

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 143 125

21 N° d'enregistrement national : 22 12914

51 Int Cl⁸ : G 01 N 33/28 (2023.01)

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 07.12.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.06.24 Bulletin 24/24.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : IFP Energies nouvelles EPIC — FR.

72 Inventeur(s) : NGUYEN Minh Tuan, FERNANDES
Joana et CELSE Benoît.

73 Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles EPIC.

54 **Méthode(s) d'analyse des propriétés à froid de
coupes hydrocarbonées.**

57 La présente invention concerne une Méthode analy-

tique de détermination des propriétés à froid d'une coupe hydrocarbonée comprenant en partie des composés issus de matière renouvelable, et comprenant une fraction diesel et/ou kérosène, ladite méthode comprenant les étapes suivantes :

a) Mesure d'une Distillation Simulée de la coupe hydrocarbonée par la méthode ASTM D2887 ;

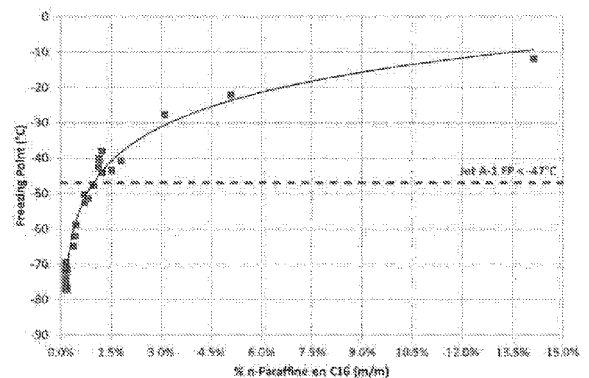
b) Calcul du rendement de la fraction diesel et/ou kérosène dans la coupe hydrocarbonée à l'aide du résultat de la Distillation Simulée ;

c) Calcul de la teneur en nC18 et/ou en nC16 dans la coupe hydrocarbonée via l'intégration des pics du chromatogramme obtenu par la Distillation Simulée ;

d) Calcul de la teneur en nC18 et/ou en nC16 dans la fraction diesel et/ou kérosène à l'aide des résultats des étapes b) et c) ;

e) Calcul du point de trouble et /ou du point de disparition des cristaux à partir des équations suivantes :

avec $x_{w,nC18}$ la teneur en nC18 dans la fraction diesel ;
avec $x_{w,nC16}$ la teneur en nC16 dans la fraction kérosène.



FR 3 143 125 - A1



Description

Titre de l'invention : Méthode d'analyse des propriétés à froid de coupes hydrocarbonées

Domaine technique

- [0001] Le co-traitement des charges issues de matières renouvelables et lipidiques telles que les huiles végétales et/ou les graisses animales et/ou les huiles de poisson et/ou les huiles de cuisson usagées avec des charges pétrolières conventionnelles en hydrotraitement a pour but de produire des biocarburants tels que le biodiesel et le bio-kérosène. La conversion des triglycérides par hydrotraitement présents dans les huiles et les graisses conduit très majoritairement à la production de paraffines linéaires de point d'ébullition (Normal Boiling Point ou NBP selon la terminologie anglo-saxonne) correspondant aux coupes diesel fossiles : n-hexadécane (nC16, NBP = 287°C), et n-octadécane (nC18, NBP = 317°C).
- [0002] Ces paraffines permettent d'améliorer la densité et l'indice de cétane mais dégradent fortement les propriétés à froid telles que le point de trouble du diesel et le point de disparition des cristaux du kérosène.
- [0003] Sur des unités pilotes ou sur des unités industrielles, le raffineur est obligé de mesurer les propriétés à froid des fractions kérosène et diesel pour vérifier les spécifications des carburants. Afin d'obtenir les fractions kérosène et diesel, une opération de distillation est souvent nécessaire. Cette opération est longue, coûteuse et consommatrice d'un volume d'échantillon important. Par exemple dans des applications en Expérimentation à Haut Débit (EHD, ou High-Throughput Experimentation selon la terminologie anglo-saxonne), les quantités d'échantillons disponibles sont de l'ordre de quelques millilitres et une distillation préparative pour obtenir des fractions diesel et kérosène est impossible.
- [0004] L'objet de la présente invention est d'estimer les propriétés à froid par une analyse de type distillation simulée (DS) selon la norme ASTM D2887, classiquement utilisée dans l'industrie pétrolière, appliquée à une coupe hydrocarbonée sortant d'un réacteur. L'objectif est de proposer une méthodologie qui soit valable quelle que soit la charge et le procédé utilisé et sans nécessité de distillation physique.

Technique antérieure

- [0005] Dans le contexte de la diminution des émissions de gaz à effet de serre, les raffineurs sont contraints d'augmenter la proportion des composants d'origine biologique dans les carburants. Le pouvoir public vise à promouvoir l'utilisation de biocarburants dans les transports, non seulement les transports routiers (moteurs diesel) mais aussi le transport aérien. Par exemple, la feuille de route d'Ancre (Alliance Nationale de Coor-

dination de la Recherche pour l’Energie), publiée en juin 2018, évalue le potentiel français des filières de production de biocarburants d’aviation, en tenant compte de la maturité et du temps de développement de ces filières industrielles, la trajectoire de déploiement suivante traduit donc l’ambition française à 2030 d’une incorporation de biocarburants d’aviation en France de 5%. En outre, la stratégie nationale bas-carbone (SNBC) révisée en 2018 fixe pour le transport aérien une orientation de long-terme à horizon 2050 visant à une substitution de 50% du carburant conventionnel d’origine fossile par des biocarburants. La production de biocarburant est donc promue ces dernières années et continuera à être renforcée dans les années à venir.

- [0006] Il est bien connu que les biocarburants pourront être produits à partir des charges lipidiques, qui contiennent des composés triglycérides, des acides gras libres et des esters, telles que les huiles végétales (huile de colza, huile de tournesol, huile de palme), la graisse animale, l’huile de poisson et l’huile de cuisson usagée. Ces charges mentionnées ci-dessus sont traitées seules ou en co-traitement avec des charges pétrolières fossiles permettant d’incorporer la proportion « bio » dans les carburants finaux.
- [0007] Les procédés d’hydrotraitement, d’hydrocraquage ou d’hydroconversion permettent de convertir lesdites charges biologiques ci-dessus en biocarburants. Dans lesdits procédés, grâce à une pression d’hydrogène allant de 20 à 200 bars et en présence de catalyseurs, les triglycérides et les acides gras libres dans les charges biologiques sont converties selon les différentes réactions présentées ci-dessous.
- [0008] Dans le ou les réacteur(s) d’hydrotraitement, les réactions mises en œuvre sont l’hydrogénation des liaisons oléfiniques par l’addition des molécules d’hydrogène, et la désoxygénation selon deux voies réactionnelles :
- [0009] - l’hydrodésoxygénation : l’oxygène est éliminé sous forme d’eau par consommation d’hydrogène tout en gardant le même nombre de carbone dans la chaîne d’acide carboxylique de départ, et
- [0010] - la décarbonylation/décarboxylation : l’oxygène est éliminé sous forme de CO et CO₂, donc le nombre de carbone de la chaîne hydrocarbonée est réduit d’un atome par rapport à la chaîne d’acide carboxylique de départ.
- [0011] Dans les conditions opératoires de l’hydrotraitement, les charges renouvelables de triglycérides sont totalement converties en hydrocarbures paraffiniques.
- [0012] Par la suite dans le(s) réacteur(s) d’hydrocraquage, en présence d’un ou des catalyseurs acides, les chaînes hydrocarbonées paraffiniques issues des triglycérides sont partiellement converties par les réactions de craquage, permettant d’obtenir des hydrocarbures plus courts que les chaînes initiales.
- [0013] Dans l’effluent total sortant du réacteur les n-paraffines issus des huiles seront majoritairement trouvées dans les coupes de carburants telles que kérosène et diesel et par

conséquent vont avoir un impact sur les propriétés à froid tels que le point de disparition de cristaux de la fraction kérosène et le point de trouble de la fraction diesel. Pourtant ce sont des propriétés clés des carburants, déterminantes pour leur homologation et leur utilisation commerciale. Il est donc indispensable de contrôler les propriétés d'écoulement des produits et de piloter des conditions opératoires pour respecter les spécifications des produits, *i.e.* concrètement le point de disparition des cristaux inférieur à -47°C pour le kérosène Jet-A1 et le point de trouble inférieur à 5°C pour le carburant diesel d'été ou inférieur à -5°C pour le carburant diesel d'hiver (norme Euro V).

- [0014] Les produits issus des procédés de raffinage se présentent sous forme de plusieurs fractions telles que : gaz, naphta léger, naphta lourd, kérosène, diesel et la fraction lourde non convertie. Dans la majorité des unités de procédés de raffinage à l'échelle laboratoire, les unités pilotes ne sont pas équipés d'une section de fractionnement pour séparer les fractions de produits d'intérêt. Par conséquent, les opérateurs sont contraints de réaliser une distillation séparée (hors de l'unité pilote) pour récupérer les produits souhaités et ensuite mesurer leurs propriétés à froid. Cette démarche consomme beaucoup de temps, d'énergie et de produit, et ne permettra donc pas de piloter rapidement les conditions opératoires des procédés. De plus elle oblige à la production d'un volume important de produit pour pouvoir effectuer une distillation.
- [0015] De ce fait il est souhaitable de trouver une méthodologie robuste et rapide permettant d'accéder à ces propriétés d'écoulement à froid sans la nécessité d'une étape de distillation.
- [0016] Dans la littérature, sont présents de nombreux travaux sur la compréhension moléculaire des propriétés à froid dans les carburants. Ces travaux évoquent systématiquement le rôle déterminant des normales paraffines sur les propriétés à froid. En effet les normales paraffines de par leur structure linéaire et flexible peuvent s'aligner facilement et former des cristaux stables avec le refroidissement. Un autre facteur important est la longueur des normales paraffines. Plus une paraffine est longue (typiquement les normales paraffines ayant le nombre de carbone dans la chaîne supérieur à 15 atomes de carbone), plus les interactions axiales par des forces de Van der Waals entre n-paraffines sont importantes dans les cristaux. En revanche, pour les paraffines linéaires courtes, les interactions entre les extrémités sont aussi importantes et non négligeables et viennent perturber l'organisation des cristaux.
- [0017] Dans le document Tang et al. (Solubility and crystallisability of the ternary system: Hexadecane and octadecane representative in fuel solvents. Fuel, 2018, 226, 665-674) sont étudiées la solubilité et la cristallisation du système ternaire de l'hexadécane et l'octadécane dans trois solvants fossiles : le dodécane, le toluène et un kérosène. Il a été constaté que les mélanges d'alcanes forment des cristaux moins stables et donc plus

solubles que les alcanes purs ; la solubilité des cristaux diminue avec une augmentation de la taille des chaînes aliphatiques ; la forme et taille des cristaux est la même dans les trois solvants étudiés et la solubilité des paraffines linéaires en C16 et C18 est meilleure dans un solvant similaire (aliphatique et non polaire). L'ordre du solvant plus soluble au moins soluble est donc la suivante : dodécane (paraffine linéaire), suivi par le kérosène (mélange de paraffines et aromatiques) et en dernier le toluène (aromatique).

- [0018] Le document Krishna et al. (Correlation of pour point of gas oil and vacuum gas oil fractions with compositional parameters. *Energy Fuels* 1989 ;3(1):15–20) a aussi démontré une dépendance de la valeur du point d'écoulement avec le point de coupe final des diesels étudiés. Plus le point de coupe final est élevé, plus la valeur du point d'écoulement est grande. Il a été constaté une moindre influence des n-paraffines courtes (chaîne inférieure à 15 carbones) sur la propriété à froid. Il a été également constaté que le point d'écoulement varie d'une façon non linéaire avec la concentration de n-paraffine dans les coupes et des corrélations mathématiques avec une forme logarithme ont été proposées.
- [0019] Point de disparition des cristaux (kérosène)
- [0020] Le point de disparition des cristaux (freezing point ou FP selon la terminologie anglo-saxonne) d'un kérosène correspond à la température la plus basse à laquelle le carburant ne contient aucun cristal solide. La mesure du FP est effectuée via la norme D5972, D7153, D7154 (méthodes automatisés) ou D2386 (méthode manuelle). Ces quatre normes sont acceptées pour la certification d'un carburant kérosène selon l'ASTM D1655-20d. Néanmoins les limites minimum et maximum de température d'application de ces quatre méthodes ne sont pas les mêmes. Les méthodes recommandées pour la certification ou ré-certification sont les méthodes automatisés ASTM D5972 et/ou ASTM D7153.
- [0021] Dans la détermination du FP, l'échantillon est refroidi dans un appareillage normalisé, en étant vigoureusement agité, simulant ainsi les conditions de refroidissement qui peuvent être rencontrées lors d'un vol. La température à laquelle les cristaux apparaissent est la température de cristallisation et est détectée grâce au système de détection optique (opacité et cristal). L'échantillon est alors chauffé jusqu'à ce que l'opacité disparaisse.
- [0022] A cette étape, la température est augmentée jusqu'à ce que le détecteur de cristal détecte la disparition des cristaux. Si cette température est supérieure à la température de formation des premiers cristaux, le point de disparition des cristaux est obtenu.
- [0023] Dans la littérature il existe plusieurs modèles corrélatifs pour estimer le FP d'un kérosène. Cependant l'ensemble des corrélations proposées nécessite le plus souvent une analyse détaillée de la coupe kérosène obtenue par chromatographie en phase

liquide haute performance (HPLC), chromatographie en phase gazeuse (GC) et résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{13}C (Cookson et al. Investigation of the chemical basis of kerosene (jet fuel) specification properties. *Energy Fuels* 1(5): 438–447.), ou chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de spectrométrie de masse (GC-MS) (Liu et al. Artificial neural network approaches on composition–property relationships of jet fuels based on GC–MS. *Fuel* 86(16):2551–2559) ou chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle couplée à un détecteur de spectrométrie de masse et un détecteur à ionisation de flamme (GCxGC-MS/FID) (Shi et al. Quantitative composition property relationship of aviation hydrocarbon fuel based on comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry and flame ionization detector. *Fuel* 200: 395–406). En effet, la plupart de ces corrélations s'appuie sur la connaissance de la structure moléculaire détaillée et la composition massique ou molaire du kérosène en n-paraffines, iso-paraffines, naphthènes et aromatiques. D'autres corrélations ont été obtenues à partir de modèles statistiques (chimométriques) appliqués sur des données obtenues de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) (Scheuermenn et al. In-depth interpretation of mid-infrared spectra of various synthetic fuels for the chemometric prediction of aviation fuel blend properties. *Energy Fuels* 31(3) : 2934–2943). Enfin toutes ces corrélations ont été développés directement sur la fraction kérosène et obligent ainsi à une opération de distillation de l'effluent total sortant du réacteur et à une caractérisation plus ou moins détaillée de la coupe.

[0024] Point de trouble (Diesel)

[0025] La tenue au froid d'un diesel peut être caractérisée par trois propriétés : la température limite de filtrabilité (TLF), le point de trouble (PT) et le point d'écoulement (PE). Ces propriétés suivent généralement la même tendance avec la concentration en normales paraffines présentes dans le diesel et sont assez bien corrélées entre elles. En général la cristallisation d'un fluide se fait en deux étapes : la première est la nucléation avec l'apparition des cristaux et la deuxième étape est l'agglomération et la croissance des cristaux. Le PT caractérise donc la première étape lors de l'apparition des premiers cristaux ; la TLF caractérise le moment pendant le refroidissement à partir duquel la taille des cristaux devient trop grande pour qu'ils puissent traverser un filtre et le PE caractérise la température à partir de laquelle le produit ne peut plus couler parce qu'il devient solide. Par conséquent, on observe en température l'ordre suivant : $\text{PT} > \text{TLF} > \text{PE}$. Il est à noter que le PT et la TLF sont définis dans les spécifications diesel selon la norme ASTM D975-20c « Standard Specification for Diesel Fuel » contrairement au point d'écoulement.

[0026] La mesure du PT ou « cloud point » selon la terminologie anglo-saxonne est effectuée selon les normes ASTM D2500-11 ou NF ISO EN 23015. Ces méthodes sont

utilisées pour des PT en dessous de 49°C. Dans la détermination, l'échantillon est réchauffé au moins de 15 °C au-dessus du PT supposé et introduit dans un tube à essai fermé au bouchon. Un thermomètre à l'intérieur du tube, touche le fond de celui-ci. On refroidit par la suite progressivement, en utilisant des bains réfrigérants de plus en plus froid et on vérifie manuellement la limpidité du produit tous les degrés. Le PT est la température à laquelle apparaît un trouble distinct au fond du tube d'essai. Elle est reportée de degré en degré. Il existe d'autres méthodes équivalentes automatisées qui sont aussi acceptées pour la certification des diesel (ASTM D975-20c) notamment la norme AFNOR ISO 3015 et l'ASTM D5773. Cependant, en cas de non-concordance entre deux valeurs données par des normes différentes, c'est la méthode ASTM D2500 qui fait foi. Cette méthode est coûteuse et nécessite également une distillation notamment en hydrocraquage.

[0027] Un ensemble de corrélations ont été développées (Riazi MR. Characterization and properties of petroleum fractions. W. Conshohocken, PA : ASTM International ; 2005). Cependant, elles sont généralement valables pour une unique gamme de procédé, charge et conditions opératoires.

[0028] Dans le document Cookson et al. (Composition-property relations for jet and diesel fuels of variable boiling range. Fuel 1995 ;74(1) :70–8.) ont été proposés des modèles pour des coupes diesel à intervalle d'ébullition variable (avec un point d'ébullition initial compris entre 230°C et 250°C et un point d'ébullition final situé entre 320°C et 370°C), mettant en avant la nécessité d'introduire une information relative aux points de coupe. Les modèles proposés pour le PT et le PE sont donnés dans les équations suivantes :

$$PT = a_1 C_{np} + a_2 C_a + a_3 T_{10} + a_4 T_{90} + a_5$$

$$PE = b_1 C_n - b_2 C_a + b_3 T_{10} + b_4 T_{90}$$

[0029] où a_i et les b_i sont les paramètres du modèle, et C_{np} et C_a désignent respectivement les pourcentages de carbone n-paraffiniques et aromatiques estimés à partir de données RMN du ^{13}C . Les T_i sont les températures de la DS analysée réalisées par chromatographie en phase gazeuse. Le principal inconvénient de ces méthodes est que les grandeurs C_{np} et C_a ne sont pas accessibles directement en raffinerie.

[0030] Dans sa thèse, JJ. Da Costa (2017) (Compréhension moléculaire et prédiction des propriétés physicochimiques dans les produits pétroliers) a proposé un modèle de prédiction du PT en hydrocraquage à partir des propriétés de base :

[0031] - le taux de conversion X_{370} ,

[0032] - la température T_{95} obtenue par DS,

[0033] - la teneur en azote contenu dans la charge distillat sous vide d'origine.

- [0034] Deux modèles ont été développés :
- [0035] - Un modèle de régression linéaire
- [0036] - Un modèle par Krigeage (J. J. Da Costa, F. Chainet, Compréhension moléculaire et prédiction des propriétés physicochimiques dans les produits pétroliers, B. Celse, M. Lacoue-Nègre, C. Ruckebusch, and D. Espinat, Energy & Fuels 2018 32 (4), 5623-5634)
- [0037] La prédiction par ces modèles mentionnés ci-dessus est relativement bonne mais l'inconvénient est que la corrélation n'est valable que pour l'hydrocraquage conventionnel (sans co-traitement avec des charges lipidiques).
- [0038] La demanderesse a démontré de façon surprenante que, lors de co-traitement des charges biologiques avec des charges fossiles dans les procédés d'hydrotraitement ou d'hydroconversion, les propriétés à froid des fractions kérosène et diesel sont gouvernées par la teneur en normales paraffines générées par les charges biologiques.
- [0039] Les travaux de la demanderesse montrent que le FP est directement relié à la teneur en normales paraffines plus longues dans la coupe kérosène et plus précisément en nC16 dans le cadre du co-traitement avec des charges lipidiques. Quels que soient les procédés d'hydroconversion, quelles que soient les charges et quelles que soient les conditions opératoires, la corrélation du FP du kérosène avec la teneur en nC16 dans la coupe est unique et le FP peut être calculé selon une équation particulière.
- [0040] Les travaux de la demanderesse montrent également que le PT du diesel est directement relié à la teneur en nC18 dans le diesel. Quels que soient les procédés d'hydroconversion, quelles que soient les charges et quelles que soient les conditions opératoires, la corrélation du PT du diesel avec la teneur en nC18 dans la coupe est unique tandis que la quantité de nC18 est majoritaire et le PT peut être calculé selon une équation particulière.
- [0041] De manière inattendue, ces corrélations sont uniques pour différents types de procédé et différents types de charge à iso point de coupe.
- [0042] Ceci permet aux raffineurs et/ou aux opérateurs de piloter les installations sans réaliser des mesures directes de FP ou de PT et sans réaliser la distillation des effluents.

Résumé de l'invention

- [0043] La présente invention concerne une méthode analytique de détermination des propriétés à froid d'une coupe hydrocarbonée comprenant en partie des composés issus de matière renouvelable, et comprenant une fraction diesel et/ou kérosène, ladite méthode comprenant les étapes suivantes :
- [0044] a) Mesure d'une Distillation Simulée (DS) de la coupe hydrocarbonée par la méthode ASTM D2887 ;

- [0045] b) Calcul du rendement de la fraction diesel et/ou kérosène dans la coupe hydrocarbonée à l'aide du résultat de la Distillation Simulée ;
- [0046] c) Calcul de la teneur en nC18 et/ou en nC16 dans la coupe hydrocarbonée via l'intégration des pics du chromatogramme obtenu par la Distillation Simulée ;
- [0047] d) Calcul de la teneur en nC18 et/ou en nC16 dans la fraction diesel et/ou kérosène à l'aide des résultats des étapes b) et c) ;
- [0048] e) Calcul du point de trouble (PT) et/ou du point de disparition des cristaux (FP) à partir des équations suivantes :

$$PT = 13,93 \times \ln(x_{w,nC18} + 0,0005) + 28,2$$

- [0049] avec $x_{w,nC18}$ la teneur en nC18 dans la fraction diesel ;

$$FP = 14,06 \times \ln(x_{w,nC16} + 0,0013) + 18,15$$

- [0050] avec $x_{w,nC16}$ la teneur en nC16 dans la fraction kérosène.

- [0051] Cette méthode analytique simplifiée, robuste et facilement accessible pour les raffineurs et les chercheurs scientifiques du domaine de raffinage et de biomasse, permet d'obtenir rapidement des analyses de propriétés d'écoulement à froid des fractions diesel et kérosène. Elle permet de suivre ces propriétés d'écoulement à froid sans nécessité de faire une distillation et sans nécessité de faire les mesures physiques du point de trouble et du point de disparition des cristaux.

- [0052] Cette méthode analytique permet donc de piloter rapidement les paramètres des procédés de traitement de charges hydrocarbonées tout en veillant à contrôler les propriétés des carburants.

- [0053] Cette invention peut être appliquée pour le pilotage des unités industrielles ou laboratoires, pour les procédés de raffinage (tels que l'hydrotraitement, l'hydrocraquage, l'hydroisomérisation, l'hydroconversion) utilisant des charges issues de matières renouvelables (telles que les huiles végétales et les graisses animales et les graisses de poisson) en mélange avec des charges pétrolières.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

- [0054] [Fig.1] : Corrélation du FP d'une coupe kérosène avec la teneur en nC16 dans la coupe.
- [0055] [Fig.2] : Corrélation du PT d'une coupe diesel avec la teneur en nC18 dans la coupe.
- [0056] [Fig.3] : Courbe de calibration de DS.
- [0057] [Fig.4] : Courbe de DS intégrée.
- [0058] [Fig.5] : Chromatogramme obtenu en conditions de DS.
- [0059] [Fig.6] : Intégration vallée à vallée du pic nC18 dans un chromatogramme de DS.

DESCRIPTION DETAILEE DE L'INVENTION

- [0060] Selon la présente invention, l'expression « compris entre ... et ... » et « entre et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses

dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'est pas le cas et que les valeurs limites ne sont pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

- [0061] Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeurs préférées de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférée.
- [0062] Dans la suite, des modes de réalisation particuliers de l'invention peuvent être décrits. Ils pourront être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaisons lorsque c'est techniquement réalisable.
- [0063] Coupe hydrocarbonée
- [0064] La présente invention concerne une méthode analytique de détermination des propriétés à froid d'une coupe hydrocarbonée comprenant en partie des composés issus de matière renouvelable, et comprenant une fraction diesel et/ou kérosène.
- [0065] Avantageusement, la coupe hydrocarbonée possède une température d'ébullition initiale supérieure à 100°C et une température d'ébullition finale inférieure à 420°C selon la méthode de distillation simulée ASTM D2887, de préférence une température d'ébullition initiale supérieure à 120°C et une température d'ébullition finale inférieure à 400°C selon la méthode de distillation simulée ASTM D2887.
- [0066] Avantageusement, la coupe hydrocarbonée est obtenue à partir de procédés de raffinage tels que l'hydrotraitement, l'hydrocraquage, l'hydroisomérisation, l'hydroconversion, utilisant des charges issues de matières renouvelables en mélange avec des charges pétrolières fossiles avec au moins 1% en poids de charges issues de matières renouvelables. Ces charges sont détaillées ci-après :
- [0067] - Les charges issues de matières renouvelables utilisables dans les procédés de raffinage sont choisies parmi des huiles végétales, des graisses animales, des graisses de poisson, des effluents issus de la conversion Fischer-Tropsch riches en composés paraffiniques, ou un mélange de celles-ci.
- [0068] - Les charges pétrolières fossiles utilisables dans les procédés de raffinage sont des charges ayant une température d'ébullition initiale supérieure ou égale à 120°C et une température d'ébullition finale inférieure ou égale à 600°C, de préférence des charges pétrolières comprenant des composés bouillants entre 150 et 550°C selon la méthode de distillation simulée ASTM D2887. Les charges peuvent aller d'une coupe type kérosène jusqu'à une coupe de type distillat sous vide.
- [0069] Avantageusement, la coupe hydrocarbonée peut également être obtenue à partir de mélanges de fractions issues des charges pétrolières fossiles décrites ci-dessus avec des effluents issus de procédés de conversion de charge issues de matières renouvelables

mentionnées ci-dessus.

- [0070] Les corrélations du point de disparition de cristaux (FP) et/ou du point de trouble (PT) en fonction de la teneur en normale paraffine nC16 et nC18 sont toutes valables pour les fractions kérosène et diesel sans distinction de ces deux types de fractions.

Méthode analytique

- [0071] Etape a) de mesure de distillation simulée
- [0072] La méthode analytique selon la présente invention comprend une étape a) de mesure d'une DS de la coupe hydrocarbonée par la méthode ASTM D2887.
- [0073] La méthode ASTM D2887 est une méthode par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'échantillon, dilué dans du disulfure de carbone (CS₂), est injecté dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un injecteur « on-column » et d'une colonne capillaire métallique avec une phase stationnaire non polaire. Les composés sont élués avec l'hélium comme gaz vecteur en fonction de leur point d'ébullition et détectés avec un détecteur à ionisation de flamme. Le signal du détecteur est traité par un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition et l'on obtient un chromatogramme. La température d'ébullition correspondante à chaque % m/m de produit élué est calculée à partir d'une courbe de calibration ([Fig.3]) obtenue en injectant un mélange de paraffines normales dont les points d'ébullition couvrent le domaine de température d'ébullition de l'échantillon. Les calculs sont effectués par un logiciel utilisant les paramètres définis dans la méthode. Les résultats sont usuellement exprimés sous la forme d'une courbe de température d'ébullition par rapport au pourcentage de masse d'échantillon élué, courbe de DS intégrée ([Fig.4]), obtenus par intégration cumulée du chromatogramme ([Fig.5]).
- [0074] Etape b) de calcul du rendement de la fraction diesel et/ou kérosène
- [0075] La méthode analytique selon la présente invention comprend une étape b) de calcul du rendement de la fraction diesel et/ou kérosène dans la coupe hydrocarbonée à l'aide du résultat de la DS.
- [0076] On entend par « fraction kérosène », une fraction comprenant des composés hydrocarbonés bouillant de 150°C à 280°C.
- [0077] On entend par fraction « diesel », une fraction comprenant des composés hydrocarbonés bouillant de 250°C à 370°C.
- [0078] On entend donc par « rendement de la fraction diesel et/ou kérosène », le pourcentage poids de composés hydrocarbonés bouillant de 250°C à 370°C et/ou de composés hydrocarbonés bouillant de 150°C à 280°C au sein de la coupe hydrocarbonée, par rapport au poids total de la coupe hydrocarbonée.
- [0079] Le rendement de la fraction diesel et ou kérosène est avantageusement calculé à l'aide de la courbe de DS intégrée ([Fig.4]) obtenue avec la méthode ASTM D2887 qui présente la température d'ébullition par rapport au pourcentage de poids d'échantillon

de coupe hydrocarbonée élué.

[0080] Etape c) de calcul de la teneur en nC18 et/ou en nC16 dans la coupe hydrocarbonée

[0081] La méthode analytique selon la présente invention comprend une étape c) de calcul de la teneur en nC18 et/ou en nC16 dans la coupe hydrocarbonée via l'intégration des pics du chromatogramme obtenu par la DS.

[0082] Avantagement, la teneur en nC18 et/ou en nC16 dans la coupe hydrocarbonée est calculée par intégration vallée-à-vallée des pics du chromatogramme qui correspondent au n-hexadécane et au n-octadécane ([Fig.6]). L'identification des pics de n-hexadécane et n-octadécane est réalisée à l'aide de la courbe de calibration qui donne la relation entre le temps de rétention de la colonne capillaire et la température d'ébullition des n-paraffines. Les teneurs en nC16 et nC18 dans la coupe hydrocarbonée sont les pourcentages de l'aire des pics nC16 et nC18 par rapport à l'aire total de tous les pics sur le chromatogramme.

[0083] Etape d) de calcul de la teneur en nC18 et/ou en nC16 dans la fraction diesel et/ou kérosène

[0084] La méthode analytique selon la présente invention comprend une étape d) de calcul de la teneur en nC18 et/ou en nC16 dans la fraction diesel et/ou kérosène à l'aide des résultats des étapes b) et c).

[0085] La normale paraffine nC16 possède une température d'ébullition de 287°C. En fonction de la qualité de fractionnement de la charge hydrocarbonée, une partie de nC16 est entraînée dans la fraction kérosène comprenant des composés hydrocarbonés bouillant de 150°C à 280°C du fait d'un recouplement.

[0086] Le pourcentage de nC16 entraînés dans la fraction kérosène est avantagement calculé à l'aide d'une fonction d'efficacité, variant de 0 à 1, dérivé de l'équation de Fenske de la manière suivante :

$$X_{nC16} = \frac{1}{\exp\left(-\frac{10,57}{T_{coupe}(K)} \times (T_{coupe} - T_{eb,nC16})\right)^{N_{Fe}} + 1}$$

[0087] Avec :

[0088] X_{nC16} : Le pourcentage de nC16 entraînée dans la fraction kérosène

[0089] T_{coupe} : Température, en Kelvin, du point de coupe final de la fraction kérosène

[0090] $T_{eb,nC16}$: Température d'ébullition de la normale paraffine nC16

[0091] N_{Fe} : nombre de Fenske équivalent au nombre de plateaux théoriques d'une colonne de distillation avec un fonctionnement à reflux total

[0092] Par exemple pour un nombre Fenske de 12,4 et une fraction kérosène 150-280°C la fraction de nC16 entraînée dans la fraction kérosène est de 0,16.

[0093] De préférence, la teneur en nC16 dans la fraction kérosène est déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\%nC16_{fraction\ kerosene} = \%nC16_{coupe\ hydrocarbonn\ ds} \times \frac{100}{Rendement\ fraction\ kerosene} \times X\%$$

[0094] Avec X le pourcentage de nC16 entraîné dans la fraction kérosène.

[0095] Quant à la fraction diesel comprenant des composés hydrocarbonés bouillant de 250°C à 370°C, 100% de normale paraffine nC18 (dont la température d'ébullition est de 317°C) est contenue dans la fraction diesel.

[0096] De préférence, la teneur en nC18 dans la fraction diesel est déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\%nC18_{fraction\ diesel} = \%nC18_{coupe\ hydrocarbonn\ ds} \times \frac{100}{Rendement\ fraction\ diesel}$$

[0097] Etape e) de calcul du PT et /ou du FP

[0098] La méthode analytique selon la présente invention comprend une étape e) de calcul du PT et /ou du FP à partir des équations suivantes :

$$PT = 13,93 \times \ln(x_{w,nC18} + 0,0005) + 28,2$$

[0099] avec $x_{w,nC18}$ la teneur en n-octadécane dans la fraction diesel ;

$$FP = 14,06 \times \ln(x_{w,nC16} + 0,0013) + 18,15$$

[0100] avec $x_{w,nC16}$ la teneur en n-hexadécane dans la fraction kérosène.

[0101] Par exemple pour une fraction diesel contenant 4% en poids de nC18, la valeur $x_{w,nC18}$ est 0,04.

Liste des figures

[0102] [Fig.1]

[0103] La [Fig.1] montre l'évolution de la température de FP de kérosène en fonction de la teneur en nC16. La température de FP du kérosène a été mesurée par la méthode standard automatisée ASTM D5972. La teneur en nC16 a été obtenue par mesure d'une DS de l'échantillon et estimation de la teneur en nC16 dans la coupe à l'aide des résultats de la DS.

[0104] [Fig.2]

[0105] La [Fig.2] montre l'évolution du PT de diesel en fonction de la teneur en normale nC18. Le PT de diesel a été mesuré par la méthode standard ISO 3015. La teneur en nC18 a été obtenue par mesure d'une DS de l'échantillon et estimation de la teneur en n-octadécane dans la coupe à l'aide des résultats de la DS.

[0106] Les échantillons de coupes hydrocarbonées sont obtenus à partir de différents types de procédés : hydrotraitement, hydrocraquage et hydroconversion, avec des différentes charges telles que : mélanges de gazole avec des charges lipidiques, mélanges de distillat sous vide avec des charges lipidiques, des charges lipidiques seules et des charges fossiles seules.

[0107] Les figures montrent que le FP de kérosène est bien corrélé avec la teneur en nC16 et

le PT de diesel est bien corrélé avec la teneur en nC18 quels que soient le type de procédé et le type de charges selon les équations de l'étape e) de la méthode analytique selon la présente invention.

[0108] [Fig.3]

[0109] La [Fig.3] montre un courbe de calibration de distillation simulée donnant la relation entre le temps de rétention de la colonne capillaire et la température d'ébullition des n-paraffines. Celle-ci permet d'identifier les pics du chromatogramme correspondants aux nC16 et nC18.

[0110] [Fig.4]

[0111] La [Fig.4] montre une courbe de DS intégrée présentant la température d'ébullition par rapport au pourcentage de masse d'échantillon élué. Cette courbe est obtenue à l'aide de la courbe de calibration et des résultats du chromatogramme obtenu en DS. Elle permet de calculer le rendement de la fraction diesel et/ou kérosène dans la coupe hydrocarbonée.

[0112] [Fig.5]

[0113] La [Fig.5] montre un chromatogramme obtenu en conditions de DS présentant l'intensité du signal en fonction du temps de rétention. Ce chromatogramme permet notamment d'établir la courbe de DS intégrée et de calculer la teneur en nC16 et/ou nC18 dans la coupe hydrocarbonée.

[0114] [Fig.6]

[0115] La [Fig.6] montre l'intégration vallée à vallée du pic nC18 dans le chromatogramme de DS de la [Fig.5] permettant le calcul de la teneur en nC18 dans la coupe hydrocarbonée.

EXEMPLES

[0116] Les exemples ci-dessous présentent l'utilisation de la méthode analytique selon l'invention, comparée avec l'utilisation de la corrélation donnée par la méthode Da Costa selon l'art antérieur pour prédire le point de trouble et le point de disparition de cristaux des fractions diesel et kérosène, respectivement, pour 4 échantillons ci-dessous issus de différentes charges et de différents procédés. Ces deux méthodes sont comparées avec les valeurs de mesure expérimentale, qui sont des analyses de FP et PT des fractions kérosène et diesel obtenues par distillation de l'effluent liquide total.

[0117] Echantillon 1 : Effluent obtenu à la suite d'un procédé d'hydrotraitement d'une charge diesel fossile comprenant des composés ayant un point d'ébullition compris entre 150 et 370°C mélangé avec 30% d'huile de colza, pour la production de diesel à basse teneur en soufre, sur un catalyseur d'hydrotraitement NiMo/Al₂O₃.

[0118] Echantillon 2 : Effluent obtenu à la suite d'un procédé d'hydrotraitement d'une charge de distillat sous vide fossile comprenant des composés ayant un point

d'ébullition compris entre 370 et 540°C mélangée avec 10% de graisse animale, sur un catalyseur d'hydrotraitement NiMo/Al₂O₃, à pression élevée. Ce procédé est un pré-traitement avant l'étape de craquage catalytique, qui a pour l'objectif de la production des produits légers (GPL, essence et kérosène) à basse teneur en soufre.

- [0119] Echantillon 3 : Effluent obtenu à la suite d'un procédé de traitement d'une charge de distillat sous vide fossile comprenant des composés ayant un point d'ébullition compris entre 370 et 540°C mélangée avec 20% de graisse animale, ledit traitement comprenant un enchainement d'une étape d'hydrotraitement (sur catalyseur NiMo/Al₂O₃) suivi par une étape d'hydrocraquage (sur catalyseur zéolitique NiMo/zéolite). Ce procédé a pour objectif la production de distillats moyens (diesel et kérosène) de haute qualité.
- [0120] Echantillon 4 : Effluent obtenu à la suite d'un procédé de traitement d'une charge de distillat sous vide fossile comprenant des composés ayant un point d'ébullition compris entre 370 et 540°C mélangée avec 20% de graisse animale, ledit traitement comprenant d'une étape d'hydrotraitement (sur catalyseur NiMo/Al₂O₃) suivi par une étape d'hydrocraquage (sur catalyseur zéolitique NiMo/zéolite), et suivi par une étape de déparaffinage sur un catalyseur de déparaffinage industriellement commercialisé (catalyseur NiO supporté sur une zéolite ZSM-5). Ce procédé a pour objectif la production de distillats moyens (diesel et kérosène) de haute qualité, dans lesquels la coupe diesel est déparaffinée pour respecter la spécification de propriété à froid de diesel d'hiver (point de trouble inférieur ou égale à -5°C).
- [0121] **Exemple 1** : Prédiction du PT et du FP par la méthode analytique selon l'invention
- [0122] Pour chaque échantillons 1, 2, 3 et 4, la méthode d'analyse selon l'invention (étapes a) à e)) est utilisée pour prédire le PT des fractions diesel et le FP des fractions kérosène issues différents procédés. Le nombre de Fenske utilisé pour calculer le pourcentage de nC16 entrainés dans la fraction kérosène est de 12,4.
- [0123] Le Tableau 1 présente les valeurs des teneurs en nC16 et nC18 dans les effluents liquides totaux, dans les fractions kérosène et diesel, et le FP de kérosène et le PT de diesel obtenus par la méthode analytique selon l'invention.
- [0124] **Exemple 2 (comparatif)** : Prédiction FP de kérosène et du PT de diesel par la méthode selon l'art antérieur Da Costa.
- [0125] Selon l'étude effectuée par Da Costa, le FP de kérosène et le PT de diesel sont corrélés avec les propriétés des charges et des conditions opératoires des procédés d'hydrotraitement et d'hydrocraquage. Ces corrélations ont été construites à partir des données expérimentales obtenues dans les tests pilotes et dans les unités d'hydrotraitement et d'hydrocraquage industrielles.
- [0126] Le FP de kérosène est estimé par la corrélation ci-dessous :

$$FP = a1 + a2 \times d15A_{charge} + a3 \times DS50_{charge} + a4 \times DS95_{charge} + a5 \times HDN \\ + a6 \times DS05_{kero} + a7 \times DS50_{kero} + a8 \times DS95_{kero} + a9 \times ppR2 + a10 \times X_{370}$$

- [0127] avec :
- [0128] $d_{154_{charge}}$: densité à 15°C de la charge entrée du procédé (g/ml)
- [0129] $DS_{50_{charge}}$: température à 50% distillé de la charge selon la distillation simulée (°C)
- [0130] $DS_{95_{charge}}$: température à 95% distillé de la charge selon la distillation simulée (°C)
- [0131] HDN : le taux d'élimination des composés azotés en sortie de l'étape d'hydrotraitement (%)
- [0132] $DS_{05_{kero}}$: température à 5% distillé de la fraction kérosène selon la distillation simulée (°C)
- [0133] $DS_{50_{kero}}$: température à 50% distillé de la fraction kérosène selon la distillation simulée (°C)
- [0134] $DS_{95_{kero}}$: température à 95% distillé de la fraction kérosène selon la distillation simulée (°C)
- [0135] ppH2 : pression partielle d'hydrogène en sortie du procédé (bars)
- [0136] X_{370} : conversion de la fraction comprenant des composés bouillant au-delà de 370°C (%)
- [0137] Et avec a1, a2, ..., a10 sont des paramètres obtenus par la modélisation des données :
- [0138] a1 = -36,97
- [0139] a2 = -151,19
- [0140] a3 = 0,061
- [0141] a4 = -0,0082
- [0142] a5 = -0,097
- [0143] a6 = -0,045
- [0144] a7 = 0,024
- [0145] a8 = 0,366
- [0146] a9 = 0,045
- [0147] a10 = -0,042
- [0148] Le PT de diesel est estimé par la corrélation ci-dessous :
- $$PT = b1 + b2 \times X_{370} + b3 \times [N]_{charge} + b4 \times DS_{95_{diesel}}$$
- [0149] avec :
- [0150] X_{370} : conversion de la fraction comprenant des composés bouillant au-delà de 370°C (%)
- [0151] $[N]_{charge}$: la teneur en azote totale dans la charge entrée du procédé (ppm)
- [0152] $DS_{95_{diesel}}$: température à 95% distillé de la fraction diesel selon la distillation simulée (°C)
- [0153] Et avec b1, b2, b3 et b4 sont des constants obtenus par la modélisation des données :
- [0154] b1 = 142,47
- [0155] b2 = -0,276

[0156] $b_3 = 0,009$

[0157] $b_4 = 0,335$

[0158] Le Tableau présente les propriétés des charges et des conditions opératoires permettant d'estimer le FP de kérosène et le PT de diesel par la méthode comparative selon l'art antérieur Da Costa.

[0159] Les valeurs de référence sont le FP de kérosène et le PT de diesel mesurés, c'est-à-dire que les effluents liquides totaux ont été distillés pour récupérer les fractions kérosène et diesel. Le FP de kérosène est mesuré selon la méthode standard ASTM D5972 et le PT de diesel est mesuré selon la méthode standard ISO 3015.

[0160] Conclusion : Les résultats (Tableau 1 ci-dessous) montrent que le FP et le PT obtenus par la méthode analytique de l'invention sont très proches des valeurs expérimentalement mesurées. A l'inverse, le FP et le PT prédits par la méthode comparative selon l'art antérieur Da Costa sont très loin des valeurs expérimentales. La méthode analytique selon l'invention peut donc être utilisable pour obtenir très rapidement le FP et le PT de manière fiable sans besoin de distillation des effluents liquide totaux issus de procédés de raffinage de charges hydrocarbonées comprenant en partie des composés issus de matière renouvelable.

[0161] [Tableaux1]

Echantillon	Unité	1	2	3	4
Pression totale	MPa	8	14	14	14
Densité à 15°C de charge	g/ml	0,8791	0,9262	0,9262	0,9262
DS50 de charge	°C	317,6	493,2	493,2	493,2
DS95 de charge	°C	613,9	610,4	610,4	610,4
Teneur en azote dans la charge	Ppm	122	1065	1065	1065
Pression partielle d'hydrogène	MPa	7,18	13,39	12,18	12,41
Taux d'élimination d'azote (HDN)	%	99,52	99,0	99,2	99,2
Conversion de la coupe 370°C+ totale	%	80,9	26,1	86,4	80,0
DS05 de fraction kérosène distillée	°C	173,4	204,1	152,1	148,9
DS50 de fraction kérosène distillée	°C	238,8	253,5	212,0	208,3
DS95 de fraction kérosène distillée	°C	275,7	276,8	273,3	271,6
DS95 de fraction diesel distillée	°C	379,3	392,4	358,8	361,1
Valeurs mesurées des fractions kérosène et diesel distillées					
FP de kérosène 150-280°C mesuré	°C	-51	-15	-43,5	-48,3
PT de diesel 250-370°C mesuré	°C	3	13	0	-5
Valeurs estimées par la méthode comparative de l'art antérieur Da Costa (non conforme)					
FP de kérosène 150-280°C	°C	-66,2	-58,0	-61,1	-61,3
PT de diesel 250-370°C	°C	-36	-9	-36	-34
Valeurs estimées par la méthode analytique selon l'invention (conforme)					
% nC16 dans effluent total par DS	%poids	1,5	2,4	2,3	1,6
% nC18 dans effluent total par DS	%poids	11,3	6,7	4,5	2,6
% kérosène 150-280°C dans effluent liquide total par DS	%poids	36,7	4,5	32,4	37,4
% diesel 250-370°C dans effluent total liquide par DS	%poids	69,7	22,3	36,9	30,1
% nC16 dans kérosène	%poids	0,7	8,5	1,1	0,7
% nC18 dans diesel	%poids	16,2	30,0	12,2	8,5

FP de kérosène 150-280°C	°C	-50,1	-16,2	-43,7	-49,2
PT de diesel 250-370°C	°C	3	11	-1	-6

[0162] (HDT = Hydrotraitement ; HCK = Hydrocraquage ; DSV = Distillat sous vide ;
HDW = Hydrodéparaffinage ou hydrodewaxing en anglais)

Revendications

- [Revendication 1] Méthode analytique de détermination des propriétés à froid d'une coupe hydrocarbonée comprenant en partie des composés issus de matière renouvelable, et comprenant une fraction diesel et/ou kérosène, ladite méthode comprenant les étapes suivantes :
- a) Mesure d'une Distillation Simulée de la coupe hydrocarbonée par la méthode ASTM D2887 ;
 - b) Calcul du rendement de la fraction diesel et/ou kérosène dans la coupe hydrocarbonée à l'aide du résultat de la Distillation Simulée ;
 - c) Calcul de la teneur en nC18 et/ou en nC16 dans la coupe hydrocarbonée via l'intégration des pics du chromatogramme obtenu par la Distillation Simulée ;
 - d) Calcul de la teneur en nC18 et/ou en nC16 dans la fraction diesel et/ou kérosène à l'aide des résultats des étapes b) et c) ;
 - e) Calcul du point de trouble et /ou du point de disparition des cristaux à partir des équations suivantes :

$$PT = 13,93 \times \ln(x_{w,nC18} + 0,0005) + 28,2$$

avec $x_{w,nC18}$ la teneur en nC18 dans la fraction diesel ;

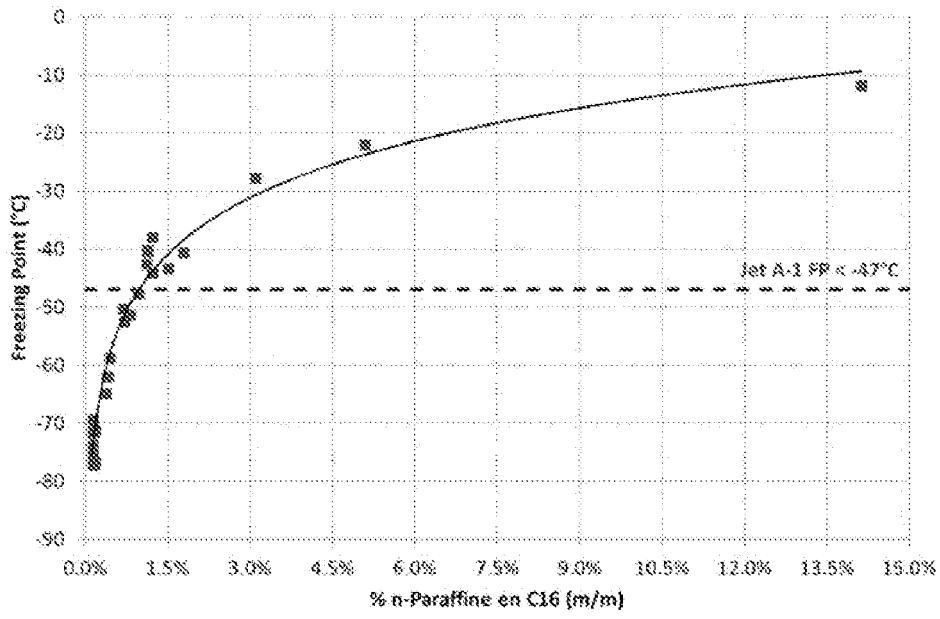
$$FP = 14,06 \times \ln(x_{w,nC16} + 0,0013) + 18,15$$

avec $x_{w,nC16}$ la teneur en nC16 dans la fraction kérosène.

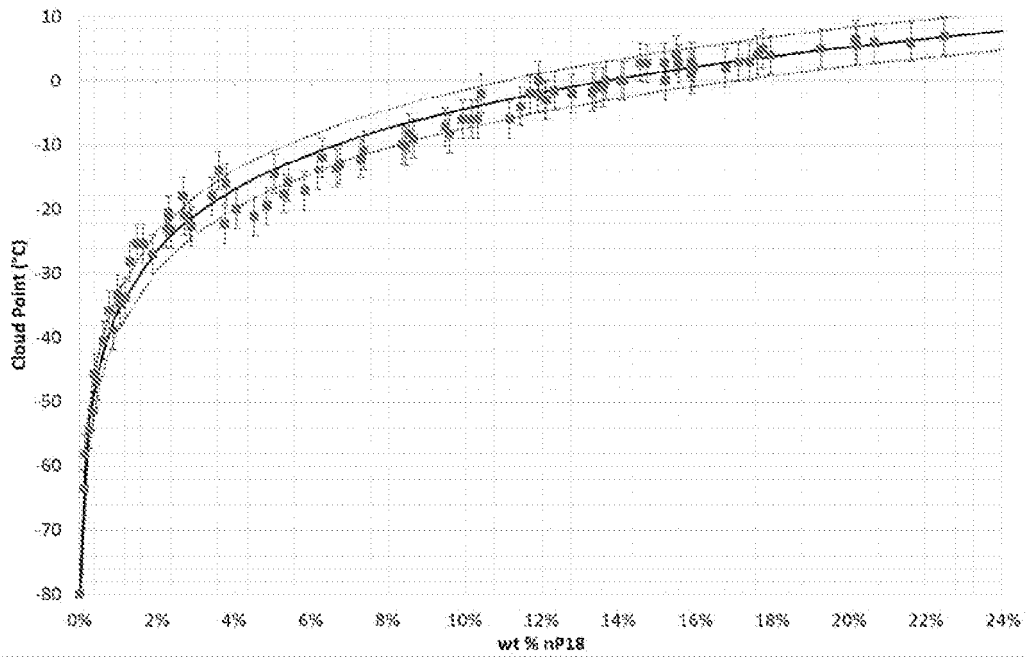
- [Revendication 2] Méthode selon la revendication 1, dans laquelle la coupe hydrocarbonée possède une température d'ébullition initiale supérieure à 100°C et une température d'ébullition finale inférieure à 420°C selon la méthode de distillation simulée ASTM D2887.
- [Revendication 3] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la coupe hydrocarbonée est obtenue à partir de procédés de raffinage tels que l'hydrotraitement, l'hydrocraquage, l'hydroisomérisation, l'hydroconversion, utilisant des charges issues de matières renouvelables en mélange avec des charges pétrolières fossiles avec au moins 1% de charges issues de matières renouvelables.
- [Revendication 4] Méthode selon la revendication 3, dans laquelle les charges issues de matières renouvelables sont choisies parmi des huiles végétales, des graisses animales, des graisses de poisson, des effluents issus de la conversion Fischer-Tropsch riches en composés paraffiniques, ou un mélange de celles-ci.
- [Revendication 5] Méthode selon la revendication 3 ou 4, dans laquelle les charges pé-

trouilles fossiles sont des charges ayant une température d'ébullition initiale supérieure ou égale à 120°C et une température d'ébullition finale inférieure ou égale à 600°C.

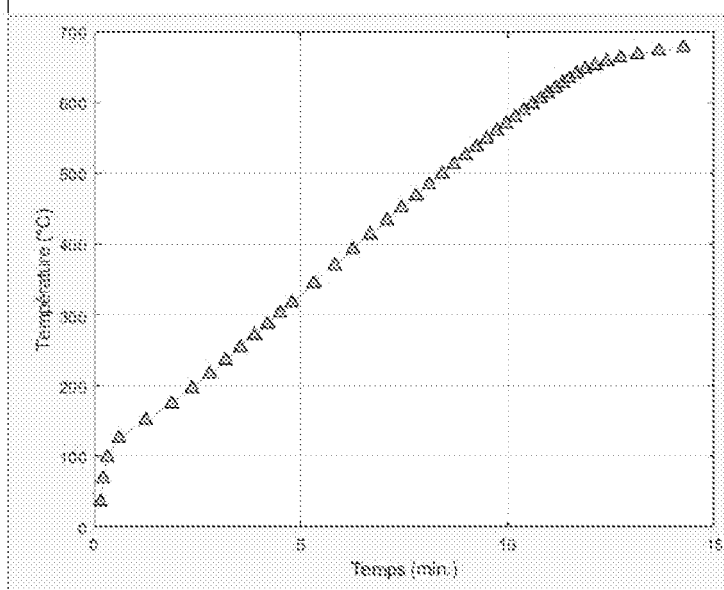
[Fig. 1]



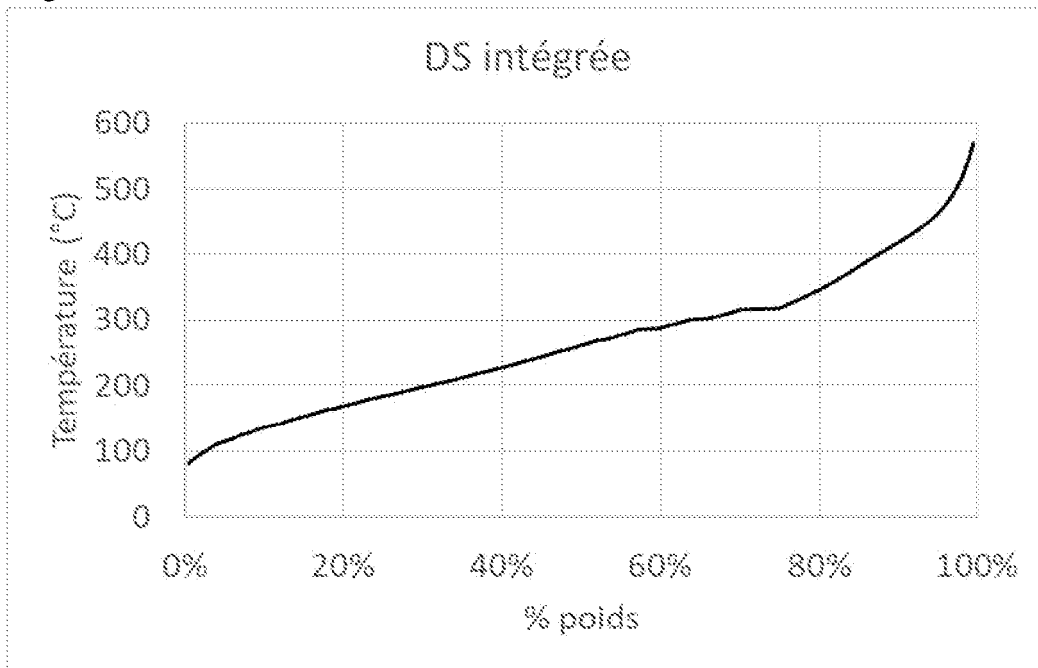
[Fig. 2]



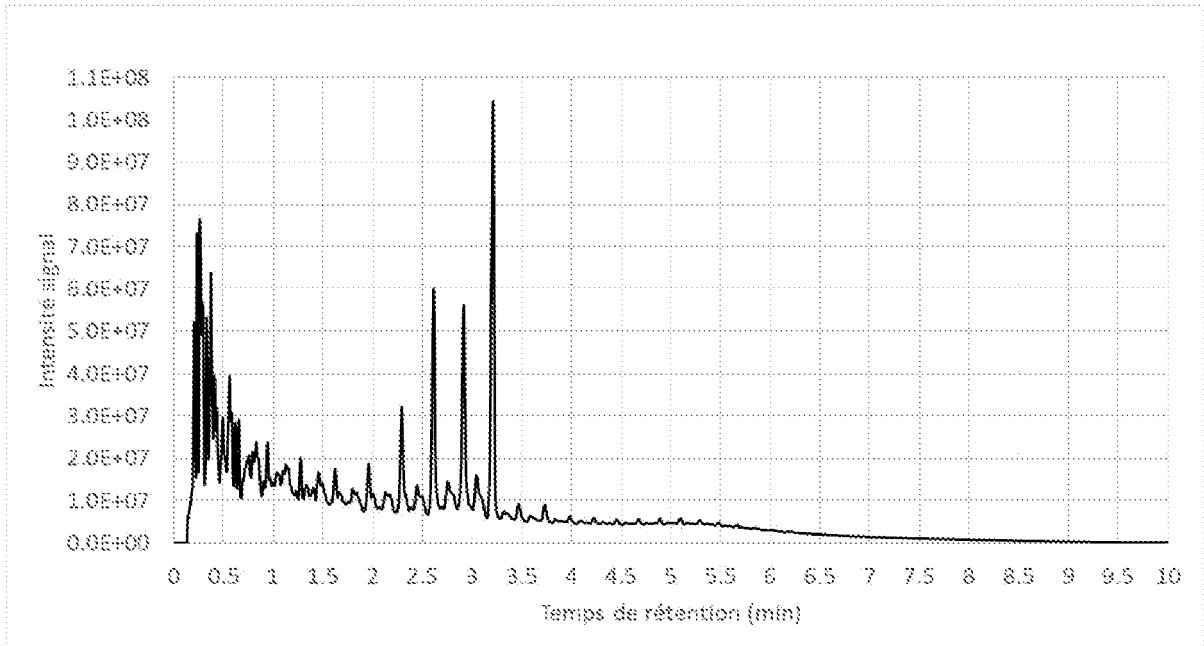
[Fig. 3]



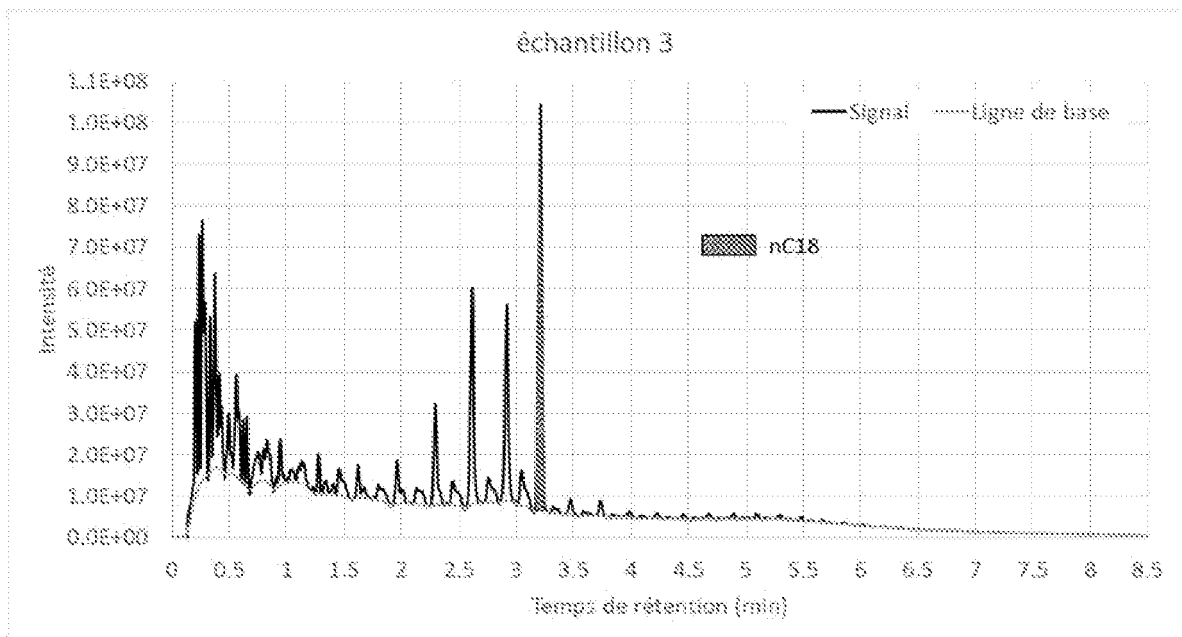
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 913727
FR 2212914

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 2017/004356 A1 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]) 5 janvier 2017 (2017-01-05) * exemples 5 et 6; alinéa [0172]; figure 6 * -----	1-5	G01N33/28
A	WO 2021/094657 A1 (NESTE OYJ [FI]) 20 mai 2021 (2021-05-20) * exemples 3-6; page 26; tableau 2 * -----	1-5	
A	US 2018/216021 A1 (KURONEN MARKKU [FI] ET AL) 2 août 2018 (2018-08-02) * exemples * -----	1-5	
A,D	TANG XUE ET AL: "Solubility and crystallisability of the ternary system: Hexadecane and octadecane representative in fuel solvents", FUEL, IPC SIENCE AND TECHNOLOGY PRESS , GUILDFORD, GB, vol. 226, 24 avril 2018 (2018-04-24), pages 665-674, XP085393229, ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/J.FUEL.2018.04.022 * abrégé * -----	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			G01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 mai 2023		Martin, Hazel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212914 FA 913727**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **31-05-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2017004356 A1	05-01-2017	CA 2986270 A1	05-01-2017
		EP 3294842 A1	21-03-2018
		EP 3317382 A1	09-05-2018
		EP 3640316 A1	22-04-2020
		SG 10201911952V A	27-02-2020
		SG 11201707966P A	30-01-2018
		SG 11201708632S A	30-01-2018
		US 2017002273 A1	05-01-2017
		US 2017002279 A1	05-01-2017
		WO 2017004355 A1	05-01-2017
		WO 2017004356 A1	05-01-2017
WO 2021094657 A1	20-05-2021	BR 112022007936 A2	26-07-2022
		BR 112022008202 A2	12-07-2022
		BR 112022008245 A2	12-07-2022
		BR 112022008352 A2	30-08-2022
		CA 3155307 A1	20-05-2021
		CA 3155328 A1	20-05-2021
		CA 3155329 A1	20-05-2021
		CA 3156397 A1	20-05-2021
		CN 114651054 A	21-06-2022
		CN 114667333 A	24-06-2022
		CN 114729266 A	08-07-2022
		CN 114729267 A	08-07-2022
		EP 4058533 A1	21-09-2022
		EP 4058534 A1	21-09-2022
		EP 4058537 A1	21-09-2022
		EP 4058538 A1	21-09-2022
		JP 2023502904 A	26-01-2023
		KR 20220082879 A	17-06-2022
		US 2022396739 A1	15-12-2022
		US 2022403252 A1	22-12-2022
		US 2022411699 A1	29-12-2022
		US 2022411702 A1	29-12-2022
		WO 2021094645 A1	20-05-2021
WO 2021094655 A1	20-05-2021		
WO 2021094656 A1	20-05-2021		
WO 2021094657 A1	20-05-2021		
WO 2021094658 A1	20-05-2021		
US 2018216021 A1	02-08-2018	AU 2018213062 A1	11-07-2019
		AU 2021200426 A1	25-02-2021
		BR 112019014621 A2	14-04-2020
		CA 2993207 A1	03-04-2018
		CN 110249036 A	17-09-2019
		EP 3574064 A1	04-12-2019

EPO FORM P0465

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

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212914 FA 913727**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **31-05-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		ES 2677609 A2	03-08-2018
		FI 127307 B	15-03-2018
		FR 3062391 A1	03-08-2018
		FR 3108334 A1	24-09-2021
		JP 6997789 B2	10-02-2022
		JP 2020514486 A	21-05-2020
		KR 20190091495 A	06-08-2019
		KR 20210097823 A	09-08-2021
		NO 343028 B1	08-10-2018
		RU 2725661 C1	03-07-2020
		SE 1850085 A1	28-07-2018
		SE 1950540 A1	07-05-2019
		SG 11201906100U A	27-08-2019
		US 2018216021 A1	02-08-2018
		US 2021163835 A1	03-06-2021
		US 2022177791 A1	09-06-2022
		WO 2018138412 A1	02-08-2018

EPO FORM P0465

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