08-2019
			EP 3288679 A1	07-03-2018
			FR 3035600 A1	04-11-2016
			JP 2018520841 A	02-08-2018
			RU 2017134404 A	03-04-2019
			TW 201701951 A	16-01-2017
			US 2018133706 A1	17-05-2018
			WO 2016173760 A1	03-11-2016
			ZA 201706247 B	29-05-2019
WO 2009126278	A2	15-10-2009	AU 2009234361 A1	15-10-2009
			CA 2720751 A1	15-10-2009
			CN 102056664 A	11-05-2011
			EP 2268399 A2	05-01-2011
			JP 2011516259 A	26-05-2011
			US 2009258779 A1	15-10-2009
			WO 2009126278 A2	15-10-2009
WO 9641848	A1	27-12-1996	AU 707614 B2	15-07-1999
			CA 2224087 A1	27-12-1996
			CN 1187215 A	08-07-1998
			DE 69635350 D1	01-12-2005
			DE 69635350 T2	06-07-2006
			DK 0870003 T3	27-02-2006
			EP 0870003 A1	14-10-1998
			EP 1418002 A2	12-05-2004
			ES 2250992 T3	16-04-2006
			JP 3802106 B2	26-07-2006
			JP H08332385 A	17-12-1996
			KR 19990022263 A	25-03-1999
			TW 333469 B	11-06-1998
			US 6280610 B1	28-08-2001
			WO 9641848 A1	27-12-1996
			ZA 9604934 B	08-01-1997
FR 2994864	A1	07-03-2014	FR 2994864 A1	07-03-2014
			WO 2014037644 A1	13-03-2014