

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
16 juillet 2020 (16.07.2020)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/144095 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 45/08 (2006.01) C10G 45/52 (2006.01)

C10G 47/14 (2006.01) C10G 65/12 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2020/050014

(22) Date de dépôt international :

02 janvier 2020 (02.01.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1900207 09 janvier 2019 (09.01.2019) FR

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

(72) Inventeurs : GUILLON, Emmanuelle ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). DUBREUIL, Anne-Claire ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). DAUDIN, Antoine ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

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

(54) Title: TWO-STAGE HYDROCRACKING PROCESS FOR PRODUCING NAPHTHA, COMPRISING A HYDROGENATION STAGE IMPLEMENTED DOWNSTREAM OF THE SECOND HYDROCRACKING STAGE

(54) Titre : PROCEDE D' HYDROCRAQUAGE EN DEUX ETAPES POUR LA PRODUCTION DE NAPHTHA COMPRENANT UNE ETAPE D'HYDROGENATION MISE EN ŒUVRE EN AVAL DE LA DEUXIEME ETAPE D'HYDROCRAQUAGE

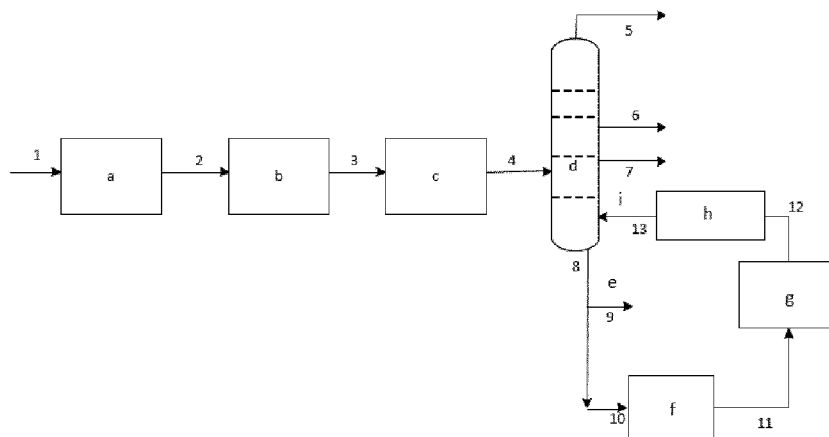


Figure 1

(57) Abstract: The present invention relates to the implementation of a two-stage hydrocracking process for producing naphtha, comprising a hydrogenation stage located downstream of the second hydrocracking stage, said hydrogenation stage treating the effluent produced in the second hydrocracking stage in the presence of a specific hydrogenation catalyst. In addition, the hydrogenation and second hydrocracking stages are implemented under specific operating conditions and in particular under very specific temperature conditions.

(57) Abrégé : La présente invention réside dans la mise en œuvre d'un procédé d'hydrocraquage en 2 étapes pour la production de naphtha, comprenant une étape d'hydrogénation placée en aval de la deuxième étape d'hydrocraquage, l'étape d'hydrogénation traitant l'effluent issu de la 2ème étape d'hydrocraquage en présence d'un catalyseur d'hydrogénation spécifique. De plus, les étapes d'hydrogénation et de

SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

deuxième étape d'hydrocraquage sont mises en œuvre dans des conditions opératoires spécifiques et en particulier dans des conditions de température bien spécifiques.

**PROCEDE D' HYDROCRAQUAGE EN DEUX ETAPES POUR LA PRODUCTION DE
NAPHTA COMPRENANT UNE ETAPE D'HYDROGENATION MISE EN ŒUVRE EN AVAL
DE LA DEUXIEME ETAPE D'HYDROCRAQUAGE**

Domaine technique

- 5 L'invention concerne un procédé d'hydrocraquage en deux étapes permettant d'éliminer les composés aromatiques polycycliques lourds (HPNA) sans diminuer le rendement en produits valorisables.

- Les procédés d'hydrocraquage sont couramment utilisés en raffinerie pour transformer des mélanges hydrocarbonés en produits aisément valorisables. Ces procédés peuvent être
- 10 utilisés pour transformer des coupes légères telles que par exemple des essences en coupes plus légères (LPG). Ils sont toutefois habituellement plutôt utilisés pour convertir des charges plus lourdes (telles que des coupes pétrolières ou synthétiques lourdes, par exemple des gasoils issus de distillation sous vide ou des effluents d'une unité Fischer-Tropsch) en essence ou naphtha, kérosène, gasoil.
- 15 Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant constituer d'excellentes bases pour huiles. Un des effluents particulièrement ciblé par le procédé d'hydrocraquage est le distillat moyen (fraction qui contient la coupe gazole et la coupe kérosène), c'est-à-dire des coupes à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et à point d'ébullition final inférieur au point d'ébullition initial du résidu, par
- 20 exemple inférieur à 340°C, ou encore à 370°C. La coupe Essence Légère (ayant un point d'ébullition initial supérieur à 20°C et un point d'ébullition final inférieur à 80°C), ou « Light Naphta » selon la terminologie anglo-saxonne, et la coupe Essence Lourde (ayant un point d'ébullition initial supérieur à 70°C et un point d'ébullition final inférieur à 250°C), ou « Heavy Naphta » selon la terminologie anglosaxonne, sont également recherchées pour des
- 25 utilisations dans les bases carburant ou pour la pétrochimie, et certains procédés d'hydrocraquage sont adaptés pour maximiser la production de la coupe « Heavy Naphta ».

L'hydrocraquage est un procédé qui tire sa flexibilité de trois éléments principaux qui sont, les conditions opératoires utilisées, les types de catalyseurs employés et le fait que l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées peut être réalisé en une ou en deux étapes.

En particulier, l'hydrocraquage des distillats sous vide ou DSV permet de produire des coupes légères (Gasoil, Kérosène, Naphtas,...) 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 convertie 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 dans le cas où il s'agit d'un procédé d'hydrocraquage en 1 étape ou à l'entrée d'un deuxième réacteur d'hydrocraquage traitant la fraction non convertie à l'issue de l'étape de fractionnement, dans le cas où il s'agit d'un procédé d'hydrocraquage en 2 étapes.

Il est connu que le recycle de ladite fraction non convertie issue de l'étape de fractionnement vers la deuxième étape d'hydrocraquage d'un procédé en 2 étapes conduit à la formation de composés aromatiques lourds (polycycliques) nommé HPNA durant les réactions de craquage et ainsi à l'accumulation indésirable desdits composés dans la boucle de recyclage, conduisant à la dégradation des performances du catalyseur de la 2ème étape d'hydrocraquage et/ou à son encrassement. Une purge est généralement installée sur le recycle de ladite fraction non convertie, en général sur la ligne en fond de fractionnement, afin de déconcentrer la boucle de recycle en composés HPNA, le débit de purge étant ajusté de manière à équilibrer leur débit de formation. En effet, plus les HPNA sont lourds, plus ils ont tendance à rester dans cette boucle, à s'accumuler, et à s'alourdir.

Or, la conversion globale d'un procédé d'hydrocraquage en deux étapes est directement liée à la quantité de produits lourds purgés en même temps que les HPNA. Cette purge mène donc à une perte en produits valorisables qui sont également extraits avec les HPNA via cette purge.

En fonction des conditions opératoires du procédé, ladite purge peut être comprise entre 0 et 5% poids de la fraction lourde non convertie (UCO) par rapport à la charge mère DSV entrante, et de préférence entre 0,5% et 3%poids. Le rendement en produits valorisables est donc réduit d'autant, ce qui constitue une perte économique non négligeable pour le raffineur.

Dans toute la suite du texte, les composés HPNA sont définis comme des composés aromatiques polycycliques ou polynucléaires qui comprennent donc plusieurs noyaux ou cycles benzéniques condensés. On les nomme habituellement PNA, Polynuclear Aromatics

selon la terminologie anglo-saxonne, pour les plus légers d'entre eux, et HPA ou HPNA, Heavy PolyNuclear Aromatics selon la terminologie anglo-saxonne, pour les composés comprenant au moins sept noyaux aromatiques (tels que par exemple le Coronène, composé à 7 cycles aromatiques). Ces composés formés lors de réactions secondaires
5 indésirables, sont stables et très difficiles à hydrocraquer.

Technique antérieure

Il existe différents brevets qui concernent des procédés qui cherchent à traiter spécifiquement le problème lié aux HPNA de manière à ce qu'ils ne nuisent pas au procédé à la fois en terme de performances, de durée de cycle, et d'opérabilité.

- 10 Certains brevets revendiquent l'élimination des composés HPNA par fractionnement, distillation, extraction au solvant ou adsorption sur une masse de captation (WO2016/102302, US8852404 US9580663, US5464526 et US4775460).

Une autre technique consiste à hydrogéner les effluents contenant les HPNA afin de limiter leur formation et accumulation dans la boucle de recycle.

- 15 Le brevet US3929618 décrit un procédé pour hydrogéner et ouvrir les cycles de charges hydrocarbonées contenant des hydrocarbures polycycliques condensés en présence d'un catalyseur à base de zéolithe NaY et échangé au Nickel.

Le brevet US4931165 décrit un procédé d'hydrocraquage en une étape avec recycle comprenant une étape d'hydrogénation sur la boucle de recycle des gaz.

- 20 Le brevet US4618412 décrit un procédé d'hydrocraquage en une étape dans lequel l'effluent non converti issu de l'étape d'hydrocraquage contenant des HPNA est envoyé dans une étape d'hydrogénation sur un catalyseur à base de Fer et de métaux alcalins ou alcalino-terreux, à des températures comprises entre 225 et 430°C avant d'être recyclé dans l'étape d'hydrocraquage.

- 25 Le brevet US5007998 décrit un procédé d'hydrocraquage en une étape dans lequel l'effluent non converti issu de l'étape d'hydrocraquage contenant des HPNA est envoyé dans une étape d'hydrogénation sur un catalyseur zéolithique d'hydrogénation (zéolithe avec des tailles de pores entre 8 et 15 Å) comprenant également un composant d'hydrogénation et une argile.

Le brevet US5139644 décrit un procédé similaire à celui du brevet US5007998 avec un couplage à une étape d'adsorption des HPNA sur un adsorbant.

Le brevet US5364514 décrit un procédé de conversion comprenant une première étape d'hydrocraquage, l'effluent issu de cette première étape étant ensuite scindé en deux effluents. Une partie de l'effluent issu de la première étape d'hydrocraquage est envoyée
5 dans une deuxième étape d'hydrocraquage pendant que l'autre partie de l'effluent issu de la première étape d'hydrocraquage est envoyée simultanément dans une étape d'hydrogénation d'aromatiques utilisant un catalyseur comprenant au moins un métal noble du groupe VIII sur un support amorphe ou cristallin. Les effluents produits dans lesdites
10 étapes d'hydrogénation et de deuxième étape d'hydrocraquage sont ensuite envoyée dans une même étape de séparation ou dans des étapes de séparation dédiées.

La demande de brevet US2017/362516 décrit un procédé d'hydrocraquage en deux étapes comprenant une première étape d'hydrocraquage suivi du fractionnement du flux hydrocraqué produisant un effluent non converti comprenant des HPNA qui est recyclé et
15 appelé flux de recycle. Ce flux de recycle est ensuite envoyé dans une étape d'hydrotraitement qui permet la saturation par hydrogénation des composés aromatiques HPNA. Cette étape d'hydrotraitement produit un flux hydrogéné qui est ensuite envoyé dans une deuxième étape d'hydrocraquage.

Le critère essentiel de l'invention de US2017/362516 réside dans le fait que l'étape
20 d'hydrotraitement permettant l'hydrogénation des HPNA est située en amont de la deuxième étape d'hydrocraquage. L'étape d'hydrotraitement et la deuxième étape d'hydrocraquage peuvent être réalisées dans deux réacteurs différents ou dans un même réacteur. Dans le cas où elles sont réalisées dans un même réacteur, ledit réacteur comprend un premier lit catalytique comprenant le catalyseur d'hydrotraitement permettant la saturation des
25 aromatiques, suivi de lits catalytiques comprenant le catalyseur d'hydrocraquage de deuxième étape.

Le catalyseur d'hydrotraitement mis en œuvre est un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et de préférence un métal noble du groupe VIII comprenant le rhénium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, l'osmium, l'iridium, le platine et/ou l'or, ledit
30 catalyseur pouvant optionnellement comprendre également au moins un métal non noble et de préférence le cobalt, le nickel, le vanadium, le molybdène et/ou le tungstène, supporté de

préférence sur l'alumine. D'autres catalyseurs zéolithiques et/ou des catalyseurs d'hydrogénation non supportés peuvent être utilisés.

Les travaux de recherche effectués par le demandeur l'ont conduit à découvrir une mise en œuvre améliorée du procédé d'hydrocraquage qui permet de limiter la formation de HPNA dans la 2eme étape d'un schéma d'hydrocraquage en 2 étapes et donc d'augmenter la durée de cycle du procédé en limitant la désactivation du catalyseur d'hydrocraquage. Un autre avantage de la présente invention permet de minimiser la purge et donc de maximiser les produits valorisables et en particulier le rendement en naphta.

La présente invention réside dans la mise en œuvre d'un procédé d'hydrocraquage en 2 étapes pour la production de naphta, comprenant une étape d'hydrogénation placée en aval de la deuxième étape d'hydrocraquage, l'étape d'hydrogénation traitant l'effluent issu de la 2eme étape d'hydrocraquage en présence d'un catalyseur d'hydrogénation spécifique. De plus, les étapes d'hydrogénation et de deuxième étape d'hydrocraquage sont mises en œuvre dans des conditions opératoires spécifiques et en particulier dans des conditions de température bien spécifiques.

Résumé de l'invention

En particulier, la présente invention concerne un procédé de production de naphta et en particulier de « heavy naphta » à partir de charges hydrocarbonées contenant au moins 20% en volume et de préférence au moins 80% en volume de composés bouillant au-dessus de 340°C, ledit procédé comprenant et de préférence constitué d'au moins les étapes suivantes :

a) Une étape d'hydrotraitement desdites charges en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, à une température comprise entre 200 et 450°C, sous une pression comprise entre 2 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 100 et 2000 NL/L,

b) une étape d'hydrocraquage d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a), l'étape b) d'hydrocraquage opérant, en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 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 80 et 2000 NL/L,

c) une étape de séparation à haute pression de l'effluent issu de l'étape b) d'hydrocraquage pour produire au moins un effluent gazeux et un effluent hydrocarboné liquide,

5 d) une étape de distillation d'au moins une partie de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'étape c) mise en œuvre dans au moins une colonne de distillation, étape de laquelle il est soutiré :

- une fraction gazeuse,
- 10 - au moins une fraction comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant au moins 80% en volume de produits bouillant à une température inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 220°C, de manière préférée inférieure à 190°C et de manière plus préférée inférieure à 175°C, et
- 15 - une fraction liquide non convertie ayant au moins 80% en volume de produits ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C, de préférence supérieur à 190°C, de manière préférée supérieur à 220°C et de manière plus préférée supérieur à 250°C,

e) éventuellement une purge d'au moins une partie de ladite fraction liquide non convertie contenant des HPNA, ayant au moins 80% en volume de produits ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C, avant son introduction dans l'étape f),

f) une deuxième étape d'hydrocraquage d'au moins une partie de la fraction liquide non
20 convertie ayant au moins 80% en volume de produits ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C, issu de l'étape d) et éventuellement purgée, ladite étape f) opérant en présence d'hydrogène et d'au moins un deuxième catalyseur d'hydrocraquage, à une température TR1 comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 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
25 rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 2000 NL/L,

g) une étape d'hydrogénation d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape f) opérant en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation, à une température TR2 comprise entre 150 et 470°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 50 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport
30 volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 4000 NL/L, ledit

catalyseur d'hydrogénation comprenant au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel, le cobalt, le fer, le palladium, le platine, le rhodium, le ruthénium, l'osmium et l'iridium seul ou en mélange et ne contenant pas de métal du groupe VIB et d'un support choisi parmi les supports oxydes réfractaires, et dans laquelle la température TR2 est inférieure d'au
5 moins 10°C à la température TR1,

h) une étape de séparation à haute pression de l'effluent issu de l'étape g) d'hydrogénation pour produire au moins un effluent gazeux et un effluent hydrocarboné liquide,

i) le recyclage dans ladite étape d) de distillation, d'au moins une partie de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'étape h).

10 La température exprimée pour chaque étape est de préférence une température moyenne pondérée sur l'ensemble du ou des lits catalytiques, ou la température WABT selon la terminologie anglo-saxonne, par exemple telle que définie dans l'ouvrage (Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua, Jorge Ancheyta, James G. Speight - 2007 - Science).

Un avantage de la présente invention est de fournir un procédé d'hydrocraquage en deux
15 étapes d'une charge DSV permettant à la fois de maximiser le rendement global dudit procédé en coupe dite « heavy naphta » et d'augmenter la durée de cycle du procédé en limitant la désactivation du catalyseur d'hydrocraquage. La purge peut également être minimisée, ce qui maximise la conversion globale du procédé.

Dans toute la suite du texte on entend par fraction « heavy naphta » selon la terminologie
20 anglo-saxonne, la fraction essence lourde issue de la distillation atmosphérique en sortie de l'hydrocraqueur. Ladite fraction comprend avantageusement au moins 80% en volume de produits bouillant à une température d'ébullition comprise entre 70 et 250°C et de préférence entre 75 et 220°C, de manière préférée entre 80 et 190°C et de manière plus préférée entre 80 et 175°C.

25 On entend par fraction « light naphta » selon la terminologie anglo-saxonne, la fraction essence légère issue de la distillation atmosphérique en sortie de l'hydrocraqueur. Ladite fraction comprend avantageusement au moins 80% en volume de produits bouillant à une température d'ébullition comprise entre 20 et 80°C, de préférence entre 25 et 75 °C et de manière préférée entre 30 et 70°C.

Charges

La présente invention concerne un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées appelées charge mère, contenant au moins 20% en volume, et de préférence au moins 80% en volume, de composés bouillant au-dessus de 340°C, de préférence au-dessus de 350°C et de manière préférée entre 350 et 580 °C (c'est-à-dire correspondant à des composés contenant au moins 15 à 20 atomes de carbone).

Lesdites charges hydrocarbonées peuvent avantageusement être choisies parmi les VGO (Vacuum gas oil) selon la terminologie anglo-saxonne ou distillats sous vide (DSV) ou les gazoles, tels que par exemple les gazoles issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC (par exemple le LCO ou Light Cycle Oil selon la terminologie anglo-saxonne), le coker ou la viscoréduction ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, ou encore des distillats provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), ou encore la charge peut avantageusement être une huile désasphaltée, ou des charges issues de la biomasse ou encore tout mélange des charges précédemment citées et de préférence, les VGO.

Les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch sont exclues.

La teneur en azote des charges mères traitées 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 mères 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.

La charge peut éventuellement contenir des métaux. La teneur cumulée en nickel et vanadium des charges traitées dans le procédé selon l'invention est de préférence inférieure à 1 ppm poids.

La charge peut éventuellement contenir des asphaltènes. La teneur en asphaltènes 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 la charge contient 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.

Etape a)

- 5 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 200 et 450°C, sous une pression comprise entre 2 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 100 et 2000 NL/L.

Les conditions opératoires telles que température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse spatiale horaire, pourront être très variables en fonction de la nature de la charge, de la qualité des produits désirés et des installations dont dispose le raffineur.

- 15 De préférence, l'étape a) d'hydrotraitement selon l'invention opère à une température comprise entre 250 et 450°C, de manière très préférée entre 300 et 430°C, sous une pression comprise entre 5 et 20 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 300 et 1500 NL/L.

- 20 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.

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

L'effluent issu de l'étape d'hydrotraitement et dont une partie entre 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.

Etape b)

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
5 comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 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 80 et 2000 NL/L.

De préférence, l'étape b) d'hydrocraquage selon l'invention opère à une température comprise entre 320 et 450°C, de manière très préférée entre 330 et 435°C, sous une
10 pression comprise entre 3 et 20 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 4 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 200 et 2000 NL/L.

Dans un mode de réalisation permettant de maximiser la production de « heavy naphta », les conditions opératoires utilisées dans le procédé selon l'invention permettent généralement
15 d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant au moins 80% en volume de produits ayant des points d'ébullition inférieurs 250°C, de préférence inférieurs à 220°C, de manière préférée inférieurs à 190°C, et de manière plus préférée inférieurs à 175°C, supérieures à 15%poids et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%poids.

20 L'étape b) d'hydrocraquage selon l'invention couvre les domaines de pression et de conversion allant de l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression. On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant à des conversions modérées, généralement inférieures à 40%, et fonctionnant à basse pression, de préférence entre 2 MPa et 6 MPa. L'hydrocraquage haute pression est généralement réalisé à des
25 pressions plus fortes comprises entre 5 MPa et 25 MPa, de manière à obtenir des conversion supérieures à 50%.

L'étape a) d'hydrotraitement et l'étape b) d'hydrocraquage 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
30 premiers lits catalytiques comprenant le ou les catalyseurs d'hydrotraitement et les lits catalytiques suivants comprenant le ou les catalyseurs d'hydrocraquage.

Catalyseur de l'étape b) d'hydrocraquage

Conformément à l'invention, l'étape b) d'hydrocraquage opère en présence d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage.

Le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage utilisé(s) dans l'étape b) d'hydrocraquage sont des catalyseurs classiques d'hydrocraquage connus de l'Homme du métier, de type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydro-déshydrogénante et éventuellement au moins une matrice liante. La fonction acide est apportée par des supports de grande surface (150 à 800 m².g⁻¹ généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes. La fonction hydro-déshydrogénante est apportée par au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et/ou au moins un métal du groupe VIII.

De préférence, le ou les catalyseurs d'hydrocraquage utilisés dans l'étape b) comprennent une fonction hydro-déshydrogénante 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 parmi le cobalt et le nickel. De préférence, le(s)dit(s) catalyseurs comprennent également 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. Des fonctions hydro-déshydrogénantes de type NiMo, NiMoW, NiW sont préférées.

De préférence, la teneur en métal du groupe VIII dans le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 0,5 et 15% poids et de préférence entre 1 et 10% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes par rapport à la masse totale de catalyseur.

De préférence, la teneur en métal du groupe VIB dans le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 5 et 35% poids, et de préférence entre 10 et 30% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes par rapport à la masse totale de catalyseur.

Le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage utilisés dans l'étape b) peuvent également comprendre 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), éventuellement au moins un élément du

groupe VIIB (manganèse préféré), et éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium préféré).

De préférence, le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage utilisés dans l'étape b) comprennent au moins une matrice minérale poreuse amorphe ou mal cristallisée de type oxyde choisie
5 parmi les aluminés, les silices, les silice-aluminés, les aluminates, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, le zircone, l'oxyde de titane, l'argile, seuls ou en mélange, et de préférence les aluminés ou les silice-aluminés, seules ou en mélange.

De préférence, la silice-alumine contient plus de 50% poids d'alumine, de préférence plus de 60% poids d'alumine.

10 De préférence, le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage utilisés dans l'étape b) comprennent également éventuellement une zéolithe choisie parmi les zéolithes Y, de préférence parmi les zéolithes USY, seules ou en combinaison, avec d'autres zéolithes parmi les zéolithes beta, ZSM-12, IZM-2, ZSM-22, ZSM-23, SAPO-11, ZSM-48, ZBM-30, seules ou en mélange. De manière préférée la zéolithe est la zéolithe USY seule.

15 Dans le cas où ledit catalyseur comprend une zéolithe, la teneur en zéolithe dans le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 0,1 et 80% poids, de préférence comprise entre 3 et 70% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage de zéolithe par rapport à la masse totale de catalyseur.

Un catalyseur préféré comprend, et est de préférence constitué, d'au moins un métal du
20 groupe VIB et éventuellement d'au moins un métal du groupe VIII non noble, d'au moins un élément promoteur, et de préférence le phosphore, d'au moins une zéolithe Y et d'au moins un liant alumine.

Un catalyseur encore plus préféré comprend, et est de préférence constitué, du nickel, du molybdène, du phosphore, d'une zéolithe USY, et éventuellement aussi une zéolithe bêta, et
25 de l'alumine.

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

Un autre catalyseur préféré comprend, et est de préférence constitué, du nickel, du tungstène, d'une zéolithe USY, de l'alumine et de la silice-alumine.

Etape c)

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape c) de séparation à haute pression comprenant un moyen de séparation tel que par exemple un enchainement de ballons séparateurs à haute pression opérant entre 2 et 25 MPa, dont le but est de produire un flux d'hydrogène qui est recyclé par l'intermédiaire d'un compresseur vers au moins une des étapes a), b), f) et/ou g), et un effluent hydrocarboné produit dans l'étape b) d'hydrocraquage qui est préférentiellement envoyé vers une étape de stripage 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) dissous dans au moins ledit effluent hydrocarboné produit dans l'étape b).

L'étape c) permet la production d'un effluent liquide hydrocarboné qui est ensuite envoyé dans l'étape d) de distillation.

Etape d)

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape d) de distillation de l'effluent issu de l'étape c) en au moins une fraction gazeuse comprenant les gaz légers C1-C4, une fraction comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant au moins 80% en volume, de préférence au moins 95% en volume, de produits bouillant à une température inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 220°C, de manière préférée inférieure à 190°C et de manière plus préférée inférieure à 175°C, et une fraction liquide non convertie ayant au moins 80% en volume et de préférence au moins 95% en volume de produits ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C, de préférence supérieur à 190°C, de manière préférée supérieur à 220°C et de manière plus préférée supérieur à 250°C.

Des fractions dont le point d'ébullition est compris entre les points d'ébullition de la fraction « heavy naphta » et de la fraction lourde non convertie peuvent également être séparées.

25 Etape e) optionnelle

Le procédé peut éventuellement comprendre une étape e) de purge d'au moins une partie de ladite fraction liquide non convertie contenant des HPNA, issue de l'étape de distillation d).

Ladite purge est comprise entre 0 à 5% poids de la fraction liquide non convertie par rapport à la charge entrante dans ledit procédé, et de préférence entre 0 à 3%poids et de manière très préférée entre 0 et 2% poids.

Etape f)

- 5 Conformément à l'invention, le procédé comprend une deuxième étape f) d'hydrocraquage de ladite fraction liquide non convertie issue de l'étape d) et éventuellement purgée dans l'étape e) opérant en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrocraquage, à une température TR1 comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène
10 introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 2000 NL/L.

De préférence, l'étape f) d'hydrocraquage selon l'invention opère à une température TR1 comprise entre 320 et 450°C, de manière très préférée entre 330 et 435°C, sous une pression comprise entre 3 et 20 MPa, et de manière très préférée entre 9 et 20 MPa, à une
15 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 200 et 2000 NL/L.

De préférence, la teneur en azote dans l'étape f), que ce soit l'azote organique dissous dans ladite fraction liquide lourde non convertie ou le NH₃ présent dans la phase gaz, est faible, de
20 préférence inférieure à 200 ppm poids, de préférence inférieure à 100 ppm poids, de manière encore préférée inférieure à 50 ppm poids.

De préférence la pression partielle en H₂S de l'étape f) est faible, de préférence la teneur en soufre équivalent est inférieure à 800 ppm poids, de préférence comprise entre 10 et 500 ppm poids, de manière encore préférée comprise entre 20 et 400 ppm poids.

- 25 Ces conditions opératoires utilisées dans l'étape f) du procédé selon l'invention permettent de maximiser la production de « heavy naphta », elles permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant au moins 80% en volume de produits ayant des points d'ébullition inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 220°C, de manière préférée inférieure à 190°C et de manière plus préférée inférieure à 175°C, supérieures
30 à 15%poids et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%poids.

Conformément à l'invention, l'étape f) 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, tels que ceux décrits ci-dessus dans l'étape b) d'hydrocraquage. Le catalyseur d'hydrocraquage utilisé dans ladite étape f) peut être identique ou différent de celui utilisé dans l'étape b) et de préférence différent.

Dans une variante, le catalyseur d'hydrocraquage mis en œuvre dans l'étape f) comprend une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal noble du groupe VIII choisi parmi le palladium et le platine, seul ou en mélange. La teneur en métal noble du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% poids et de préférence entre 0,05 et 3% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes par rapport à la masse totale de catalyseur.

Etape g)

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape g) d'hydrogénation d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape f) opérant en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation, à une température TR2 comprise entre 150 et 470°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 50 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 4000 NL/L, ledit catalyseur d'hydrogénation comprenant, et étant de préférence constitué, d'au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments choisi parmi le nickel, le cobalt, le fer, le palladium, le platine, le rhodium, le ruthénium, l'osmium et l'iridium, seul ou en mélange et ne comprenant pas de métal du groupe VIB et d'un support choisi parmi les supports oxydes réfractaires, et dans laquelle la température TR2 de l'étape g) d'hydrogénation est inférieure d'au moins 10°C à la température TR1 de l'étape f) d'hydrocraquage.

De préférence, ladite étape g) d'hydrogénation opère à une température TR2 comprise entre 150 et 380°C, de préférence entre 180 et 320°C, sous une pression comprise entre 3 et 20 MPa, et de manière très préférée entre 9 et 20 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 10 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 200 et 3000 NL/L.

De préférence le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure de l'étape g) est supérieur à celui de l'étape f) d'hydrocraquage.

De préférence, l'étape g) est mise en œuvre à une température TR2 inférieure d'au moins 20°C à la température TR1, de préférence d'au moins 50°C et de manière préférée d'au moins 70°C.

Il est important de noter que les températures TR1 et TR2 sont choisies dans les intervalles mentionnés ci-dessus de manière à respecter le delta de température selon la présente invention à savoir que TR2 doit être inférieure d'au moins 10°C à la température TR1, de préférence d'au moins 20°C, de manière préférée d'au moins 50°C et de manière encore plus préférée d'au moins 70°C.

La mise en œuvre technologique de l'étape g) d'hydrogénation est réalisée selon toute mise en œuvre connue de l'Homme du métier, par exemple par injection, en courant ascendant ou descendant, de la charge d'hydrocarbures issue de l'étape f) et de l'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe. Ledit réacteur peut être de type isotherme ou de type adiabatique. Un réacteur adiabatique est préféré. La charge d'hydrocarbures peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs ré-injection(s) de l'effluent, issu dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation, en divers points du réacteur, situés entre l'entrée et la sortie du réacteur afin de limiter le gradient de température dans le réacteur. Le flux d'hydrogène peut être introduit en même temps que la charge à hydrogéner et/ou en un ou plusieurs points différents du réacteur.

De préférence, le métal du groupe VIII utilisé dans le catalyseur d'hydrogénation est choisi parmi le nickel, le palladium et le platine, seul ou en mélange, et de préférence le nickel et le platine, seul ou en mélange. De préférence, ledit catalyseur d'hydrogénation ne comprend pas de molybdène ou de tungstène.

De manière préférée, lorsque le métal du groupe VIII est un métal non noble, de préférence le nickel, la teneur en élément métallique du groupe VIII dans ledit catalyseur est avantageusement comprise entre 5 et 65 % poids, plus préférentiellement entre 8 et 55 % poids, et encore plus préférentiellement entre 12 et 40% poids, et de manière encore plus préférée entre 15 et 30 % poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'élément métallique par rapport à la masse totale du catalyseur. De manière préférée, lorsque le métal du groupe VIII est un métal noble, de préférence le palladium et le platine, la

teneur en élément métallique du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0,01 et 5 % poids, de préférence entre 0,05 et 3 % poids, et de manière encore plus préférée entre 0,08 et 1,5 % poids. les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'élément métallique par rapport à la masse totale du catalyseur.

- 5 Ledit catalyseur d'hydrogénation peut comprendre en outre au moins un métal additionnel choisi parmi les métaux du groupe VIII, les métaux du groupe IB et/ou de l'étain. De manière préférée, le métal additionnel du groupe VIII est choisi parmi le platine, le ruthénium et le rhodium, ainsi que le palladium (dans le cas d'un catalyseur à base de nickel) et le nickel ou le palladium (dans le cas d'un catalyseur à base de platine). Avantageusement, le métal
- 10 additionnel du groupe IB est choisi parmi le cuivre, l'or et l'argent. Le(s)dit(s) métal(ux) additionnel(s) du groupe VIII et/ou du groupe IB est(sont) préférentiellement présent(s) dans une teneur représentant de 0,01 à 20 % poids de la masse du catalyseur, de préférence de 0,05 à 10 % poids de la masse du catalyseur et de manière encore plus préférée de 0,05 à 5 % poids de la masse dudit catalyseur. L'étain est préférentiellement présent dans une
- 15 teneur représentant de 0,02 à 15 % poids de la masse du catalyseur, de telle sorte que le ratio Sn/métal(ux) du groupe VIII soit compris entre 0,01 et 0,2, de préférence entre 0,025 à 0,055, et de manière encore plus préférée entre 0,03 à 0,05.

- Le support dudit catalyseur d'hydrogénation est avantageusement formé d'au moins un oxyde réfractaire préférentiellement choisi parmi les oxydes de métaux des groupes IIA, IIIB,
- 20 IVB, IIIA et IVA selon la notation CAS de la classification périodique des éléments. De manière préférée, ledit support est formé d'au moins un oxyde simple choisi parmi l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), l'oxyde de titane (TiO_2), la cérine (CeO_2), la zircone (ZrO_2) ou le P_2O_5 . De manière préférée, ledit support est choisi parmi les alumines, les silices et les silices-alumines, seules ou en mélange. De manière très préférée, ledit support est une alumine ou
- 25 une silice-alumine, seule ou en mélange, et de manière encore plus préférée une alumine. De préférence, la silice-alumine contient plus de 50% poids d'alumine, de préférence plus de 60% poids d'alumine. L'alumine peut être présente sous toutes les formes cristallographiques possibles : alpha, delta, théta, chi, rho, eta, kappa, gamma, etc., prises seules ou en mélange. De manière préférée le support est choisi parmi l'alumine delta, théta,
- 30 gamma.

Le catalyseur de l'étape g) d'hydrogénation peut éventuellement comprendre une zéolithe choisie parmi les zéolithes Y, de préférence les zéolithes USY, seules ou en combinaison avec d'autres zéolithes parmi les zéolithes beta, ZSM-12, IZM-2, ZSM-22, ZSM-23, SAPO-

11, ZSM-48, ZBM-30, seules ou en mélange. De manière préférée la zéolithe est la zéolithe USY seule.

De préférence, le catalyseur de l'étape g) ne contient pas de zéolithe.

Un catalyseur préféré est un catalyseur comprenant, et de préférence constitué, de nickel et
5 d'alumine.

Un autre catalyseur préféré est un catalyseur comprenant, et de préférence constitué, de platine et d'alumine.

De préférence, le catalyseur de l'étape g) d'hydrogénation est différent de celui mis en œuvre dans l'étape a) d'hydrotraitement et de ceux mis en œuvre dans les étapes b) et f)
10 d'hydrocraquage.

L'étape f) d'hydrocraquage et l'étape g) d'hydrogénation 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'hydrocraquage et les lits
15 catalytiques suivants (c'est-à-dire en aval) comprenant le ou les catalyseurs d'hydrogénation. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'étape f) et l'étape g) sont réalisées dans le même réacteur.

L'écart de température entre les deux étapes f) et g) peut être avantageusement géré par un ou plusieurs échangeurs thermiques ou par un ou plusieurs quench (tels que par exemple
20 des quench d'injection d'hydrogène ou de liquide) afin d'avoir une température d'au moins 10°C d'écart avec la température de l'étape f).

L'étape g) d'hydrogénation utilisant un catalyseur d'hydrogénation dans des conditions opératoires favorables aux réactions d'hydrogénation a pour objectif principal d'hydrogéner une partie des composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans l'effluent de
25 l'étape f) et en particulier de diminuer la teneur en composés HPNA. Cependant, des réactions de désulfuration, de déazotation, d'hydrogénation des oléfines ou d'hydrocraquage doux ne sont pas exclues. La conversion des composés aromatiques ou polyaromatiques est généralement supérieure à 20%, de préférence supérieure à 40%, de manière plus préférée supérieure à 80%, et de manière particulièrement préférée supérieure à 90% des composés
30 aromatiques ou polyaromatiques contenus dans l'effluent de l'étape f). La conversion se

calcule en divisant la différence entre les quantités des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures et dans le produit par les quantités des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures (la charge d'hydrocarbures étant l'effluent de l'étape f) et le produit étant l'effluent de l'étape g).

- 5 En présence de l'étape g) d'hydrogénation selon l'invention, le procédé d'hydrocraquage présente une durée de cycle allongée et/ou un rendement en « heavy naphta » amélioré

Etape h)

- Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape h) de séparation à haute pression de l'effluent issu de l'étape g) d'hydrogénation pour produire au moins un effluent gazeux et un effluent hydrocarboné liquide.
- 10

- Ladite étape h) de séparation comprend avantageusement un moyen de séparation tel que par exemple un enchainement de ballons séparateurs à haute pression opérant entre 2 et 25 MPa, dont le but est de produire un flux d'hydrogène qui est recyclé par l'intermédiaire d'un compresseur vers au moins une des étapes a), b), f) et/ou g), et un effluent hydrocarboné produit dans l'étape g) d'hydrogénation
- 15

L'étape h) permet la production d'un effluent liquide hydrocarboné qui est ensuite recyclé dans l'étape d) de distillation.

Avantageusement, ladite étape h) est mise en œuvre dans une seule et même étape que l'étape c) ou dans une étape distincte.

20 Etape i)

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape i) de recyclage dans ladite étape d) de distillation, d'au moins une partie de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'étape h).

Liste des figures

- 25 La figure 1 illustre un mode de réalisation de l'invention.

La charge de type VGO est envoyé via la conduite (1) dans une étape a) d'hydrotraitement. L'effluent issu de l'étape a) est envoyé via la conduite (2) dans une première étape d'hydrocraquage b). L'effluent issu de l'étape b) est envoyé via la conduite (3) dans une

étape c) de séparation à haute pression pour produire au moins un effluent gazeux (non représenté sur la figure) et un effluent hydrocarboné liquide qui est envoyé via la conduite (4) dans l'étape d) de distillation. Il est soutiré de l'étape d) de distillation :

- une fraction gazeuse (5),
- 5 - éventuellement une fraction essence légère (6) ayant au moins 80% en volume de produits ayant un point d'ébullition compris entre 20 et 80°C,
- une fraction comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant au moins 80% en volume de produits bouillant à une température inférieure à 250°C (7) et
- 10 - une fraction liquide non convertie ayant au moins 80% en volume de produits ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C (8)

Au moins une partie de la fraction liquide non convertie contenant des HPNA est purgée dans une étape e) via la conduite (9).

La fraction liquide non convertie purgée est envoyée via la conduite (10) dans la deuxième étape d'hydrocraquage f). L'effluent issu de l'étape f) est envoyé via la conduite (11) dans
15 une étape g) d'hydrogénation. L'effluent hydrogéné issu de l'étape g) est envoyé via la conduite (12) dans une étape h) de séparation à haute pression pour produire au moins un effluent gazeux (non représenté sur la figure) et un effluent hydrocarboné liquide qui est recyclé via la conduite (13) dans l'étape d) de distillation.

Exemples

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

Exemple n°1 non conforme à l'invention : cas de base d'un procédé d'hydrocraquage en deux étapes ne comprenant pas d'étape d'hydrogénation

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

Type		VGO
Débit	t/h	37
Densité	-	0,92
Point d'ébullition initial (PI TBP)	°C	304
Point d'ébullition final (PF TBP)	°C	554
Teneur en S	% pds	2,58
Teneur en N	ppm pds	1461

Tableau 1

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 :

Réacteur		R1
Température	°C	385
Pression totale	MPa	14
Catalyseur	-	NiMo sur alumine
VVH	h ⁻¹	1,67

5

Tableau 2

L'effluent de ce réacteur est ensuite injecté dans un second réacteur dit d'hydrocraquage R2 opérant dans les conditions du tableau 3 :

Réacteur		R2
Température	°C	390
Pression totale	MPa	14
Catalyseur	-	Métal / zéolithe
VVH	h ⁻¹	3

Tableau 3

- R1 et R2 constituent la première étape d'hydrocraquage, l'effluent de R2 est ensuite envoyé dans une étape de séparation composée d'un train de récupération de chaleur puis de
- 5 séparation à haute pression incluant un compresseur de recycle et permettant de séparer d'une part l'hydrogène, le sulfure d'hydrogène et l'ammoniaque et d'autre part l'effluent hydrocarboné liquide alimentant un strippeur puis une colonne de distillation atmosphérique afin de séparer des flux concentré en H₂S, une coupe essence légère « Light Naphta » (dont 97% en volume des composés ont un point d'ébullition compris entre 27 et 80°C), une
- 10 coupe essence lourde « Heavy Naphta » (dont 96% en volume des composés ont un point d'ébullition compris entre 80 et 175°C) et une fraction liquide non convertie (UCO) » (dont 97% en volume des composés ont un point d'ébullition supérieur à 175°C). Une purge correspondant à 2% massique du débit de la charge VGO est prise en fond de distillation sur ladite fraction liquide non convertie.
- 15 Ladite fraction liquide non convertie est injectée 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 4 :

Réacteur		R3
Température (TR1)	°C	330
Pression totale	MPa	14
Catalyseur	-	Métal / zéolithe
VVH	h ⁻¹	2

Tableau 4

Cette seconde étape d'hydrocraquage est effectuée en présence de 80 ppm Soufre équivalent et de 4 ppm Azote équivalent, qui proviennent de l'H₂S et de NH₃ présents dans l'hydrogène et des composés soufrés et azotés encore présents dans ladite fraction liquide non convertie.

- 5 L'effluent de R3 issu de la seconde étape d'hydrocraquage est ensuite injecté dans l'étape de séparation à haute pression en aval de la première étape d'hydrocraquage puis dans l'étape de distillation.

Exemple n°2 conforme à l'invention

- 10 L'exemple 2 est conforme à l'invention dans la mesure où il s'agit d'un procédé d'hydrocraquage en deux étapes maximisant la production de la fraction « Heavy Naphta » dans lequel l'effluent issu de la deuxième étape d'hydrocraquage est envoyé dans une étape d'hydrogénation en présence d'un catalyseur d'hydrogénation comprenant du Ni et un support alumine et dans lequel la température TR2 dans l'étape d'hydrogénation est inférieure d'au moins 10°C à la température TR1 dans la deuxième étape d'hydrocraquage.
- 15 Les étapes d'hydrotraitement dans R1, de première étape d'hydrocraquage dans R2 et de deuxième étape d'hydrocraquage dans R3 sont mises en œuvre sur la même charge et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Une purge correspondant à 2% massique du débit de la charge VGO est également prise en fond de distillation sur la fraction liquide non convertie.
- 20 Une étape d'hydrogénation de l'effluent issu de R3 est réalisée dans un réacteur R4 en aval de R3. Les conditions opératoires de R4 sont énoncées dans le tableau 5. Dans ce cas, TR2 est inférieure de 60°C à TR1.

Réacteur		R4
Température (TR2)	°C	270
Pression totale	MPa	14
Catalyseur	-	Ni / Alumine
VVH	h ⁻¹	2

Tableau 5

Le catalyseur mis en œuvre dans le réacteur R4 a la composition suivante : 28 %pds Ni sur alumine gamma.

L'effluent hydrogéné issu de R4 est ensuite envoyé dans une étape de séparation haute pression avant d'être recyclé dans l'étape de distillation.

5 Exemple n°3 conforme à l'invention

L'exemple 3 est conforme à l'invention dans la mesure où il s'agit d'un procédé d'hydrocraquage en deux étapes maximisant la production de la fraction « Heavy Naphta » dans lequel l'effluent issu de la deuxième étape d'hydrocraquage est envoyé dans une étape d'hydrogénation en présence d'un catalyseur d'hydrogénation comprenant du Pt et un support alumine et dans lequel la température TR2 dans l'étape d'hydrogénation est inférieure d'au moins 10°C à la température TR1 dans la deuxième étape d'hydrocraquage.

Les étapes d'hydrotraitement dans R1, de première étape d'hydrocraquage dans R2 et de deuxième étape d'hydrocraquage dans R3 sont mises en œuvre sur la même charge et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Une purge correspondant à 2% massique du débit de la charge VGO est également prise en fond de distillation sur la fraction liquide non convertie.

Une étape d'hydrogénation de l'effluent issu de R3 est réalisée dans un réacteur R4 en aval de R3. Les conditions opératoires de R4 sont énoncées dans le tableau 6. Dans ce cas, TR2 est inférieure de 55°C à TR1.

Réacteur		R4
Température (TR2)	°C	275
Pression totale	MPa	14
Catalyseur	-	Pt / Alumine
VVH	h ⁻¹	2

Le catalyseur mis en œuvre dans le réacteur R4 a la composition suivante : 0,3 %pds Pt sur alumine gamma.

L'effluent hydrogéné issu de R4 est ensuite envoyé dans une étape de séparation haute pression avant d'être recyclé dans l'étape de distillation.

Exemple n°4 conforme

- L'exemple 4 est conforme à l'invention dans la mesure où il s'agit d'un procédé d'hydrocraquage en deux étapes maximisant la production de la fraction « Heavy Naphta » dans lequel l'effluent issu de la deuxième étape d'hydrocraquage est envoyé dans une étape d'hydrogénation en présence d'un catalyseur d'hydrogénation comprenant du Ni et un support alumine et dans lequel la température TR2 dans l'étape d'hydrogénation est inférieure d'au moins 10°C à la température TR1 dans la deuxième étape d'hydrocraquage.
- 10 Les étapes d'hydrotraitement dans R1, de première étape d'hydrocraquage dans R2 et de deuxième étape d'hydrocraquage dans R3 sont mises en œuvre sur la même charge et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Cette fois, une purge correspondant à 1% massique du débit de la charge VGO est prise en fond de distillation sur la fraction liquide non convertie.
- 15 Une étape d'hydrogénation de l'effluent issu de R3 est réalisée dans un réacteur R4 en aval de R3. Les conditions opératoires de R4 sont énoncées dans le tableau 7. Dans ce cas, TR2 est inférieure de 60°C à TR1.

Réacteur		R4
Température (TR2)	°C	270
Pression totale	MPa	14
Catalyseur	-	Ni / Alumine
VVH	h ⁻¹	2

Tableau 7

- Le catalyseur mis en œuvre dans le réacteur R4 a la composition suivante : 28 %pds Ni sur alumine gamma.
- 20

L'effluent hydrogéné issu de R4 est ensuite envoyé dans une étape de séparation haute pression avant d'être recyclé dans l'étape de distillation.

Exemple 5 : Performances du procédé

Le tableau 8 récapitule les performances des procédés décrits dans les exemples 1 à 4 en terme de rendement en « Heavy Naphta », de durée de cycle du procédé et de conversion globale du procédé. La conversion du coronène (HPNA à 7 cycles aromatiques) réalisée dans l'étape d'hydrogénation est également reportée.

Exemples	1 (non conforme)	2 (conforme)	3 (conforme)	4 (conforme)
Schéma	R3 seul	R3+R4	R3+R4	R3+R4
Catalyseur dans R3	---	28%Ni / alumine	0.3%Pt / alumine	28%Ni / alumine
Purge (%)	2	2	2	1
TR1 (°C)	330	330	330	330
TR2 (°C)	---	270	275	270
Conversion du coronène (%) (1)	0	95	82	95
Rendement en « Heavy Naphta »	Base	Base	Base	Base + 1 point
Durée de cycle	Base	Base + 7 mois	Base + 4 mois	Base + 5 mois
Conversion globale (%)	98	98	98	99

Tableau 8

La conversion du coronène est calculée par en divisant la différence des quantités de coronène mesurées en amont et en aval du réacteur d'hydrogénation par la quantité de coronène mesurée en amont de ce même réacteur. La quantité de coronène est mesurée

par chromatographie liquide haute pression couplée à un détecteur UV (HPLC-UV), à une longueur d'onde de 302 nm pour laquelle le coronène a une absorption maximale.

Ces exemples illustrent l'intérêt du procédé selon l'invention qui permet d'obtenir des performances améliorées en terme de durée de cycle, de rendement en « Heavy Naphta »

5 ou de conversion globale du procédé.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de naphta à partir de charges hydrocarbonées contenant au moins 20% en volume et de préférence au moins 80% en volume de composés bouillant au-dessus de 340°C, ledit procédé comprenant et de préférence constitué d'au moins les étapes suivantes :

a) une étape d'hydrotraitement desdites charges en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, à une température comprise entre 200 et 450°C, sous une pression comprise entre 2 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 100 et 2000 NL/L,

b) une étape d'hydrocraquage d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a), l'étape b) d'hydrocraquage opérant, en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 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 80 et 2000 NL/L,

c) une étape de séparation à haute pression de l'effluent issu de l'étape b) d'hydrocraquage pour produire au moins un effluent gazeux et un effluent hydrocarboné liquide,

d) une étape de distillation d'au moins une partie de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'étape c) mise en œuvre dans au moins une colonne de distillation, étape de laquelle il est soutiré :

- une fraction gazeuse,

- au moins une fraction comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant au moins 80% en volume de produits bouillant à une température inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 220°C, de manière préférée inférieure à 190°C et de manière plus préférée inférieure à 175°C, et

- une fraction liquide non convertie ayant au moins 80% en volume de produits ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C, de préférence supérieur à 190°C, de manière préférée supérieur à 220°C et de manière plus préférée supérieur à 250°C,

- e) éventuellement une purge d'au moins une partie de ladite fraction liquide non convertie contenant des HPNA, ayant au moins 80% en volume de produits ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C, avant son introduction dans l'étape f),
- 5 f) une deuxième étape d'hydrocraquage d'au moins une partie de la fraction liquide non convertie ayant au moins 80% en volume de produits ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C, issu de l'étape d) et éventuellement purgée, ladite étape f) opérant en présence d'hydrogène et d'au moins un deuxième catalyseur d'hydrocraquage, à une température TR1 comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 10 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 2000 NL/L,
- 15 g) une étape d'hydrogénation d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape f) opérant en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation, à une température TR2 comprise entre 150 et 470°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 50 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 4000 NL/L, ledit catalyseur d'hydrogénation comprenant au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel, le cobalt, le fer, le palladium, le platine, le rhodium, le ruthénium, l'osmium et l'iridium seul ou en 20 mélange et ne contenant pas de métal du groupe VIB et d'un support choisi parmi les supports oxydes réfractaires, et dans laquelle la température TR2 est inférieure d'au moins 10°C à la température TR1,
- 25 h) une étape de séparation à haute pression de l'effluent issu de l'étape g) d'hydrogénation pour produire au moins un effluent gazeux et un effluent hydrocarboné liquide,
- i) le recyclage dans ladite étape d) de distillation, d'au moins une partie de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'étape h).

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel lesdites charges hydrocarbonées sont choisies parmi les VGO selon la terminologie anglo-saxonne ou distillats sous vide (DSV) ou les gazoles, tels que les gazoles issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, ou encore des distillats provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), ou encore parmi les huiles désasphaltées, ou des charges issues de la biomasse ou encore tout mélange des charges précédemment citées.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel l'étape a) d'hydrotraitement opère à une température comprise entre 300 et 430°C, sous une pression comprise entre 5 et 20 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 300 et 1500 NL/L.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'étape b) d'hydrocraquage opère à une température comprise entre 330 et 435°C, sous une pression comprise entre 3 et 20 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 4 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 200 et 2000 NL/L.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel il est soutiré de l'étape d) de distillation au moins une fraction comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant au moins 80% en volume de produits bouillant à une température inférieure à 190°C, et une fraction liquide non convertie ayant au moins 80% en volume de produits ayant un point d'ébullition supérieur à 190°C.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel, il est soutiré de l'étape d) de distillation au moins une fraction comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant au moins 80% en volume de produits bouillant à une température inférieure à 175°C, et une fraction liquide non convertie ayant au moins 80% en volume de produits ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel, l'étape f) d'hydrocraquage selon l'invention opère à une température TR1 comprise entre 320 et 450°C, de manière très préférée entre 330 et 435°C, sous une pression comprise entre 9 et 20 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 3 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle
5 que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 200 et 2000 NL/L.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel, ladite étape g) d'hydrogénation opère à une température TR2 comprise entre 180 et 320°C, sous une pression comprise entre 9 et 20 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 10 h⁻¹
10 et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 200 et 3000 NL/L.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel l'étape g) est mise en œuvre à une température TR2 inférieure d'au moins 20°C à la température TR1.
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'étape g) est mise en œuvre à une
15 température TR2 inférieure d'au moins 50°C à la température TR1.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel l'étape g) est mise en œuvre à une température TR2 inférieure d'au moins 70°C à la température TR1.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'étape g) d'hydrogénation est mise en œuvre en présence d'un catalyseur comprenant, et de préférence constitué,
20 de nickel et d'alumine.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel l'étape g) d'hydrogénation est mise en œuvre en présence d'un catalyseur comprenant, et de préférence constitué, de platine et d'alumine.

1/1

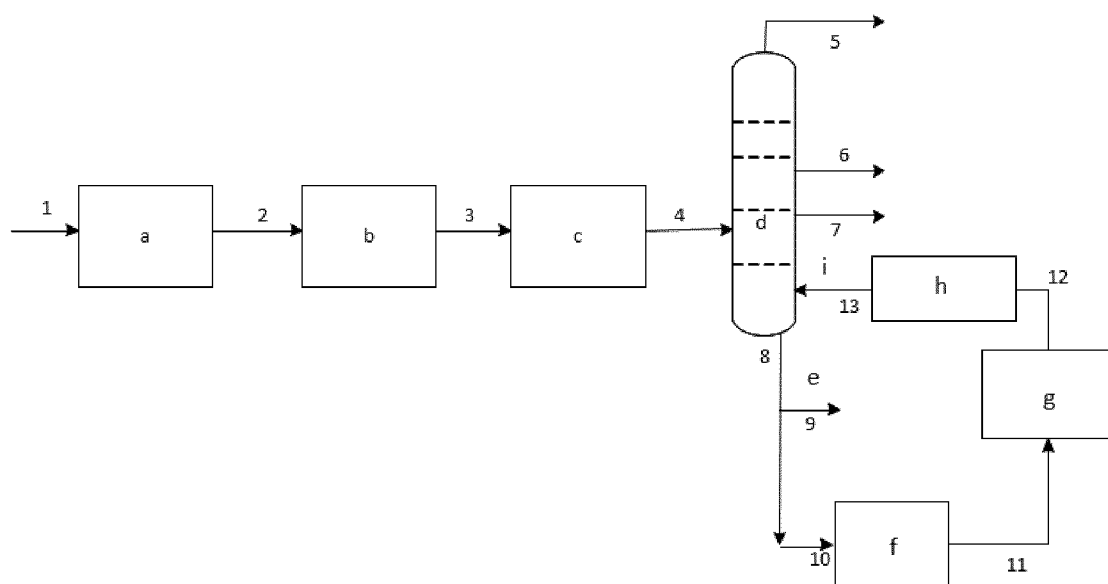


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/050014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C10G 45/08*(2006.01)i; *C10G 47/14*(2006.01)i; *C10G 45/52*(2006.01)i; *C10G 65/12*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 3415588 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 19 December 2018 (2018-12-19) claims 1, 5, 7 figure 1 paragraphs [0019], [0043], [0049], [0050], [0074], [0075]	1-13
A	US 2009050524 A1 (KIM GYUNG ROK [KR] ET AL) 26 February 2009 (2009-02-26) figure 1 examples 1-3 paragraph [0028]	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

15 January 2020

Date of mailing of the international search report

24 January 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Ruiz Martínez, C

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/050014

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	3415588	A1	19 December 2018	BR	102018011832	A2	15 January 2019
				CA	3008093	A1	16 December 2018
				CN	109135825	A	04 January 2019
				EP	3415588	A1	19 December 2018
				FR	3067717	A1	21 December 2018
				KR	20180137410	A	27 December 2018
				TW	201906993	A	16 February 2019
				US	2018362864	A1	20 December 2018
US	2009050524	A1	26 February 2009	JP	5528681	B2	25 June 2014
				JP	2009046657	A	05 March 2009
				KR	20090020079	A	26 February 2009
				US	2009050524	A1	26 February 2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2020/050014

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G45/08 C10G47/14 C10G45/52 C10G65/12 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 3 415 588 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 19 décembre 2018 (2018-12-19) revendications 1, 5, 7 figure 1 alinéas [0019], [0043], [0049], [0050], [0074], [0075]	1-13
A	US 2009/050524 A1 (KIM GYUNG ROK [KR] ET AL) 26 février 2009 (2009-02-26) figure 1 exemples 1-3 alinéa [0028]	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 15 janvier 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 24/01/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Ruiz Martínez, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/050014

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3415588	A1	19-12-2018	BR 102018011832 A2	15-01-2019
			CA 3008093 A1	16-12-2018
			CN 109135825 A	04-01-2019
			EP 3415588 A1	19-12-2018
			FR 3067717 A1	21-12-2018
			KR 20180137410 A	27-12-2018
			TW 201906993 A	16-02-2019
			US 2018362864 A1	20-12-2018

US 2009050524	A1	26-02-2009	JP 5528681 B2	25-06-2014
			JP 2009046657 A	05-03-2009
			KR 20090020079 A	26-02-2009
			US 2009050524 A1	26-02-2009
