

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/134811 A1

(43) Date de la publication internationale
11 juillet 2019 (11.07.2019)

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 65/12 (2006.01) *B01D 53/00* (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2018/085156

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

(22) Date de dépôt international :
17 décembre 2018 (17.12.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1850008 02 janvier 2018 (02.01.2018) FR

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

(72) Inventeurs : **CELSE, Benoit** ; 0001 RUE HENRIETTE
REYNAUD GENA, 69740 GENAS (FR). **PLENNE-
VAUX, Thomas** ; 0009 QU ANTOINE RIBOUD, 69002
LYON (FR). **WEISS, Wilfried** ; 0242 RUE DES ECOLES,
38540 VALENCIN (FR). **PIERRON, Anne-Claire** ; 0018
RUE CHARLIE CHAPLIN, 38550 SAINT MAURICE
L'EXIL (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

(54) Title: TWO-STEP HYDROCRACKING PROCESS COMPRISING AT LEAST ONE HIGH-PRESSURE HOT SEPARATION
STEP

(54) Titre : PROCÉDE D'HYDROCRAQUAGE DEUX ÉTAPES COMPRENANT AU MOINS UNE ÉTAPE DE SÉPARATION
HAUTE PRESSION À CHAUD

(57) Abstract: The invention relates to a two-step hydrocracking process implementing at least one step of gas/liquid hot separation of
the effluents resulting from the two hydrocracking steps, which enables at least one portion and preferably all of the effluent comprising
the hydrocarbon-based products having a boiling point above 380°C resulting from the separation step c) to be sent directly to the
second hydrocracking step d), without going through a conventional fractionation step according to the prior art.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'hydrocraquage en deux étapes mettant en œuvre au moins une étape de séparation gaz/
liquide opérant à chaud des effluents issus des deux étapes d'hydrocraquage permet l'envoi direct d'au moins une partie et de préférence
la totalité de l'effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issue de l'étape c) de
séparation dans la deuxième étape d) d'hydrocraquage, sans passage par une étape de fractionnement classique selon l'art antérieur.



WO 2019/134811 A1

PROCEDE D'HYDROCRAQUAGE DEUX ETAPES COMPRENANT AU MOINS UNE ETAPE DE SEPARATION HAUTE PRESSION A CHAUD

Art antérieur

L'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé clé du raffinage qui permet de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, les fractions plus légères telles que essences, carburateurs et gazoles légers que recherche le raffineur pour adapter sa production à la demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant constituer d'excellentes bases pour huiles ou une charge valorisable facilement dans une unité de craquage catalytique par exemple. Les effluents particulièrement ciblés par le procédé d'hydrocraquage sont les distillats moyens (la coupe gazole et la coupe kérosène).

Le procédé d'hydrocraquage des distillats sous vide ou DSV permet de produire des coupes légères (Gasol, Kérosène, naphtha,...) plus valorisables que le DSV lui-même. Ce procédé catalytique ne permet pas de transformer entièrement le DSV en coupes légères. Après fractionnement, il reste donc une proportion plus ou moins importante de fraction de DSV non convertis nommée UCO ou UnConverted Oil selon la terminologie anglo-saxonne. Pour augmenter la conversion, cette fraction non convertie peut être recyclée à l'entrée du réacteur d'hydrotraitement ou à l'entrée du réacteur d'hydrocraquage. Le recyclage de la fraction non convertie à l'entrée du réacteur d'hydrotraitement ou à l'entrée du réacteur d'hydrocraquage permet à la fois d'augmenter la conversion, mais permet aussi d'augmenter la sélectivité en Gasol et kérosène. Une autre manière d'augmenter la conversion en maintenant la sélectivité est d'ajouter un réacteur de conversion ou d'hydrocraquage sur la boucle de recycle de la fraction non convertie vers la section du séparation haute pression. Ce réacteur et le recycle associé constitue une seconde étape d'hydrocraquage. Ce réacteur étant situé en aval de la section de fractionnement, il opère avec peu de soufre (H_2S) et peu d'azote (NH_3), ce qui permet d'utiliser éventuellement des catalyseurs moins sensibles à la présence de soufre en augmentant la sélectivité du procédé.

En effet, l'hydrocraquage deux étapes, comporte une première étape qui a pour objectif, comme dans le procédé "une étape", de réaliser l'hydroraffinage de la charge mais aussi d'atteindre une conversion de cette dernière de l'ordre en général de 30 à 70%. L'effluent issu de la première étape subit ensuite un fractionnement (distillation), qui a pour objectif de séparer les produits de conversion de la fraction non convertie. Dans la deuxième étape d'un procédé d'hydrocraquage 2 étapes, seule la fraction de la charge non convertie lors de la première étape, est traitée. Cette séparation permet à un procédé d'hydrocraquage deux étapes d'être plus sélectif en diesel qu'un procédé en une étape à taux de conversion global équivalent et compris typiquement entre 80 et 99.5%. En effet, la séparation intermédiaire des produits de conversion évite le "sur-craquage" des distillats moyens en naphtha et gaz dans la deuxième étape sur le catalyseur d'hydrocraquage. Par ailleurs, il est à noter que la

fraction non convertie de la charge traitée dans la deuxième étape contient en général de très faibles teneurs en NH_3 dissous ainsi qu'en composés azotés organiques, ce qui correspond en général à une teneur en azote équivalent de moins de 20 ppm poids voir moins de 10 ppm poids.

5 Le procédé d'hydrodésulfuration des gazoles permet de diminuer la quantité de soufre contenue dans une coupe gazole tout en minimisant la conversion de la charge en produits plus légers (gaz, naphta). La charge de l'hydrodésulfuration peut être constituée de gazole issu du fractionnement atmosphérique d'un pétrole brut ou gazole straight run selon la terminologie anglo-saxonne de gazole léger issu de la distillation sous vide d'un résidu atmosphérique de type distillat sous vide légers ou Light Vacuum Gasoil Oil selon la terminologie anglo-saxonne, de distillat issus d'un procédé de
10 conversion (FCC, coker, hydrocraquage de résidus...), d'une charge gazole issue de la conversion de biomasse ou du charbon, seuls ou en mélange, par exemple. La pression partielle d'hydrogène requise pour ce procédé est plus faible que la pression partielle d'hydrogène dans l'hydrocraqueur. Il est courant que ces deux procédés soient présents dans une même raffinerie sans être intégrés. Cependant, ils reposent sur des schémas de procédé très similaires, constitués d'un four de charge,
15 de réacteurs en lits fixes, de compresseurs de recycle d'hydrogène, et de sections de séparation haute pression plus ou moins complexes.

La présente invention consiste à réaliser la séparation des effluents issus de la première étape d'hydrocraquage et de la deuxième étape d'hydrocraquage, non plus dans une section de fractionnement classique comme opéré dans l'art antérieur, mais dans des étapes de séparations
20 gaz/liquide opérant à chaud.

Les travaux de recherche du demandeur l'ont conduit à découvrir que la mise en œuvre d'étapes de séparation gaz/liquide opérant à chaud des effluents issus des deux étapes d'hydrocraquage permettait l'obtention de résultats inattendus par rapport au traitement classique de l'effluent issu de la première étape d'hydrocraquage dans une section de fractionnement.

25 En particulier, la mise en œuvre du procédé selon l'invention permet l'envoi direct d'au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issue de l'étape c) de séparation dans la deuxième étape d) d'hydrocraquage, sans passage par une étape de fractionnement classique selon l'art antérieur.

Lorsqu'elle est mise en œuvre de manière distincte, l'étape e) de séparation permet également l'envoi
30 direct d'au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issu de l'étape e) comprenant de préférence au moins 70% en masse de produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issue de l'étape e) de séparation dans la deuxième étape d) d'hydrocraquage, sans passage par une étape de fractionnement classique selon l'art antérieur.

Ceci permet de maximiser la conversion de la charge en distillats. De plus, la majorité des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C qui se trouve en entrée de l'étape c) et/ou de l'étape e) lorsque celle-ci est mise en œuvre de manière distincte, est évacuée dans l'effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issue de l'étape c) et/ou dans ledit même effluent issue de l'étape e). Ainsi la majorité des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C qui se trouve en entrée de l'étape c) et/ou de l'étape e) n'est pas soumise à l'étape d) d'hydrocraquage ce qui permet de limiter le sur craquage des distillats moyens en coupe naphta et en gaz. Le fractionnement intermédiaire basse pression classiquement utilisé dans l'art antérieur entre la première et la deuxième étape d'hydrocraquage est supprimé et la quantité de produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C allant vers le fractionnement final (étape g)) est minimisé ce qui réduit les coûts de cette étape.

Résumé de l'invention

En particulier, la présente invention concerne un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant au moins 10% poids et de préférence au moins 50% poids de composés bouillant au-dessus de 340°C, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) L'hydrotraitement desdites charges opérant, en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, à une température comprise entre 300 et 450°C, sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 300 et 2000 L/L,
- b) Un premier hydrocraquage desdites charges opérant, en présence d'hydrogène et d'au moins un premier catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 300 et 450°C, sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 300 et 2000 L/L,
- c) La séparation gaz/liquide d'au moins l'effluent issu de l'étape b) pour produire au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C et au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C, ladite étape c) étant mise en œuvre dans un équipement haute température haute pression opérant sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa et à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 350°C,
- d) Un deuxième hydrocraquage d'au moins une partie dudit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issus de l'étape c), en mélange avec au moins une partie dudit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issus de l'étape e), dans le cas où ladite étape e) est mise

en œuvre dans une étape distincte de ladite étape c) et une partie de ladite fraction liquide non convertie comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C issue de l'étape g) de fractionnement, ladite étape d) opérant, en présence d'hydrogène et d'un deuxième catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 300 et 450°C, sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 300 et 2000 L/L,

e) La séparation gaz/liquide d'au moins l'effluent issu de l'étape d) pour produire au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C et au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C, ladite étape e) étant mise en œuvre dans un équipement haute température haute pression opérant sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa et à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 350°C, ladite étape e) étant mise en œuvre dans une seule et même étape que l'étape c) ou dans une étape distincte,

f) La séparation gaz/liquide d'au moins l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issu de l'étape c) en mélange avec l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issu de l'étape e), dans le cas où ladite étape e) est mise en œuvre dans une étape distincte de ladite étape c) pour produire au moins un effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène et au moins un effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C, ladite étape f) étant mise en œuvre dans au moins un équipement basse pression basse température opérant à une pression comprise entre 0,5 et 5 MPa et à une température comprise entre 30 et 100°C,

g) Le fractionnement d'au moins une partie dudit effluent comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issus de l'étape f) pour produire au moins un effluent comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant des points d'ébullition inférieurs à 380°C dit distillat atmosphérique et une fraction liquide non convertie comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C dites UCO ou « unconverted oil » selon la terminaison anglo-saxonne.

Les travaux de recherche du demandeur l'ont conduit à découvrir que la mise en œuvre d'étapes de séparation gaz/liquide opérant à chaud et à haute pression, des effluents issus des deux étapes d'hydrocraquage permet par rapport au traitement classique de l'effluent issu de la première étape b) d'hydrocraquage dans une section de fractionnement opérant avantageusement à basse pression de :

1) maximiser le rendement en distillats moyens car la seconde étape d'hydrocraquage est réalisée en présence d'un peu de ppNH₃ dissous dans la (les) coupe(s) lourde(s) comprenant des

produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C issue de l'étape c) et/ou e) qui permet de rendre les catalyseurs d'hydrocraquage de l'étape d) plus sélectifs en distillats moyens,

- 2) diminuer la génération de la formation de produits lourds polyaromatiques (HPNA ou Heavy Poly Nuclear Aromatics selon la terminologie anglo-saxonne) qui induisent une désactivation importante du catalyseur) car

a) les étapes c) et e) de séparation à chaud, pouvant être réalisée en une seule et même étape ou être distinctes, sont réalisées en présence d'hydrogène, ce qui permet de limiter la teneur en HPNA, la désactivation du catalyseur d'hydrocraquage de l'étape d) est donc plus faible,

b) La fraction liquide lourde non convertie comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C dites UCO issue de l'étape g) de fractionnement et recyclée vers l'étape d) d'hydrocraquage constitue un flux plus faible que dans un procédé ne comprenant pas les étapes c) et/ou e) mais mettant en œuvre un fractionnement classique basse pression. Les HPNA générés dans la colonne de fractionnement sont donc plus faibles, ceci permet de maximiser le temps de cycle à iso conversion globale du procédé,

- 3) maximiser la conversion des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C car la génération de HPNA étant plus faible, le débit de purge pour les enlever sera plus faible, la conversion globale conversion des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C sera donc augmentée.

Dans le mode de réalisation préféré de l'invention qui consiste en la mise en œuvre d'une étape d') d'hydrotraitement en aval de ladite deuxième étape d) d'hydrocraquage de manière à co-traiter l'effluent issu de la deuxième étape d) d'hydrocraquage en mélange avec une charge de type gazole également appelée co-charge légère, un avantage dudit mode de réalisation par rapport au traitement classique de l'effluent issu de la première étape b) d'hydrocraquage dans une section de fractionnement est de :

- 1) fournir un procédé intégrant un procédé d'hydrocraquage en deux étapes avec un procédé d'hydrodésulfuration des gazoles permettant de limiter le craquage de la charge de type gazole dans l'étape a) d'hydrotraitement puis dans l'étape b) d'hydrocraquage et de maximiser la sélectivité et les rendements en distillats moyens du procédé,

- 2) fournir un procédé permettant par la mise en œuvre dudit co-traitement en plus de désulfurer la charge liquide hydrocarbonée de type gazole, de minimiser la formation de produits lourds polyaromatiques (HPNA). En effet, les HPNA se forment progressivement lors de leur recycle dans la seconde étape d) d'hydrocraquage. La mise en œuvre de l'étape d') d'hydrotraitement en aval de l'étape d) d'hydrocraquage associée aux séparations à chaud (et donc en présence d'H₂

dans lesdites étapes) permettent de limiter la croissance des HPNA en hydrogénant les précurseurs desdits HPNA, c'est-à-dire des HPNA de plus faible poids moléculaire,

3) réduire les couts opératoires et la consommation de catalyseur dans la deuxième étape d) d'hydrocraquage par l'intégration de deux procédés,

5 4) améliorer optionnellement la qualité du gazole issu de l'étape f) en le traitant dans l'étape d').

Description détaillée de l'invention

Charges

La présente invention concerne un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant au moins 10% poids et de préférence au moins 50% poids de composés bouillant au-dessus
10 de 380°C. De préférence ladite charge bout en dessous de 800°C.

Lesdites charges hydrocarbonées peuvent avantageusement être choisies parmi les VGO (Vacuum gas oil) selon la terminologie anglo-saxonne ou distillats sous vide (DSV) issus de la distillation directe du brut (charge de type Straight Run Vacuum Gas Oil selon la terminologie anglo-saxonne) ou issus d'autres procédés, notamment issus des procédés d'hydrotraitement, d'hydroconversion ou
15 d'hydrocraquage de résidus atmosphériques ou sous vide opérant en lit fixe, lit mobile, lit bouillonnant ou lit entraîné (slurry bed selon la terminologie anglo-saxonne) et les charges issues de la biomasse ou encore tout mélange des charges précédemment citées.

De manière préférée, les charges hydrocarbonées sont des distillats sous vide. De manière très préférée, les charges hydrocarbonées sont un mélange de distillats sous vide issus de la distillation du
20 pétrole brut et de distillats sous vide issus de procédés d'hydrocraquage de résidus.

Ces charges peuvent avantageusement être utilisées telles quelles, seules ou en mélange. Alternativement, elles peuvent être diluées par une co-charge de manière optionnelle.

Ladite co-charge peut être une fraction hydrocarbonée ou un mélange de fractions hydrocarbonées, pouvant être de préférence choisies parmi les produits issus d'un procédé de craquage catalytique en
25 lit fluide (FCC ou « Fluid Catalytic Cracking » selon la terminologie anglo-saxonne) notamment une coupe légère (LCO ou « Light Cycle Oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une coupe lourde (HCO ou « heavy cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une huile décantée, un résidu de FCC ; ou issus d'un procédé de cokéfaction notamment une fraction gazole légère (CGO ou « Coker Gas Oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une fraction gazole lourde (HCGO ou « Heavy Coker
30 Gas Oil » selon la terminologie anglo-saxonne) ; ou un distillat atmosphérique et/ou un distillat sous vide issus d'un procédé de viscoréduction ; ou un distillat atmosphérique issu des procédés d'hydrotraitement, d'hydroconversion ou d'hydrocraquage de résidus atmosphériques ou sous vide

opérant en lit fixe, lit mobile, lit bouillonnant ou lit entraîné (slurry bed selon la terminologie anglo-saxonne). Ladite co-charge peut également être un distillat atmosphérique lourd de distillation directe (HAGO ou « Heavy Atmospheric Gas Oil » selon la terminologie anglo-saxonne). La co-charge peut également être issue d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante (charge de type aromatic extract oil selon la terminologie anglo-saxonne) ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, ou encore être une huile désasphaltée (DAO ou Deasphalted Oil selon la terminologie anglo-saxonne) provenant du désasphaltage au solvant de résidus (de distillation directe ou issus de procédés de conversion), ou des charges issues de la liquéfaction directe ou indirecte de la biomasse ou du charbon, des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch.

- 10 Parmi toutes ces co-charges, on distingue les co-charges lourdes contenant au moins 50% poids et de préférence au moins 70% poids de composés bouillant au-dessus de 380°C, et les co-charges légères contenant au moins 50% poids et de préférence au moins 70% poids de composés bouillant en dessous de 380°C. De manière préférée, les co-charges lourdes sont des HCGO ou des DAO. De manière préférée, les co-charges légères également appelé selon la présente invention charge liquide hydrocarbonée de type gazole, sont des distillats atmosphériques issus de la distillation atmosphérique du brut ou des procédés de craquage catalytique, de cokéfaction ou d'hydrocraquage de résidus.

L'étape à laquelle est introduite une co-charge est généralement fonction de la teneur en composés bouillant au-dessus ou en dessous de 380°C mais aussi de la teneur en impuretés de la co-charge.

- 20 Les co-charges lourdes sont introduites en amont de l'étape a) d'hydrotraitement ou en amont des étapes b) et d) d'hydrocraquage, et de manière préférée uniquement en amont de l'étape a) d'hydrotraitement.

Les co-charges légères sont introduites en amont de l'étape a) d'hydrotraitement ou en amont des étapes b) et d) d'hydrocraquage, ou en amont de l'étape d') d'hydrotraitement lorsque celle-ci est mise en œuvre. De manière préférée, les co-charges légères sont uniquement introduites en amont de l'étape d') d'hydrotraitement.

- 25 Les charges hydrocarbonées traitées dans le procédé selon l'invention représenter avantageusement au moins 50%, préférentiellement 70%, plus préférentiellement au moins 80%, et encore plus préférentiellement au moins 90% en poids de la charge hydrocarbonée totale (soit la somme desdites charges hydrocarbonées et des co-charges) traitée par le procédé selon l'invention.

Toutefois, lorsque l'étape d') d'hydrotraitement est mise en œuvre, les co-charges légères introduites directement en entrée de l'étape d') d'hydrotraitement peuvent représenter jusqu'à 70% en poids de la charge hydrocarbonée totale (soit la somme des charges hydrocarbonées et des co-charges) traitée par le procédé selon l'invention.

La teneur en azote de la charge hydrocarbonnée totale (soit la somme desdites charges hydrocarbonnées et des co-charges) traitée dans le procédé selon l'invention est usuellement supérieure à 500 ppm poids, de préférence comprise entre 500 et 10000 ppm poids, de manière plus préférée entre 700 et 4000 ppm poids et de manière encore plus préférée entre 1000 et 4000 ppm poids. La teneur en soufre des charges traitées dans le procédé selon l'invention est usuellement comprise entre 0,01 et 5% poids, de manière préférée comprise entre 0,2 et 4% poids et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 3 % poids.

Les charges et les co-charges lourdes peuvent éventuellement contenir des métaux. La teneur cumulée en nickel et vanadium de la charge hydrocarbonnée totale (soit la somme desdites charges hydrocarbonnées et des co-charges) traitée dans le procédé selon l'invention est de préférence inférieure à 10 ppm poids et de manière préférée inférieure à 1 ppm poids.

Les charges et les co-charges lourdes peuvent éventuellement contenir des asphaltènes. La teneur en asphaltènes de la charge hydrocarbonnée totale (soit la somme desdites charges hydrocarbonnées et des co-charges) est généralement inférieure à 3000 ppm poids, de manière préférée inférieure à 1000 ppm poids, de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids.

Dans le cas où les charges et les co-charges lourdes contiennent des métaux et/ou des composés de type résines et/ou asphaltènes, il est avantageux de faire passer au préalable la charge sur un lit de catalyseur ou d'adsorbant différent du catalyseur d'hydrocraquage ou d'hydrotraitement, par exemple sur lit de catalyseur d'hydrodémétallation.

Etape a) d'hydrotraitement

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape a) d'hydrotraitement desdites charges en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, à une température comprise entre 300 et 450°C, sous une pression comprise entre 8 et 25MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 300 et 2000 L/L.

De préférence, l'étape a) d'hydrotraitement selon l'invention opère à une température comprise entre 320 et 440°C, de manière très préférée entre 330 et 430°C, sous une pression comprise entre 10 et 18MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 5 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 500 et 1500 L/L.

Des catalyseurs d'hydrotraitement classiques peuvent avantageusement être utilisés, de préférence qui contiennent au moins un support amorphe et au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble, et le plus souvent au moins un élément

du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII non noble.

De préférence, le support amorphe est de l'alumine ou de la silice alumine ou leur mélange.

Des catalyseurs préférés sont choisis parmi les catalyseurs NiMo, NiW ou CoMo sur alumine et NiMo ou NiW sur silice alumine.

- 5 Un composé organique peut être utilisé lors de la préparation du catalyseur ou bien être présent dans la porosité du catalyseur final.

L'effluent issu de l'étape d'hydrotraitement et entrant dans l'étape b) d'hydrocraquage comprend généralement une teneur en azote de préférence inférieure à 300 ppm poids et de préférence inférieure à 50 ppm poids.

10 Etape b) d'hydrocraquage

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape b) d'hydrocraquage d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a), et de préférence la totalité, ladite étape b) opérant, en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 300 et 450°C, sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 300 et 2000 L/L.

De préférence, l'étape b) d'hydrocraquage selon l'invention opère à une température comprise entre 320 et 440°C, de manière très préférée entre 330 et 430°C, sous une pression comprise entre 10 et 18 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 5 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 500 et 1500 L/L.

Ces conditions opératoires utilisées dans le procédé selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 380°C, supérieures à 15%poids et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 80%poids.

- 25 Conformément à l'invention, l'étape b) d'hydrocraquage opère en présence d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage. De préférence, le catalyseur d'hydrocraquage est choisi parmi les catalyseurs classiques d'hydrocraquage connus de l'Homme du métier.

Les catalyseurs d'hydrocraquage utilisés dans les procédés d'hydrocraquage sont tous du type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (150 à 800 m².g⁻¹ généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les aluminés halogénés (chlorés ou fluorés notamment), les

combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et au moins un métal du groupe VIII.

- 5 De préférence, le ou les catalyseurs d'hydrocraquage comprennent une fonction hydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium et le platine et de préférence le cobalt et le nickel et/ou au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le chrome, le molybdène et le tungstène, seul ou en mélange et de préférence parmi le molybdène et le tungstène.
- 10 De préférence, la teneur en métal du groupe VIII dans le ou les catalyseurs d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 0,5 et 15% poids et de préférence entre 2 et 10% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes.

- De préférence, la teneur en métal du groupe VIB dans le ou les catalyseurs d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 5 et 25% poids et de préférence entre 15 et 22% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes.
- 15

- Le ou les catalyseurs peuvent également éventuellement au moins un élément promoteur déposé sur le catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium, éventuellement au moins un élément du groupe VIIA (chlore, fluor préférés), et éventuellement au moins un élément du groupe VIIB (manganèse préféré), éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium préféré).
- 20

De préférence, le ou les catalyseurs d'hydrocraquage comprennent une fonction acide choisie parmi l'alumine, la silice alumine et les zéolithes, de préférence choisie parmi les zéolithes Y et beta et de préférence choisie parmi la silice alumine et les zéolithes.

- Un catalyseur préféré comprend et est de préférence constitué d'au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII non noble, et une zéolithe Y et un liant alumine.
- 25

Un catalyseur encore plus préféré comprend et est de préférence constitué du nickel, du molybdène, une zéolithe Y et de l'alumine.

Un autre catalyseur préféré comprend et est de préférence constitué du nickel, du molybdène, une zéolithe Y, une zéolithe beta et de l'alumine.

- 30 Un autre catalyseur préféré comprend et est de préférence constitué de nickel, de tungstène et de l'alumine ou de la silice alumine.

L'étape d'hydrotraitement a) et l'étape d'hydrocraquage b) peuvent avantageusement être réalisées dans un même réacteur ou dans des réacteurs différents. Dans le cas où elles sont réalisées dans un même réacteur, le réacteur comprend plusieurs lits catalytiques, les premiers lits catalytiques comprenant le ou les catalyseurs d'hydrotraitement et les lits catalytiques suivants comprenant le ou les catalyseurs d'hydrocraquage.

Etape c) de séparation gaz/liquide

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape c) de séparation gaz/liquide. La séparation gaz/liquide de l'effluent issu de l'étape b) pour produire au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C, et au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C, ladite étape c) étant mise en œuvre dans au moins un équipement haute température haute pression opérant à une pression comprise entre 8 et 25 MPa et de préférence entre 10 et 18 MPa, et à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 350°C.

La séparation haute température haute pression n'est pas réalisée selon un point de coupe précis comme dans le cas d'une séparation classique d'un procédé d'hydrocraquage 2 étapes où la séparation intermédiaire comporte un fractionnement atmosphérique. L'étape c) de séparation est réalisée de manière à obtenir au moins un effluent qui comporte la majorité, par rapport au flux en entrée de l'étape c), des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C, et au moins un effluent qui comporte la majorité, par rapport au flux en entrée de l'étape c), des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C.

De préférence, ledit effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issue de l'étape c) de séparation comprend de préférence au moins 50% en masse et de manière préférée au moins 70% en masse desdits produits ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C.

De préférence, ledit effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issue de l'étape c) de séparation comprend de préférence au moins 50% en masse et de manière préférée au moins 70% en masse desdits produits ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C. Ainsi, ledit effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issue de l'étape c) peut comprendre une proportion faible de produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C. La mise en œuvre de ladite étape c) permet que les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C et contenus dans l'effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issue de l'étape c) sont renvoyés de manière indirecte dans la deuxième étape d) d'hydrocraquage via les étapes f) de séparation et g) de fractionnement.

Ceci permet de maximiser la conversion de la charge en distillats. De plus, la majorité des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C qui se trouve en entrée de l'étape c) et/ou de l'étape e) lorsque celle-ci est mise en œuvre de manière distincte, est évacuée dans l'effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issue de l'étape c) et/ou dans ledit même effluent issue de l'étape e). Ainsi la majorité des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C qui se trouve en entrée de l'étape c) et/ou de l'étape e) n'est pas soumise à l'étape d) d'hydrocraquage ce qui permet de limiter le sur craquage des distillats moyens en coupe naphta et en gaz. Le fractionnement intermédiaire basse pression classiquement utilisé dans l'art antérieur entre la première et la deuxième étape d'hydrocraquage est supprimé et la quantité de produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C allant vers le fractionnement final (étape g)) est minimisé ce qui réduit les coûts de cette étape.

Le flux comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C peut aussi être assimilé à un flux comprenant des distillats atmosphériques. Le flux comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C peut aussi être assimilé à un flux comprenant des distillats sous vide.

L'étape c) de séparation à haute pression permet de conserver de l'hydrogène dissous dans l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C, cet hydrogène étant utile à l'étape d) d'hydrocraquage tout en limitant la formation de HPNA.

Selon l'invention, l'étape c) de séparation gaz/liquide est mise en œuvre dans un équipement comprenant au moins un séparateur et/ou une colonne de strippage à l'hydrogène, ces équipement opérant à haute pression, c'est-à-dire à une pression correspondant à la pression de sortie de b) diminuée des pertes de charges. Il n'y a donc pas de perte de pression significative contrairement à une étape de séparation qui comporterait un ou des équipements basse pression comme une colonne de fractionnement atmosphérique. De manière préférée, l'étape c) de séparation est mise en œuvre dans un séparateur haute pression. La température en entrée de l'étape c) peut être ajustée par rapport à la température en sortie de b), par exemple à l'aide d'un ou plusieurs échangeurs ou d'un quench gazeux ou liquide.

Selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité dudit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issu de l'étape c) est envoyé dans l'étape f) de séparation gaz/liquide. L'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C comporte également de l'hydrogène et des hydrocarbures légers.

Selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité dudit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issu de l'étape c) est envoyé dans la deuxième étape d) d'hydrocraquage.

De manière optionnelle, au moins une partie de l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issu de l'étape c) peut être recyclée en amont de l'étape b) d'hydrocraquage et/ou de l'étape a) d'hydrotraitement.

5 Une purge peut avantageusement être réalisée sur cette étape c), de préférence lorsque l'étape e) de séparation n'est pas mise en œuvre dans une étape distincte de l'étape c) de séparation, afin d'éviter l'accumulation de produits lourds polyaromatiques (HPNA) présents dans la boucle de recycle des coupes lourdes. En effet, les HPNA se forment progressivement lors de leur recycle dans la boucle de la seconde étape d'hydrocraquage d). Ceci a pour conséquence d'augmenter leur poids moléculaire. La présence des HPNA dans ladite boucle de recycle entraîne à terme une désactivation importante
10 du catalyseur. Une purge est donc nécessaire afin de limiter l'accumulation de ces produits HPNA, elle est réalisée de manière indirecte en envoyant une partie minoritaire de l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C vers l'étape f) de séparation, cette partie minoritaire de l'effluent représente de manière préférée moins de 10% en poids, et de manière très préférée moins de 5% en poids de la charge hydrocarbonée entrant dans l'étape a).

15 Deuxième étape d) d'hydrocraquage

Conformément à l'invention, le procédé comprend une deuxième étape d) d'hydrocraquage d'au moins une partie et de préférence la totalité dudit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C, issu de l'étape c), en mélange avec au moins une partie et de préférence la totalité dudit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point
20 d'ébullition supérieur à 380°C issus de l'étape e), dans le cas où ladite étape e) est mise en œuvre dans une étape distincte de ladite étape c) et une partie et de préférence la totalité de ladite fraction liquide non convertie comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C issue de l'étape g) de fractionnement, ladite étape d) opérant, en présence d'hydrogène et d'un deuxième catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 300 et 450°C, sous une
25 pression comprise entre 8 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 300 et 2000 L/L.

De préférence, l'étape d) d'hydrocraquage selon l'invention opère à une température comprise entre 320 et 440°C, de manière très préférée entre 330 et 430°C, sous une pression comprise
30 entre 10 et 18 MPa, et de manière très préférée entre 13 et 17 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 3 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 500 et 1500 L/L.

Ces conditions opératoires utilisées dans l'étape d) du procédé selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition

- inférieurs à 380°C supérieures à 15% poids et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 80% poids. Néanmoins, la conversion par passe dans l'étape d) est maintenue modérée afin de maximiser la sélectivité du procédé en produit ayant des points d'ébullitions compris entre 150 et 380°C (distillats moyens). La conversion par passe est notamment limitée par l'utilisation d'un taux
- 5 de recycle élevé sur la boucle de deuxième étape d'hydrocraquage réalisée par le recyclage d'effluents comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C et issus des étapes c) et/ou e) et/ou g). Ce taux est défini comme le ratio entre le débit massique de charge de l'étape d) et le débit massique de la charge de l'étape a), préférentiellement ce ratio est compris entre 0,2 et 4, de manière préférée entre 0,5 et 2.
- 10 Conformément à l'invention, l'étape d) d'hydrocraquage opère en présence d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage. De préférence, le catalyseur d'hydrocraquage de deuxième étape est choisi parmi les catalyseurs classiques d'hydrocraquage connus de l'Homme du métier. Le catalyseur d'hydrocraquage utilisé dans ladite étape d) peut être identique ou différent de celui utilisé dans l'étape b) et de préférence différent.
- 15 La description du catalyseur utilisé dans ladite deuxième étape d) d'hydrocraquage est identique à celle du catalyseur utilisé dans ladite première étape b).

Etape optionnelle d') d'hydrotraitement

Dans une variante du procédé, une étape d'hydrotraitement est avantageusement mise en œuvre en aval de ladite étape d) d'hydrocraquage.

- 20 Dans ce cas, le procédé comprend une étape d') d'hydrotraitement d'au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent issu de l'étape d) d'hydrocraquage, en mélange avec une charge liquide hydrocarbonée contenant au moins 50% poids et de préférence au moins 70% poids de composés bouillant en dessous de 380°C, ladite étape d') opérant en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, à une température comprise entre 300 et 450°C, sous une
- 25 pression comprise entre 8 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 5 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 300 et 2000 L/L.

- Dans ce cas, la charge entrant dans ladite étape d') comprend au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent issu de l'étape d) d'hydrocraquage et ladite charge liquide hydrocarbonée ou co-
- 30 charge légère hydrocarbonée.

De préférence, ladite charge liquide hydrocarbonée ou co-charge légère traitée dans l'étape d') d'hydrotraitement sont des distillats atmosphériques issus de la distillation atmosphérique du brut ou des procédés de craquage catalytique, de cokéfaction ou d'hydrocraquage de résidus. De préférence,

ladite charge est avantageusement choisie parmi les charges liquides hydrocarbonées issues de la distillation directe d'un pétrole brut (ou straight run selon la terminologie anglo-saxonne) et de préférence choisies parmi le gazole straight run, le Light Vacuum Gasoil Oil (LVGO) selon la terminologie anglo-saxonne ou distillat sous vide légers, et les charges liquides hydrocarbonées issues d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), de préférence le gazole de coker, d'une unité de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne) et/ou d'une unité d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide) et/ou d'une unité d'hydrotraitement de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide) et/ou d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne), de préférence les LCO (light cycle oil) ou gazoles légers issus d'une unité de craquage catalytique, et une charge gazole issue de la conversion de biomasse (estérification par exemple), lesdites charges peuvent être prises seules ou en mélange.

La teneur en soufre de ladite charge liquide hydrocarbonée traitée dans l'étape d') en mélange avec l'effluent issu de l'étape c) est usuellement supérieure à 0,01% poids, de préférence comprise entre 0,05 et 3% poids, de manière plus préférée entre 0,1 et 2% poids. La teneur en azote de ladite charge liquide hydrocarbonée traitée dans l'étape d) en mélange avec l'effluent issu de l'étape c) est usuellement supérieure à 30 ppm poids, de préférence comprise entre 50 et 5000 ppm poids, de manière plus préférée entre 100 et 3000 ppm poids.

Le traitement de l'effluent issu de l'étape d) en mélange avec ladite charge de type gazole dans ladite étape d') d'hydrotraitement permet en plus de désulfurer ladite charge liquide hydrocarbonée, de minimiser la formation de produits lourds polyaromatiques (HPNA). Minimiser la formation des HPNA permet de minimiser la purge requise sur la fraction liquide, résidu non convertie, (UCO) issue de l'étape g) de fractionnement et donc d'augmenter la conversion globale du procédé. Le taux de purge, correspondant au ratio entre le débit massique du flux de purge et le débit massique de la charge hydrocarbonée entrant dans le procédé selon l'invention est avantageusement compris entre 0 et 5% et de manière préférée entre 0 et 2%.

Les étapes d) et d') peuvent avantageusement être réalisées dans un même réacteur ou dans des réacteurs séparés. Dans le cas où elles sont réalisées dans un même réacteur, le réacteur comprend plusieurs lits catalytiques, les premiers lits catalytiques comprenant le ou les catalyseurs d'hydrocraquage et les lits catalytiques suivants comprenant le ou les catalyseurs d'hydrotraitement.

Dans le cas où les étapes d) et d') sont réalisées dans un même réacteur, une injection intermédiaire de la charge liquide hydrocarbonée est avantageusement mise en œuvre entre les différents lits catalytiques et de préférence en amont du premier lit catalytique comprenant le premier catalyseur d'hydrotraitement.

L'étape d') d'hydrotraitement opère avantageusement en présence d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement. De préférence, le catalyseur d'hydrotraitement est choisi parmi les catalyseurs classiques d'hydrotraitement connus de l'Homme du métier. Le catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans ladite étape d') peut être identique ou différent de celui utilisé dans l'étape a) et de préférence différent.

La description du catalyseur utilisé dans ladite étape d') d'hydrotraitement est identique à celle du catalyseur utilisé dans ladite étape a) d'hydrotraitement selon l'invention.

Etape e) de séparation gaz/liquide

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape e) de séparation gaz/liquide d'au moins l'effluent issu de l'étape d) d'hydrocraquage et éventuellement issu de l'étape d') optionnelle d'hydrotraitement, pour produire au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés convertis ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C et au moins un effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C, ladite étape e) étant mise en œuvre dans au moins un équipement haute température haute pression opérant à une pression comprise entre 8 et 25 MPa et de préférence entre 10 et 18 MPa et à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence entre 300 et 400°C, ladite étape e) étant mise en œuvre dans une seule et même étape que l'étape c) ou dans une étape distincte.

La description de ladite étape e) est identique à la description de l'étape c) ci-dessus.

Dans le mode de réalisation où ladite étape e) est mise en œuvre dans une seule et même étape que l'étape c), les conditions opératoires de ladite étape e) sont avantageusement identiques à celles de ladite étape c), les équipements des étapes c) et e) étant communs.

Dans ce cas, au moins une partie et de préférence la totalité dudit effluent issu de l'étape d) d'hydrocraquage et éventuellement de l'étape d') est avantageusement recyclé dans ladite étape c) de séparation. Dans ce cas, la charge entrant dans ladite étape f) de séparation est principalement constituée de l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C. Dans ce cas, la charge entrant dans ladite étape d) d'hydrocraquage est uniquement constituée de au moins une partie et de préférence la totalité dudit effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issu de l'étape c), en mélange avec une partie et de préférence la totalité de ladite fraction liquide non convertie comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C issue de l'étape g) de fractionnement.

Dans tous les cas, que les étapes c) et e) soient confondues ou pas, au moins ledit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issu de l'étape e) est envoyé dans l'étape f) de séparation.

Dans le mode de réalisation où ladite étape e) est mise en œuvre dans une étape distincte de l'étape c), ledit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issu de l'étape e) est envoyé dans l'étape f) de séparation en mélange avec au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issu de l'étape c).

Dans ce cas, au moins une partie et de préférence la totalité dudit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issu de l'étape e) est recyclé dans ladite étape d) d'hydrocraquage.

Dans ce cas, une purge peut avantageusement être réalisée de la même manière que dans l'étape c). Elle peut avantageusement être réalisée de manière indirecte en envoyant une partie minoritaire de l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C vers l'étape f) de séparation, cette partie minoritaire de l'effluent représente de manière préférée moins de 20% en poids, et de manière très préférée moins de 10% en poids de la charge hydrocarbonée entrant dans l'étape a).

La charge de ladite étape d) d'hydrocraquage est constituée d'au moins une partie et de préférence la totalité desdits effluents comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issus des étapes c) et e), qu'elles soient distinctes ou pas, et de la fraction liquide non convertie comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issu de l'étape g).

Etape f) de séparation gaz/liquide

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape f) de séparation gaz/liquide d'au moins l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issu de l'étape c) en mélange avec au moins l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issu de l'étape e), dans le cas où ladite étape e) est mise en œuvre dans une étape distincte de ladite étape c) pour produire au moins un effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène et au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C, et un effluent gazeux riche en hydrogène, ladite étape f) étant mise en œuvre dans au moins un équipement basse pression basse température opérant à une pression comprise entre 0,5 et 5 MPa et à une température comprise entre 30 et 100°C, de préférence entre 30 et 60°C. La température en entrée de l'étape f) peut être ajustée par rapport à la température en sortie de c) et/ou de e), par exemple à l'aide d'un ou plusieurs échangeurs ou d'un quench gazeux ou liquide.

L'étape f) de séparation peut avantageusement être mise en œuvre dans une succession de ballons séparateurs opérant à différentes températures et pressions, les températures pouvant être ajustées

par des échangeurs entre chaque ballon et la pression pouvant être ajustée au moyen de vannes de détente et/ou de turbine de récupération d'énergie.

- 5 L'effluent gazeux contenant au moins de l'hydrogène est avantageusement envoyé vers une étape de purification de l'hydrogène puis envoyé dans une étape de compression avant son recycle dans au moins les étapes a), b) et d) et éventuellement d'). L'effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène peut avantageusement être mélangé avec de l'hydrogène d'appoint avant ou après son introduction dans l'étape de compression, de préférence via un compresseur d'hydrogène d'appoint ou de make up selon la terminologie anglo-saxonne. L'étape de purification d'hydrogène peut comporter par exemple, une purge, un lavage aux amines, un PSA (Pressure Swing Adsorption selon la terminologie anglo-saxonne), une séparation membranaire. Si il y a plus d'un effluent gazeux, par exemple un effluent gazeux haute pression et un effluent gazeux basse pression, il peut y avoir des étapes de purification dédiées à chaque effluent gazeux. Après purification, ces effluents gazeux étant à différentes pressions, ils sont généralement injectés à différents étages de compression du compresseur de recycle d'hydrogène vers les étapes a), b), d) et éventuellement d').
- 15 L'effluent (ou les effluents) issus de f) et comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C est (sont) envoyé(s) vers l'étape g) de fractionnement

Etape g) de fractionnement

- Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape g) de fractionnement d'au moins une partie dudit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issus de l'étape f) pour produire au moins un effluent de type distillat atmosphérique comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant des points d'ébullition inférieurs à 380°C et une fraction liquide non convertie ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C dites UCO ou « unconverted oil » selon la terminaison anglo-saxonne.
- 20

- De préférence, ladite étape g) de fractionnement comprend une première étape de séparation comprenant un moyen de séparation tel que par exemple un ballon séparateur ou d'une colonne de stripping à la vapeur opérant de préférence à une pression comprise entre 0,5 et 2 MPa, qui a pour but de réaliser une séparation de l'hydrogène sulfuré (H_2S) d'au moins un effluent hydrocarboné produits dans les réacteur des étapes a), b), d), et éventuellement d'). L'effluent hydrocarboné, issu de cette première séparation peut avantageusement subir une distillation atmosphérique, et dans certains cas l'association d'une distillation atmosphérique et d'une distillation sous vide. La distillation a pour but de réaliser une séparation entre les produits hydrocarbonés de type distillats atmosphériques, c'est à dire généralement ayant des points d'ébullition inférieurs à 380°C et une fraction liquide (résidu) non convertie (UCO). Il est par exemple possible de soutirer une ou plusieurs bases (naphta et/ou essence, kérosène et/ou diesel) valorisables en pétrochimie ou en carburants.
- 25
- 30

Selon une autre variante, l'étape g) de fractionnement n'est constituée que d'une colonne de distillation atmosphérique. L'étape g) peut ainsi être dépourvue de colonne de stripping si la colonne de fractionnement en aval est résistante à la corrosion induite par l'hydrogène sulfuré, l'homme du métier utilise le terme de 'fractionnement acide' dans ce cas.

- 5 Les produits hydrocarbonés convertis ayant des points d'ébullition inférieurs à 380°C sont avantageusement distillés à pression atmosphérique pour obtenir plusieurs fractions de type distillats atmosphériques à point d'ébullition d'au plus 380°C, et de préférence une fraction gaz légers C1-C4, au moins une fraction essence et au moins une fraction distillats moyens kérosène et gazole.

- 10 Selon l'invention, la fraction liquide non convertie, (UCO) contenant des produits dont le point d'ébullition est supérieur à 380°C et issue de la distillation est au moins en partie introduite dans la deuxième étape d'hydrocraquage d) du procédé selon l'invention.

- 15 Une purge est réalisée en continu ou de manière intermittente sur cette étape afin d'éviter l'accumulation de produits lourds polyaromatiques (HPNA) présents dans la boucle de recycle de l'UCO. Elle est avantageusement réalisée en éliminant une partie du flux de la fraction liquide, résidu non convertie, (UCO) contenant des produits dont le point d'ébullition est supérieur à 380°C. Cette purge représente moins de 20%, de manière préférée moins de 10% et de manière très préférée moins de 5% en poids de la charge hydrocarbonée entrant à l'étape a). Cette purge peut être valorisée dans un FCC ou dans la fabrication de lubrifiants.

Description des figures

- 20 La figure 1 décrit le schéma général de mise en œuvre de l'invention.

- La charge (1) est envoyée avec un appoint d'hydrogène (2), éventuellement complété par de l'hydrogène recyclé (3), dans une première étape d'hydrotraitement a). L'effluent de la première étape d'hydrotraitement a) alimente une première étape d'hydrocraquage b) via la ligne (4) en mélange avec de l'hydrogène d'appoint (5) et/ou de l'hydrogène recyclé (6). L'effluent (7) de la première étape d'hydrocraquage b) est envoyé vers une étape c) de séparation permettant d'obtenir au moins une fraction contenant des distillats atmosphériques (8) et une fraction contenant du distillat sous vide (9). La fraction contenant les composés hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C (9) est envoyée dans une deuxième étape d'hydrocraquage d) en mélange avec de l'hydrogène d'appoint (11) et/ou de l'hydrogène recyclé (12). Une partie de la fraction (9) contenant les composés hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C peut-être purgée par la ligne (10) via les étapes f) et g). Une fraction liquide non convertie comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issue de l'étape g) est recyclée (13) est également introduite en entrée de la deuxième étape d'hydrocraquage d). L'effluent (14) de la deuxième étape d'hydrocraquage d) est envoyé vers une deuxième étape de séparation e) permettant d'obtenir au

moins une fraction contenant des distillats atmosphériques (19) et une fraction contenant du distillat sous vide (20). Une partie de la fraction (20) contenant du distillat sous vide peut-être purgée par la ligne (21) via les étapes f) et g). Les fractions (8) et (19) contenant des distillats atmosphériques, éventuellement en mélange avec les fractions (10) et/ou (21) contenant des distillats sous vide, sont traitées dans une étape f) de séparation permettant de récupérer au moins un gaz riche en hydrogène (22) destiné à être recyclé aux étapes a), et/ou b) et/ou d), et une fraction (23) contenant des distillats atmosphériques. La fraction (23) est ensuite envoyée dans une étape g) de fractionnement permettant d'obtenir au moins une fraction de type distillat atmosphérique (24) et une fraction de type distillat sous vide (25). Une purge (26) de la fraction de type distillat sous vide est effectuée de manière à éviter l'accumulation des HPNA dans le procédé. Les fractions (20) et (25) contenant majoritairement des distillats sous vide, diminuées éventuellement des purges (21) et/ou (26), constituent la fraction de distillat sous vide recyclée (13) qui est renvoyée vers la deuxième étape d'hydrocraquage d). Le gaz riche en hydrogène (22) permet de recycler l'hydrogène vers les étapes a) et/ou b) et/ou d) via les lignes (3), (6), (12).

La figure 2 décrit une variante de mise en œuvre de l'invention. Seules les différences principales par rapport à la figure 1 sont évoquées. Par rapport à la figure 1), l'étape e) de séparation est mise en œuvre avec l'étape c) de séparation dans une seule et même étape représentée comme l'étape c) sur la figure 2. Selon cette variante, l'effluent (14) de la deuxième étape d'hydrocraquage d) est envoyé en mélange avec l'effluent (7) de la première étape d'hydrocraquage b) vers une étape de séparation c) permettant d'obtenir au moins une fraction contenant des distillats atmosphériques (8) et une fraction contenant du distillat sous vide (9).

La figure 3 décrit le schéma de mise en œuvre de l'invention dans le mode de réalisation préféré dans lequel une fraction liquide hydrocarbonée de type gazole (15) est envoyée dans une étape d') d'hydrotraitement. Seules les différences principales par rapport à la figure 1 sont évoquées. Par rapport à la figure 1), l'effluent (14) de l'étape d) d'hydrocraquage est envoyé dans une étape d') d'hydrotraitement en mélange avec ladite charge liquide hydrocarbonée de type gazole (15) et éventuellement de l'hydrogène d'appoint (16) et/ou de l'hydrogène recyclé (17). L'effluent (18) de l'étape d') d'hydrotraitement est envoyée vers l'étape e) de séparation.

La figure 4 décrit une variante de mise en œuvre de l'invention. Seules les différences principales par rapport à la figure 3 sont évoquées. Par rapport à la figure 3), l'étape e) de séparation est mise en œuvre avec l'étape c) de séparation dans une seule et même étape représentée comme l'étape c) sur la figure 4. Selon cette variante, l'effluent (18) de l'étape d') d'hydrotraitement est envoyé en mélange avec l'effluent (7) de la première étape d'hydrocraquage b) vers une étape de séparation c) permettant d'obtenir au moins une fraction contenant des distillats atmosphériques (8) et une fraction contenant du distillat sous vide (9).

Pour les figures 1, 2, 3 et 4 :

- Une co-charge peut être injectée directement en entrée des étapes a), b), d) ou d') via des lignes non représentées.
- Pour chaque flux de matière (charge, co-charge, hydrogène d'appoint ou recyclé, fraction contenant des distillats, fraction contenant des distillats atmosphériques) décrit comme arrivant en entrée d'une étape, il est entendu que ces flux peuvent également être injectés en plusieurs points de l'étape, à l'image des gaz de trempe entre deux lits catalytiques par exemple.
- De même, un flux sortant d'une étape peut en pratique provenir de l'un des équipements nécessaires à l'étape.

Pour les figures 3 et 4, une partie de la fraction (24) de type distillat atmosphérique peut être recyclée de manière optionnelle en entrée de l'étape d') d'hydrotraitement.

Les exemples illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples :

Exemple 1 : comparatif : procédé HCK 2 étapes standards

Cet exemple est un cas de base comparatif dans lequel le procédé d'hydrocraquage de DSV « standard » est comparé à la présente invention.

Charge

L'unité d'hydrocraquage traite une charge gazole sous vide (VGO) décrite dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Description de la charge

Type		VGO
Débit	t/h	191
Densité	t/m ³	0,92
PI TBP	°C	300
PF TBP	°C	552
S	pds%	2,18
N	wtppm	1800

Conditions opératoires principales

La charge VGO est injectée dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrotraitement dans les conditions suivantes énoncées dans le Tableau 2 :

Tableau 2 : Conditions opératoires du R1

Réacteur		R1
Température	°C	385
Pression partielle H ₂	MPa	14
Catalyseur		NiMo sur alumine HR1058
VVH	h-1	1,67

- 5 Le catalyseur utilisé est un catalyseur NiMo sur alumine de type HR1058 commercialisé par la société Axens.

L'effluent de ce réacteur est ensuite mélangé à un flux d'hydrogène pour être refroidi puis est injecté dans un second réacteur dit d'hydrocraquage R2 opérant dans les conditions du Tableau 3 :

Tableau 3 : Conditions opératoires du R2

Réacteur		R2
Température	°C	390
Pression partielle H ₂	MPa	12,5
Catalyseur		Métal sur zéolithe HYK753
VVH	h-1	3

- 10 Le catalyseur utilisé est un catalyseur métal sur zéolithe de type HYK753 commercialisé par la société Axens.

- R1 et R2 constituent la première étape de l'hydrocraqueur, l'effluent de R2 est ensuite envoyé dans une étape de séparation composée d'un train de récupération de chaleur puis de séparation à haute pression incluant un compresseur de recycle et permettant de séparer d'une part l'hydrogène, le
- 15 sulfure d'hydrogène et l'ammoniac et d'autre part l'effluent alimentant une colonne de strippage puis une colonne de fractionnement atmosphérique afin de séparer des flux concentré en H₂S, naphta, kérosène, gazole à la spécification souhaitée, et un flux lourd non converti. Ce flux lourd non converti est injecté dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrocraquage R3 constituant la
- 20 seconde étape d'hydrocraquage. Ce réacteur R3 est mis en œuvre dans les conditions suivantes énoncées dans le Tableau 4 :

Tableau 4 : Conditions opératoires du R3

Réacteur		R3
Température	°C	345
Pression partielle H ₂	MPa	12,5
Catalyseur		Métal sur silice-alumine amorphe HDK766
VVH	h-1	3
Taux de recycle		1

Le catalyseur utilisé est un catalyseur métal sur silice-alumine amorphe de type HDK766 commercialisé par la société Axens.

5 L'effluent de R3 est ensuite injecté dans l'étape de séparation à haute pression en aval de la première étape d'hydrocraquage et recyclé. Le débit massique à l'entrée du réacteur R3 est égal au débit massique de la charge VGO, une purge correspondant à 2% massique du débit de la charge VGO est prise en fond de fractionnement sur le flux d'huile non-convertie.

La coupe distillat produit dans l'hydrocraqueur et récupérée de la colonne de fractionnement est conforme aux spécifications euro V, en particulier elle possède moins de 10ppm poids de soufre.

10 Résultats obtenus

Le rendement en distillats moyens de ce procédé est de 77% massique (85% volumique), pour une conversion globale de 98% massique des hydrocarbures dont le point d'ébullition est supérieur à 380°C.

Le volume de réacteur de R3 est 70 m³.

15 Avec ces conditions :

1. le débit du recycle en sortie de fractionnement est de 100% par rapport à la charge fraîche.
2. Le débit massique d'effluent entrant au fractionnement est de 200 % par rapport à la charge fraîche
3. Le débit de purge (i.e. UCO) est de 3,8 t/h.

20 Exemple 2 : Selon l'invention

Cet exemple est un schéma conforme à l'invention dans lequel les séparations sont effectuées à chaud.

Charge

Cet exemple traite une charge gazole sous vide (VGO) décrite dans le Tableau 1 :

Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont rigoureusement les mêmes que précédemment (cf. Tableau 2, 5 Tableau 3 et Tableau 4).

Cependant, l'effluent du R2 (étape b) est envoyé vers un séparateur c) . 3 effluents sont obtenus :

1. La fraction contenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C (ou 380-) qui est envoyée vers un séparateur f) puis vers un fractionnement g)
2. La fraction contenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C (ou 380+) qui est envoyée vers un réacteur d'hydrocraquage R3 (étape d))

L'effluent du R3 est envoyé vers un second séparateur (étape e). 3 effluents sont obtenus :

1. La fraction 380- est envoyée vers un séparateur gaz liquide (étape f))
2. La fraction 380+ est envoyée vers le réacteur d'hydrocraquage R3 (étape d).

Les conditions opératoires des séparateurs sont présentées ci-dessous (cf. Tableau 5).

Tableau 5 : Conditions opératoires des séparateurs

Température sep 1	375 °C
Pression sep 1	13,5 MPa
Température sep 2	345 °C
Pression sep 2	12,5 MPa

A ces conditions, les valeurs de ppNH₃ dissoutes dans le distillat sous vide (fraction 380+) sont (en rendement par rapport au débit entrant dans le ballon) :

1. Sortie ballon 1 : 75 ppm poids
2. Sortie ballon 2 : 70 ppm poids

Résultats obtenus

Avec ces conditions :

1. le débit du recycle en sortie de fractionnement g) (i.e. fraction 380+ en sortie du fractionnement) est de 12% par rapport à la charge fraîche (correspond à la mauvaise séparation des étapes c) et e)).

2. Le débit massique d'effluent entrant au fractionnement est de 100 % par rapport à la charge fraîche
3. Le débit de purge est de 2.86 t/h.

De manière inattendue, la mise en œuvre des séparateurs à chaud des étapes c) et e) dans les conditions opératoires énoncées permet, par rapport aux procédés dédiés de l'exemple 1 de :

- maximiser le rendement en distillats moyens sortie unité. En effet, la teneur en Azote équivalente (ppNH₃) en entrée de R3 est de l'ordre de 70ppm. De manière surprenante, ceci a un effet bénéfique sur la sélectivité du catalyseur qui passe de 75 à 80%. Ceci permet de gagner 2 points de rendements DM en sortie de R3. Le rendement en distillats moyens en sortie unité est de 79% massique (87,5% volumique), pour une conversion globale de 98% massique des hydrocarbures dont le point d'ébullition est supérieur à 380°C.
- minimiser la formation de produits lourds polyaromatiques (HPNA) (car le recycle est toujours effectué à chaud en présence d'hydrogène), ce qui se traduit par la limitation de la purge de la boucle de seconde étape d'hydrocraquage et donc d'augmenter la conversion du procédé,
- maximiser la conversion car la masse de HPNA générée étant plus faible, le débit de purge est plus faible.
- avoir un débit plus faible en entrée de fractionnement et donc minimiser le coût de cet équipement (débit de 100% contre 200%)

Exemple 3a : comparatif : procédés dédiés

Cet exemple est un cas de base comparatif dans lequel les procédés d'hydrocraquage de DSV ou VGO et d'hydrodésulfuration des gazoles (GO) sont mis en œuvre dans deux procédé séparés dédiés.

Charges

L'unité d'hydrocraquage traite une charge gazole sous vide (DSV) et l'unité d'HDS de gazole traite une charge gazole (GO) décrite dans le tableau 6 :

Tableau 6

Type		DSV	GO
Débit	t/h	191	200
Densité	t/m ³	0,92	0,83
PI TBP	°C	300	47
PF TBP	°C	552	416
S	pds%	2,18	0,68
N	Wtppm	1800	210

Conditions opératoires principales

• Hydrotraitement de Gazole

La charge GO est injectée dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrotraitement dans les conditions suivantes énoncées dans le Tableau 7 :

5

Tableau 7

Réacteur		HDS GO
Température	°C	336
Pression partielle H ₂	MPa	4
Catalyseur		CoMo sur alumine HR1246
VVH	h-1	1,04

Le catalyseur utilisé est un catalyseur CoMo sur alumine de type HR1246 commercialisé par la société Axens.

Le procédé d'HDS de gazole est ensuite composé d'un train de récupération de chaleur puis de séparation à haute pression incluant un compresseur de recycle et permettant de séparer d'une part l'hydrogène, les composé soufré et azoté et d'autre part l'effluent désulfuré alimentant un colonne de stripping à la vapeur afin de séparer le sulfure d'hydrogène et le naphta.

10

L'effluent gazole final a les propriétés suivantes énoncées dans le Tableau 8 :

Tableau 8

Type		GO
Débit	t/h	200
Densité	t/m ³	0,82
PI TBP	°C	151
PF TBP	°C	416
S	wtpm	10,00
N	wtpm	2

• Hydrocraqueur deux étapes

La charge VGO est injectée dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrotraitement dans les conditions suivantes énoncées dans le tableau 9 :

Tableau 9

Réacteur		R1
Température	°C	385
Pression partielle H ₂	MPa	14
Catalyseur		NiMo sur alumine HR1058
VVH	h-1	1,67

Le catalyseur utilisé est un catalyseur NiMo sur alumine de type HR1058 commercialisé par la société Axens.

L'effluent de ce réacteur est ensuite mélangé à un flux d'hydrogène pour être refroidi puis est injecté dans un second réacteur dit d'hydrocraquage R2 opérant dans les conditions du Tableau 10 :

5

Tableau 10

Réacteur		R2
Température	°C	390
Pression partielle		
H ₂	MPa	12,5
Catalyseur		Métal sur zéolithe HYK743
VVH	h-1	3

Le catalyseur utilisé est un catalyseur métal sur zéolithe de type HYK743 commercialisé par la société Axens.

R1 et R2 constituent la première étape de l'hydrocraqueur, l'effluent de R2 est ensuite envoyé dans une étape de séparation composée d'un train de récupération de chaleur puis de séparation à haute pression incluant un compresseur de recycle et permettant de séparer d'une part l'hydrogène, le sulfure d'hydrogène et l'ammoniac et d'autre part l'effluent alimentant une colonne de stripping puis une colonne de fractionnement atmosphérique afin de séparer des flux concentré en H₂S, naphta, kérosène, gazole à la spécification souhaitée, et un flux lourd non converti. Ce flux lourd non converti est injecté dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrocraquage R3 constituant la seconde étape d'hydrocraquage. Ce réacteur R3 est mis en œuvre dans les conditions suivantes énoncées dans le Tableau 11 :

10

15

Tableau 11

Réacteur		R3
Température	°C	345
Pression partielle		
H ₂	MPa	12,5
Catalyseur		Métal sur silice-alumine amorphe HDK766
VVH	h-1	3

Le catalyseur utilisé est un catalyseur métal sur silice-alumine amorphe de type HDK766 commercialisé par la société Axens.

L'effluent de R3 est ensuite injecté dans l'étape de séparation à haute pression en aval de la première étape d'hydrocraquage et recyclé. Le débit massique à l'entrée du réacteur R3 est égal au débit massique de la charge VGO, une purge correspondant à 2% massique du débit de la charge VGO est prise en fond de fractionnement sur le flux d'huile non-convertie.

20

La coupe distillat produit dans l'hydrocraqueur et récupérée de la colonne de fractionnement est conforme aux spécifications euro V, en particulier elle possède moins de 10ppm poids de soufre.

Résultats obtenus

5 Le rendement en distillat moyens de ce procédé est de 85% volumique, pour une conversion globale de 98% massique des hydrocarbures dont le point d'ébullition est supérieur à 380°C.

Exemple 3b : comparatif : co-traitement d'une charge DSV et d'une charge gazole dans un procédé d'hydrocraquage deux étapes

10 Cet exemple est un cas de base comparatif dans lequel les réactions d'hydrocraquage de DSV ou VGO et d'hydrodésulfuration des gazoles (GO) sont mis en œuvre dans un seul procédé d'hydrocraquage deux étapes (co-traitement des deux charges)

Charge

L'unité d'hydrocraquage traite une charge distillat sous vide (VGO) en mélange avec une charge gazole (GO) identiques à celles utilisées dans l'exemple 3a). Les caractéristiques des charges (VGO) et (GO) sont données dans le tableau 6.

15 Conditions opératoires principales

Le mélange des deux charges VGO et GO est injecté dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrotraitement R1 opérant dans des conditions identiques à celles utilisées dans le Tableau 2 de l'exemple 1.

20 L'effluent du réacteur R1 (a) est ensuite mélangé à un flux d'hydrogène pour être refroidi puis est injecté dans un second réacteur dit d'hydrocraquage R2 (b) opérant dans des conditions identiques à celles mise en œuvre dans l'exemple 1) et décrites dans le tableau 3:

25 R1 et R2 constituent la première étape de l'hydrocraqueur, l'effluent du réacteur R2 est ensuite envoyé dans une étape de séparation (f) composée d'un train de récupération de chaleur puis de séparation à haute pression incluant un compresseur de recycle et permettant de séparer d'une part l'hydrogène, le sulfure d'hydrogène et l'ammoniac et d'autre part l'effluent alimentant une colonne de stripping puis une colonne de fractionnement atmosphérique afin de séparer des flux concentrés en H₂S, naphta, kérosène, gazole à la spécification souhaitée, et un flux lourd non converti. Ce flux lourd non converti est injecté dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrocraquage R3 (d) constituant la seconde étape d'hydrocraquage. Ce réacteur R3 est mis en œuvre dans les mêmes
30 conditions que celles mises en œuvre dans l'exemple 1a) et sont décrites dans le tableau 4.

L'effluent du réacteur R3 (d) est ensuite injecté dans l'étape de séparation à haute pression en aval de la première étape d'hydrocraquage et recyclée. Le débit massique à l'entrée du réacteur R3 est égal au débit massique de la charge VGO, une purge correspondant à 2% massique du débit de la charge VGO est prise en fond de fractionnement sur le flux d'huile non-convertie.

5 Résultats obtenus

La coupe distillat produit dans l'hydrocraqueur et récupérée dans la colonne de fractionnement est conforme aux spécifications euro V, en particulier elle possède moins de 10ppm poids de soufre.

Le rendement en distillats moyens de ce procédé est de 80% volumique, pour une conversion globale de 98% massique des hydrocarbures dont le point d'ébullition est supérieur à 380°C.

10 Le volume total de catalyseur nécessaire pour ce schéma est 110m³.

Exemple 4 : Selon l'invention

Cet exemple est un schéma conforme à l'invention dans lequel l'hydrodésulfuration des gazoles a lieu en co-traitement avec l'effluent de seconde étape d'hydrocraquage (donc avec de l'UCO hydrocraqué). Ce schéma se compose donc d'un unique hydrocraqueur deux étapes (il n'y a pas de
15 procédé dédié à l'hydrodésulfuration du gazole).

Charges

Les charges sont similaires à l'exemple 3a et sont décrites dans le Tableau 6.

Conditions opératoires

La première étape du procédé (a) et b)) est exactement la même que la première étape selon
20 l'exemple 3a. R1 et R2 opèrent sur la même charge VGO ou DSV pure décrite dans le tableau 6.

L'effluent du réacteur R2 (b) est ensuite envoyé dans une étape c) de séparation composée d'un train de récupération de chaleur puis de séparation à haute pression et permettant de séparer d'une part la fraction 380- et d'autre part la fraction 380+. Le flux lourd 380+ est injecté dans un réacteur d'hydrocraquage R3 (d) constituant la seconde étape d'hydrocraquage. Ce réacteur est opéré dans
25 les conditions similaires aux cas précédents (cf. tableau 11).

Le catalyseur utilisé est un catalyseur métal sur silice-alumine amorphe de type HDK766 commercialisé par la société Axens.

L'effluent du réacteur R3 est ensuite mélangé à une charge GO identique à celle de l'exemple 3a (cf. charge GO décrite dans tableau 6). Cette charge GO a été préalablement préchauffée par un moyen

connu de l'homme du métier, par intégration thermique avec un autre flux du procédé. Le mélange constitué de l'effluent du réacteur R3 (d) et de la charge GO est ensuite injecté dans un réacteur d'hydrotraitement R4 (étape d') dont la cible est la désulfuration de la charge GO. Les conditions opératoires de ce réacteur sont les suivantes énoncées au Tableau 12 :

5

Tableau 12

Réacteur		R4
Température	°C	385
Pression partielle		
H ₂	MPa	12,5
Catalyseur		NiMo sur alumine HR1058
VVH	h-1	5,4

Le catalyseur utilisé est un catalyseur NiMo sur alumine de type HR1058 commercialisé par la société Axens.

L'effluent du réacteur R4 (d') est ensuite injecté dans une seconde étape de séparation (étape e). La fraction 380- est envoyée vers une fraction de séparation gaz/liquide (f). La fraction liquide est envoyée vers une colonne atmosphérique (g). La fraction 380+ issue de (e) est envoyée vers le réacteur de cracking R3 (étape d). Une purge de 1,5% est prélevée pour être envoyée vers la colonne atmosphérique g). Le fractionnement (g) permet de séparer les distillats atmosphériques correspondant à des coupes d'intérêt (essence, kérosène, gazole) et une fraction lourde (distillat sous vide) qui est envoyée vers le réacteur R3 (d) avec une purge de 1,5%.

15 Les conditions opératoires des séparateurs sont présentées ci-dessous (cf. Tableau 13).

Tableau 13 : Conditions opératoires des séparateurs

Température sep 1	375 °C
Pression sep 1	13,5 MPa
Température sep 2	345 °C
Pression sep 2	12.5 MPa

A ces conditions, les valeurs de ppNH₃ dissouts dans le distillat sous vide sont (en rendement par rapport au débit entrant dans le ballon) :

- Sortie ballon 1 : 75 ppm
- Sortie ballon 2 : 70 ppm

20

A ces conditions, les valeurs de ppH₂S dissouts dans le distillat sous vide sont (en rendement par rapport au débit entrant dans le ballon) :

1. Sortie ballon 1 : 1000 ppm

2. Sortie ballon 2 : 1000 ppm

Avec ces conditions :

- le débit du recycle en sortie de fractionnement (i.e. fraction 380+ en sortie du fractionnement) est de 12% par rapport à la charge fraîche (correspond à la mauvaise séparation des étapes c) et e)).
- Le débit massique d'effluent entrant au fractionnement est de 100 % par rapport à la charge fraîche

La coupe distillat produite récupérée de la colonne de fractionnement est conforme aux spécifications euro V, en particulier elle possède moins de 10ppm poids de soufre.

- 10 Le rendement en distillat moyens de ce procédé est de 87,5% volumique, pour une conversion globale de 99.2% massique des hydrocarbures dont le point d'ébullition est supérieur à 380°C.

De manière inattendue, la mise en œuvre du réacteur R4 de l'étape d') dans les conditions opératoires énoncées permet, par rapport aux procédés dédiés de l'exemple 3a) de :

- 15 • maximiser le rendement en distillats moyens sortie unité. En effet, la teneur en Azote équivalente (ppNH₃) en entrée de R3 est de l'ordre de 70ppm. De manière surprenante, ceci a un effet bénéfique sur la sélectivité du catalyseur qui passe de 75 à 80%. Ceci permet de gagner 2 points de rendements DM en sortie de R3. Le rendement en distillats moyens en sortie unité est de 79% massique (87.5% volumique), pour une conversion globale de 99.2 % massique des hydrocarbures dont le point d'ébullition est supérieur à 380°C.
- 20 • minimiser la formation de produits lourds polyaromatiques (HPNA) (car le recycle est toujours effectué à chaud en présence d'hydrogène), ce qui se traduit par la limitation de la purge de la boucle de seconde étape d'hydrocraquage et donc d'augmenter la conversion du procédé,
- et par rapport au co-traitement d'une charge DSV et d'une charge gazole dans un procédé d'hydrocraquage deux étapes :
 - 25 - de limiter le craquage de la charge de type gazole dans l'étape d'hydrotraitement ce qui se traduit par l'augmentation du rendement en distillats moyens,
 - en plus de désulfurer la charge de type gazole, de minimiser la formation de produits lourds polyaromatiques (HPNA), ce qui se traduit par la limitation de la purge de la boucle de seconde étape d'hydrocraquage et donc d'augmenter la conversion du procédé.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant au moins 10% poids de composés bouillant au-dessus de 340°C, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- 5 a) L'hydrotraitement desdites charges opérant, en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, à une température comprise entre 300 et 450°C, sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 300 et 2000 L/L,
- 10 b) Un premier hydrocraquage desdites charges opérant, en présence d'hydrogène et d'au moins un premier catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 300 et 450°C, sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 300 et 2000 L/L,
- 15 c) La séparation gaz/liquide d'au moins l'effluent issu de l'étape b) pour produire au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C et au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C, ladite étape c) étant mise en œuvre dans un équipement haute température haute pression opérant sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa et à une
- 20 température comprise entre 200 et 450°C,
- d) Un deuxième hydrocraquage d'au moins une partie dudit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issus de l'étape c), en mélange avec au moins une partie dudit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issus de l'étape e), dans le cas où ladite étape e) est mise
- 25 en œuvre dans une étape distincte de ladite étape c) et une partie de ladite fraction liquide non convertie comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C issue de l'étape g) de fractionnement, ladite étape d) opérant, en présence d'hydrogène et d'un deuxième catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 300 et 450°C, sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa, à une vitesse spatiale
- 30 comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 300 et 2000 L/L,

- 5 e) La séparation gaz/liquide d'au moins l'effluent issu de l'étape d) pour produire au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C et au moins un effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C, ladite étape e) étant mise en œuvre dans un équipement haute température haute pression opérant sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa et à une température comprise entre 200 et 450°C, ladite étape e) étant mise en œuvre dans une seule et même étape que l'étape c) ou dans une étape distincte,
- 10 f) La séparation gaz/liquide d'au moins l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issu de l'étape c) en mélange avec l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issu de l'étape e), dans le cas où ladite étape e) est mise en œuvre dans une étape distincte de ladite étape c) pour produire au moins un effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène et au moins un effluent comprenant les produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C, ladite étape f) étant mise en œuvre dans au moins un équipement basse pression
- 15 basse température opérant à une pression comprise entre 0,5 et 5 MPa et à une température comprise entre 30 et 100°C,
- 20 g) Le fractionnement d'au moins une partie dudit effluent comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C issus de l'étape f) pour produire au moins un effluent comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant des points d'ébullition inférieurs à 380°C et une fraction liquide non convertie comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel lesdites charges hydrocarbonées sont choisies parmi les distillats sous vide (DSV) issus de la distillation directe du brut ou issus des procédés d'hydrotraitement, d'hydroconversion ou d'hydrocraquage de résidus atmosphériques ou sous vide opérant en lit fixe, lit mobile, lit bouillonnant ou lit entraîné et les charges issues de la biomasse ou encore tout mélange des charges précédemment citées.
- 25
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans l'étape a) contient au moins un support amorphe choisi parmi l'alumine et la silice alumine et au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi au moins un élément des groupes
- 30 VIB et VIII non noble.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'étape b) d'hydrocraquage opère à une température comprise entre 320 et 440°C, sous une pression comprise entre 10 et 18 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 5 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 500 et 1500 L/L.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ledit équipement haute pression haute température de ladite étape c) opère sous une pression comprise entre 10 et 18 MPa, et à une température comprise entre 250 et 350°C.
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel au moins une partie de l'effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issu de l'étape c) est recyclée en amont de l'étape b) d'hydrocraquage et/ou de l'étape a) d'hydrotraitement.
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel l'étape d) d'hydrocraquage opère à une température comprise entre 320 et 440°C, sous une pression comprise entre 10 et 18 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 3 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 500 et 1500 L/L.
- 15 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel une étape d'hydrotraitement d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape d) d'hydrocraquage est mise en œuvre en aval de ladite étape d) d'hydrocraquage, en mélange avec une charge liquide hydrocarbonée contenant au moins 50% poids de composés bouillant en dessous de 380°C, ladite étape d') opérant en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, à une température comprise entre 300 et 450°C, sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 5 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 300 et 2000 L/L.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la charge liquide hydrocarbonée utilisée dans l'étape d') est choisies parmi les distillats atmosphériques issus de la distillation atmosphérique du brut ou des procédés de craquage catalytique, de cokéfaction ou d'hydrocraquage de résidus.
- 25 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel dans le cas où ladite étape e) est mise en œuvre dans une seule et même étape que l'étape c), au moins une partie dudit effluent issu de l'étape d) d'hydrocraquage et éventuellement de l'étape d') est recyclé dans ladite étape c) de séparation.
- 30 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel dans le cas où ladite étape e) est mise en œuvre dans une étape distincte de l'étape c), au moins une partie dudit effluent comprenant des produits hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C issu de l'étape e) est recyclé dans ladite étape d) d'hydrocraquage.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'équipement basse pression basse température de ladite étape f) opère à une température comprise entre 30 et 60°C.

- 5 13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel ladite étape g) de fractionnement comprend une première étape de séparation comprenant un moyen de séparation choisi parmi un ballon séparateur et une colonne de stripping à la vapeur, l'effluent hydrocarboné, issu de cette première séparation subit une distillation atmosphérique de manière à réaliser une séparation entre les produits hydrocarbonés ayant des points d'ébullition inférieurs à 380°C et une fraction liquide non convertie.

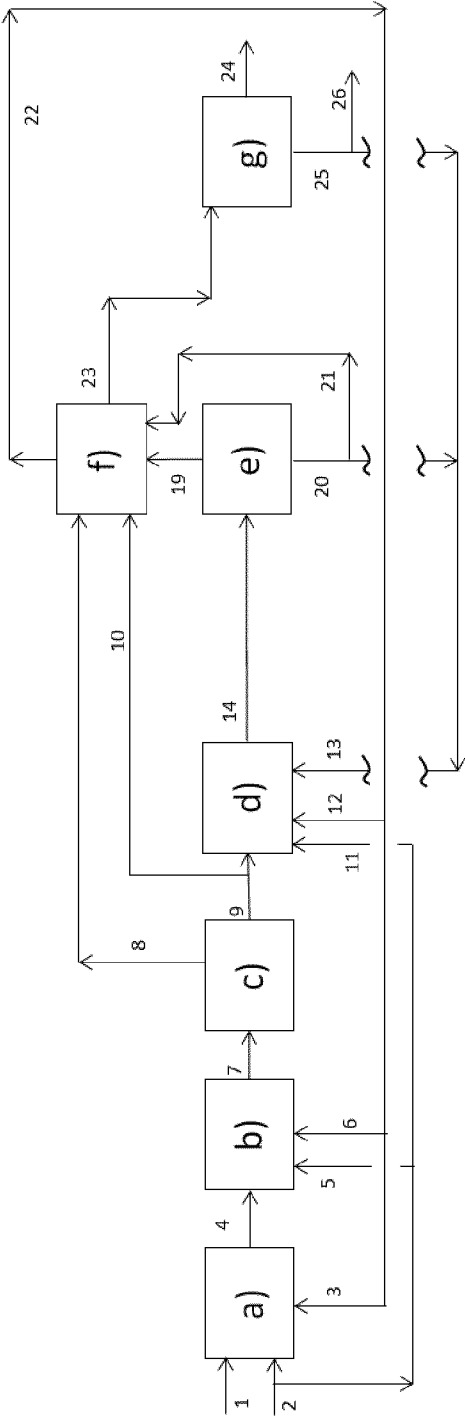


Figure 1

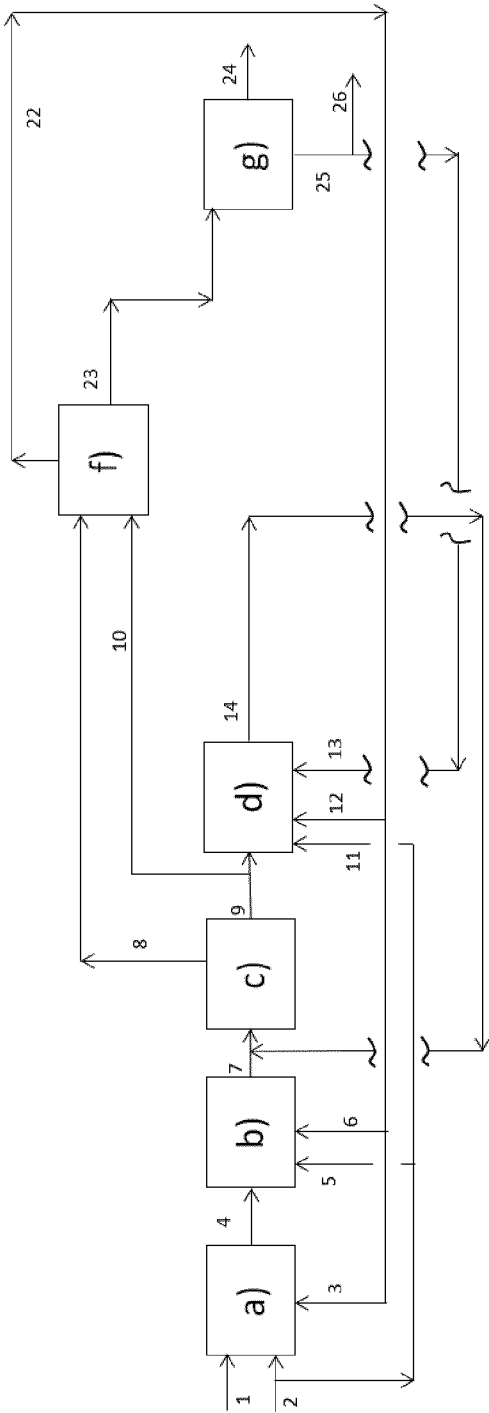


Figure 2

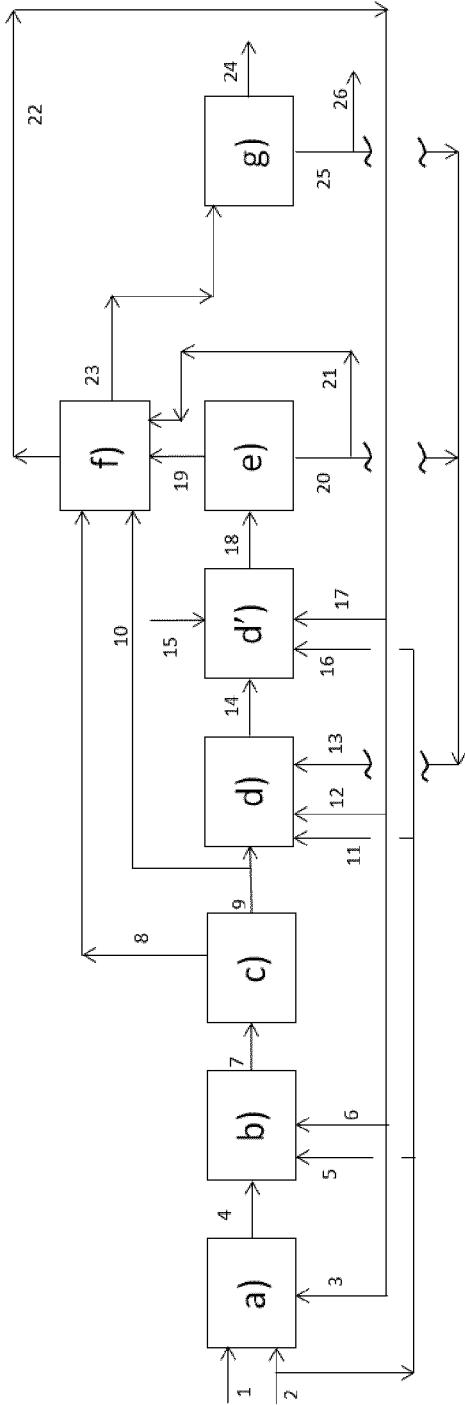


Figure 3

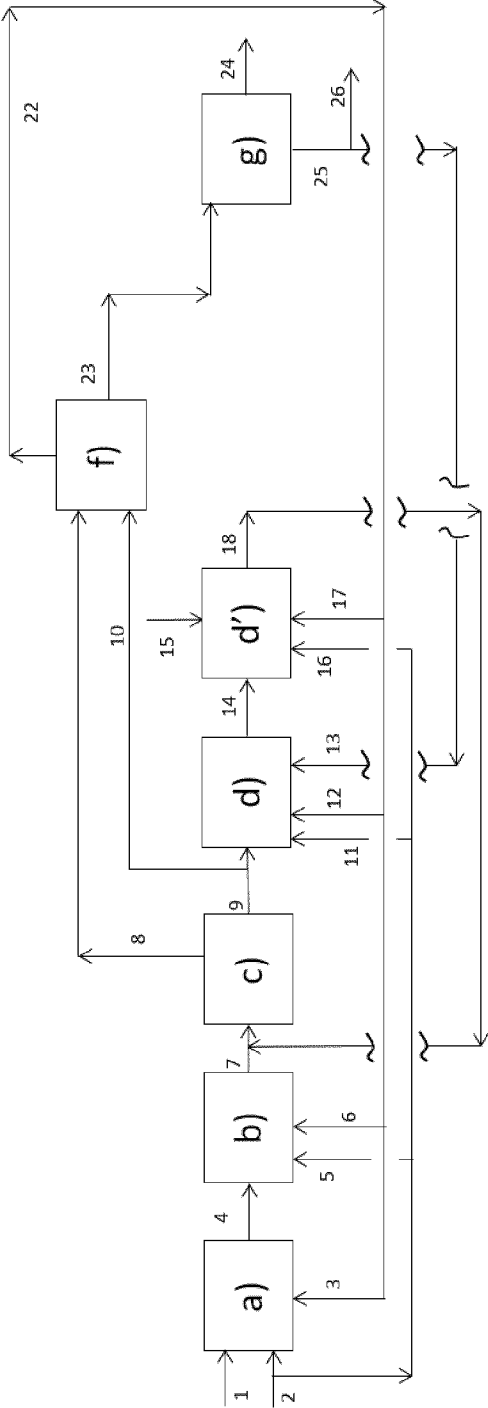


Figure 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/085156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G65/12 B01D53/00
ADD.

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)
B01D 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	US 2013/112595 A1 (AL-ABDULAL ALI HASAN [SA] ET AL) 9 May 2013 (2013-05-09) paragraph [0007] - paragraph [0012]; figure 2 paragraph [0029] -----	1-13
X	US 2006/131212 A1 (DAHLBERG ARTHUR J [US] ET AL) 22 June 2006 (2006-06-22) paragraph [0028] - paragraph [0044]; figure 1 -----	1-13
X	US 3 540 999 A (JACOBS WILLIAM L) 17 November 1970 (1970-11-17) column 8, line 28 - column 11, line 42; figure 1; example 1 -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

10 January 2019

Date of mailing of the international search report

18/01/2019

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engelen, Karen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/085156

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013112595	A1	09-05-2013	CA 2854335 A1 10-05-2013
			CN 104039932 A 10-09-2014
			US 2013112595 A1 09-05-2013
			WO 2013067315 A1 10-05-2013

US 2006131212	A1	22-06-2006	AR 053103 A1 25-04-2007
			AU 2005316780 A1 22-06-2006
			CA 2590868 A1 22-06-2006
			EP 1836281 A2 26-09-2007
			JP 2008524386 A 10-07-2008
			MY 139733 A 30-10-2009
			TW 200639244 A 16-11-2006
			US 2006131212 A1 22-06-2006
			WO 2006065643 A2 22-06-2006
			ZA 200705507 B 29-10-2008

US 3540999	A	17-11-1970	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/085156

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G65/12 B01D53/00 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) B01D 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	US 2013/112595 A1 (AL-ABDULAL ALI HASAN [SA] ET AL) 9 mai 2013 (2013-05-09) alinéa [0007] - alinéa [0012]; figure 2 alinéa [0029]	1-13
X	US 2006/131212 A1 (DAHLBERG ARTHUR J [US] ET AL) 22 juin 2006 (2006-06-22) alinéa [0028] - alinéa [0044]; figure 1	1-13
X	US 3 540 999 A (JACOBS WILLIAM L) 17 novembre 1970 (1970-11-17) colonne 8, ligne 28 - colonne 11, ligne 42; figure 1; exemple 1	1-13
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
10 janvier 2019	18/01/2019	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Engelen, Karen

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/085156

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013112595 A1	09-05-2013	CA 2854335 A1	10-05-2013
		CN 104039932 A	10-09-2014
		US 2013112595 A1	09-05-2013
		WO 2013067315 A1	10-05-2013

US 2006131212 A1	22-06-2006	AR 053103 A1	25-04-2007
		AU 2005316780 A1	22-06-2006
		CA 2590868 A1	22-06-2006
		EP 1836281 A2	26-09-2007
		JP 2008524386 A	10-07-2008
		MY 139733 A	30-10-2009
		TW 200639244 A	16-11-2006
		US 2006131212 A1	22-06-2006
		WO 2006065643 A2	22-06-2006
		ZA 200705507 B	29-10-2008

US 3540999 A	17-11-1970	AUCUN	
