



(51) Classification internationale des brevets :
C10G 65/04 (2006.01) C10L 1/08 (2006.01)
C10G 65/12 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR20 12/000446

(22) Date de dépôt international :
8 novembre 2012 (08. 11.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11/03758 7 décembre 2011 (07. 12.2011) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 et
4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex
(FR).

(72) Inventeurs : WEISS, Wilfried; 242, rue des Ecoles, F-
38540 Valencin (FR). GUIBARD, Isabelle; 550, Chemin
De La Coupière, F-69360 St Symphorien D'ozon (FR).
DASTILLUNG, Réjane; 8, Impasse Des Cytises, F-69005
Lyon (FR).

(74) Mandataire : NGUYEN, Jean-Paul; IFP Energies Nou-
velles, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Mal-
maison (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, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR THE HYDROCONVERSION OF PETROLEUM FEEDSTOCKS IN FIXED BEDS FOR THE PRODUCTION OF FUEL OILS HAVING A LOW SULPHUR CONTENT

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROCONVERSION DE CHARGES PETROLIERES EN LITS FIXES POUR LA PRODUCTION DE FIOULS A BASSE TENEUR EN SOUFRE

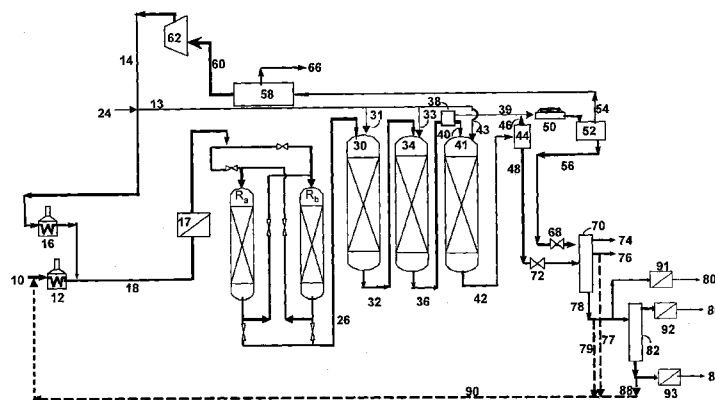


Figure 1

(57) Abstract : The invention relates to a method for converting petroleum feedstocks for the production of fuel oils having a low sulphur content, including the following successive steps: a step comprising the fixed-bed hydrometallation of the feedstock using, upstream, a system of switchable fixed-bed reactors; a step comprising the fixed-bed hydrocracking of the hydrometallised effluent in the presence of a hydrocracking catalyst; a separation step for obtaining a heavy fraction; and a step comprising the hydrodesulphurisation of the heavy fraction, in which hydrogen is reinjected.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



Procédé de conversion de charges pétrolières pour la production de fiouls à basse teneur en soufre comprenant les étapes successives suivantes; une étape d'hydrodémétallation en lit fixe de la charge utilisant en amont un système de réacteurs permutables en lits fixes, une étape d'hydrocraquage en lit fixe de l'effluent hydrodémétallisé en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage, une étape de séparation permettant d'obtenir une fraction lourde, une étape d'hydrodésulfuration de la fraction lourde dans laquelle on réinjecte de l'hydrogène.

PROCEDE D'HYDROCONVERSION DE CHARGES PETROLIERES EN LITS FIXES POUR LA PRODUCTION DE FIOULS A BASSE TENEUR EN SOUFRE

La présente invention concerne le raffinage et la conversion des fractions lourdes d'hydrocarbures contenant entre autre des impuretés soufrées. Elle concerne plus particulièrement un procédé de conversion de charges lourdes pétrolières pour la production de bases de fiouls de type distillât sous vide, résidu atmosphérique et
5 résidu sous vide, notamment de bases de fiouls de soute, à basse teneur en soufre. Le procédé selon l'invention permet également de produire des distillats atmosphériques (naphta, kérosène et diesel), des distillats sous vide et des gaz légers (C1 à C4).

10 Alors que l'industrie terrestre était soumise à une réglementation sévère sur les teneurs en soufre contenues dans les bases carburants (essence, diesel) lors des dernières décades, la teneur en soufre dans les combustibles marins n'était jusqu'à présent peu contraignante. En effet, les combustibles actuellement sur le marché contiennent jusqu'à 4,5 % poids de soufre. Il en résulte, que les navires sont devenus
15 la principale source d'émission de dioxyde de soufre (SO_2).

Afin de baisser ses émissions, l'Organisation Maritime Internationale a soumise des recommandations en termes de spécifications concernant les combustibles marins. Ces recommandations sont déclinées dans la version 2010 de la norme ISO 8217
20 (Annexe VI de la convention MARPOL). La spécification concernant le soufre s'attache désormais aux émissions de SO_x et se traduit par une recommandation en teneur en soufre équivalente à inférieure ou égale à 0.5% poids pour le futur. Une autre recommandation très contraignante est la teneur en sédiments après vieillissement selon ISO 10307-2 qui doit être inférieure ou égale à 0.1% pds. De
25 même, la viscosité doit être inférieure ou égale à 380 cSt (50°C).

La présente invention permet de produire des bases de fiouls, notamment des bases de fiouls de soute, respectant les recommandations de la convention MARPOL. La présente invention permet également d'obtenir des bases carburants.

30 Des procédés de conversion de charges pétrolières en lit fixe comprenant une première étape d'hydrodémétallation (HDM) puis une étape d'hydrocraquage (HCK), puis une étape d'hydrodésulfuration (HDS) sont connus dans l'état de la technique.

La demande EP1600491 décrit un procédé de conversion de pétrole brut ou de pétrole brut étêté comprenant une première étape d'HDM en lit fixe, puis une étape d'HCK, puis une étape d'HDS visant à produire des bases carburants (kérosène et diesel) de faible teneur en soufre.

- 5 La demande FR2950072 décrit également un procédé de conversion de pétrole brut ou de pétrole brut étêté comprenant une première étape d'HDM en lit fixe, puis une étape d'HCK, puis une étape d'HDS. Ce procédé comprend un ou plusieurs systèmes de réacteurs permutables.

Aucune de ces demandes ne décrit la production d'un fioul lourd répondant aux
10 nouvelles recommandations.

La présente invention adapte et améliore les procédés de conversion décrits dans l'état de la technique pour la production de bases de fiouls à basse teneur en soufre notamment, mais aussi pour la production de distillats atmosphériques et/ou de
15 distillats sous vide.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 300°C et une température finale d'ébullition d'au moins
20 440°C dans lequel :

- a) ladite charge est soumise à un traitement d'hydrodémétallation dans une section d'hydrodémétallation (HDM) en lit fixe comprenant une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde d'hydrodémétallation également en lits fixes, disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive
25 des étapes a") et a'") définies ci-après :

a') une étape, dans laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,

30 a'') une étape, durant laquelle la zone de garde désactivée et/ou colmatée est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou

remplacé par du catalyseur frais, et durant laquelle la ou les autres zone(s) de garde sont utilisée(s), et

a'') une étape, durant laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape précédente étant reconnectée et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones de garde,

b) au moins une partie de l'effluent au moins en partie démétaillé est hydrocraquée dans une section d'hydrocraquage (HCK) contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage en lit fixe,

c) au moins une partie de l'effluent au moins en partie hydrocraqué est soumise à un fractionnement permettant d'obtenir une fraction légère et une fraction lourde,

d) au moins une partie de ladite fraction lourde est hydrodésulfurée dans une section d'hydrodésulfuration (HDS) contenant au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration en lit fixe, et dans laquelle on réinjecte de l'hydrogène.

La première étape comprend l'HDM de la charge en lit fixe. L'objectif principal de l'HDM est de réduire sensiblement la teneur en métaux, mais aussi une première partie du soufre et d'autres impuretés. L'HDM est généralement effectuée avant une étape d'HDS ultérieure afin de protéger les catalyseurs d'HDS sensibles aux métaux. La section d'HDM comprend des zones de garde d'hydrodémétallation (ou réacteurs permutables) qui permettent d'augmenter le cycle d'opération.

L'effluent obtenu dans l'étape d'HDM est ensuite soumis à une étape d'HCK en lit fixe permettant de transformer la charge en coupes plus légères et notamment en distillats recherchés (naphta, kérosène et diesel). Cette étape permet donc de produire les bases carburants recherchées.

Une des étapes clé du procédé consiste à effectuer un fractionnement entre l'étape d'HCK et l'étape d'HDS afin de séparer les fractions plus légères (naphta, gazole, mais aussi les gaz tels que NH_3 , H_2S , C1 à C4) de la fraction lourde. L'étape de séparation permet ainsi de minimiser la fraction à désulfurer dans le lit fixe. De cette

façon, le dimensionnement de la section d'HDS peut être moins important. De même, on évite le surcraquage des fractions légères et donc une perte de rendement en bases carburants.

5 L'étape de fractionnement permet également de séparer le H_2S contenu dans la fraction légère. L'élimination du H_2S est avantageuse afin de minimiser sa concentration (et donc de minimiser la pression partielle de l' H_2S) dans la section d'HDS. En effet, une trop grande concentration d' H_2S peut avoir un effet inhibiteur sur les catalyseurs d'HDS.

10 Pour atteindre la teneur en soufre dans la fraction lourde inférieure ou égale à 0,5 % poids, l'HDS doit être poussée. En effet, les composés soufrés présents dans la charge hydrocarbonée sont généralement concentrés dans les gammes d'ébullition plus élevées. La fraction lourde est ainsi réfractaire à l'HDS d'autant plus qu'elle a subi une étape d'hydrocraquage la rendant encore plus réfractaire.

15 Afin de faciliter l'HDS, il faut travailler à forte pression partielle d'hydrogène (ppH_2) (c'est à dire à plus forte concentration d'hydrogène dans le gaz) ce qui possible via l'étape de fractionnement en amont qui élimine les composés légers (le gazole, le kérosène, le naphta et les gaz tels que NH_3 , H_2S , C1 à C4, mais aussi l'hydrogène) et évite la dilution de l' H_2 dans l'étape d'HDS. Pour augmenter cette pression partielle, l'hydrogène est réinjecté après le fractionnement avec la fraction lourde
20 dans l'étape d'HDS. On obtient ainsi des bases de fiouls suffisamment désulfurées pour répondre aux recommandations.

Selon une variante du procédé, l'effluent obtenu après l'HDS peut être soumise à une étape de séparation (étape e) à partir de laquelle on récupère habituellement au
25 moins une fraction de bases carburants (naphta, kérosène, gazole) et des fractions lourdes telles que le distillât sous vide, le résidu sous vide ou le résidu atmosphérique qui constituent les bases de fiouls.

Les bases de fiouls produites par le procédé selon l'invention ont une teneur en
30 soufre inférieure ou égale à 0.5% poids. De plus, si la base de fioul est constituée du

distillât sous vide issu du procédé, la teneur en soufre peut être proche de 0.1% poids.

Selon une variante du procédé, une partie d'au moins une des fractions lourdes obtenues par le présent procédé peut être envoyée dans une section de craquage catalytique (étape f) dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant de produire entre autre une huile de coupe légère (LCO ou "light cycle oil" selon la terminologie anglo-saxonne) et une huile de coupe lourde (HCO ou "heavy cycle oil" selon la terminologie anglo-saxonne). Ces huiles peuvent être utilisées comme fluxant pour être mélangées avec les bases de fiouls issues du procédé selon l'invention pour constituer le fioul de manière à atteindre la viscosité ciblée.

Description détaillée

La charge

Les charges traitées dans le procédé selon l'invention sont avantageusement choisies parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, les huiles désasphaltées, les résidus issus des procédés de conversion tels que par exemple ceux provenant de la cokéfaction, d'une hydroconversion en lit fixe, en lit bouillonnant, ou encore en lit mobile, les huiles lourdes de toute origine et en particulier issues de sables ou schistes bitumineux, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, seules ou en mélange.

Les charges ont généralement une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, souvent d'au moins 1% et très souvent d'au moins 2%, voire 4 % ou même 7 % en poids.

Les charges ont généralement une température initiale d'ébullition d'au moins 300°C et une température finale d'ébullition d'au moins 440°C, de préférence d'au moins 500°C.

Selon la présente invention, les charges que l'on traite sont de préférence des résidus atmosphériques ou des résidus sous vide, ou des mélanges de ces résidus.

Ces charges peuvent avantageusement être utilisées telles quelles ou encore diluées par une co-charge hydrocarbonée ou un mélange de co-charges

hydrocarbonées. La co-charge introduite avec la charge peut être choisie parmi des fractions gazeuse ou distillât sous vide issues de distillation ou de procédé de conversion tel qu'un procédé de craquage catalytique, de viscoréduction, ou de cokéfaction. Ces co-charges peuvent aussi être choisies parmi les produits issus d'un procédé de craquage catalytique en lit fluidisé : une huile de coupe légère (LCO), une huile de coupe lourde (HCO), une huile décantée ou un résidu de craquage catalytique en lit fluidisé.

Les co-charges peuvent aussi avantageusement comprendre des coupes issues du procédé de liquéfaction du charbon ou de la biomasse, des extraits aromatiques, ou toutes autres coupes hydrocarbonées ou encore des charges non pétrolières telles que des dérivés gazeux et/ou liquides (ne contenant pas ou peu de solides) de la conversion thermique (avec ou sans catalyseur et avec ou sans hydrogène) du charbon, de la biomasse comme de l'huile de pyrolyse ou des déchets industriels (comme par exemple les polymères recyclés) ou encore des huiles végétales, d'algues ou animales.

Les co-charges peuvent être introduites seules ou en mélange.

L'étape d'hydrodémétallation (HDM) (étape a)

La charge est soumise selon la présente invention à une étape d'HDM comprenant une ou plusieurs zones d'HDM en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde (ou réacteurs permutables) d'HDM également en lits fixes.

L'étape d'hydrodémétallation peut avantageusement être mise en œuvre à une température comprise entre 300 et 500°C, de préférence entre 350°C et 420°C et sous une pression absolue comprise entre 2 MPa et 35 MPa, de préférence entre 10 et 20 MPa. La température est habituellement ajustée en fonction du niveau souhaité d'hydrodémétallation. Le plus souvent la W/H se situe dans une gamme allant de 0,1 h^{-1} à 5 h^{-1} , et de préférence de 0,1 h^{-1} à 2 h^{-1} . La quantité d'hydrogène mélangée à la charge est habituellement de 100 à 5000 normaux mètres cube (Nm^3) par mètre cube (m^3) de charge liquide, le plus souvent de 200 à 2000 Nm^3/m^3 et de préférence de 300 à 1500 Nm^3/m^3 . Habituellement, l'étape d'hydrodémétallation est effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs à courant descendant de liquide.

Pour le procédé selon la présente invention, on utilise le plus souvent des catalyseurs spécifiques adaptés à chaque étape.

Pour réaliser l'HDM, le catalyseur idéal doit être apte à traiter les asphaltènes de la charge, tout en ayant un haut pouvoir démetallant associé à une haute capacité de
5 rétention en métaux et une grande résistance au cokage.

Les catalyseurs d'HDM sont avantageusement des catalyseurs comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIII (de préférence le nickel et/ou le cobalt) et VIB (de préférence du molybdène et/ou du tungstène), pris seuls ou en mélange, sur un oxyde réfractaire poreux comme support, ledit
10 support étant généralement choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux.

La phase active initiale du catalyseur placé dans l'étape d'HDM est généralement constitué de nickel et de molybdène. Cette phase active connue pour être plus
15 hydrogénante qu'une phase constituée de cobalt et de molybdène permet de limiter la formation de coke dans la porosité et ainsi la désactivation. De préférence, le catalyseur d'HDM comprend au moins un élément dopant déposé sur ledit catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium.

Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'HDM sont par exemple indiqués dans les
20 brevets EP1 13297, EP1 13284, US5221656, US5827421 , US71 19045, US5622616 et US5089463. On utilise de préférence des catalyseurs d'HDM dans les réacteurs permutables.

On peut également utiliser un catalyseur mixte étant actif en HDM et en HDS à la fois pour la section HDM et pour la section HDS tel que décrit dans le brevet FR2940143.
25 Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans le procédé selon la présente invention sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration (in-situ ou ex-situ).

L'homme du métier comprend aisément que dans l'étape d'HDM, on effectue
30 majoritairement des réactions d'HDM mais parallèlement aussi une partie des réactions d'HDS accompagnées de réactions d'hydrodésazotation (HDN),

d'hydrogénation, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodéaromatisation, d'hydroisomérisation, d'hydrodéalkylation, d'hydrocraquage, d'hydrodéasphaltage et de la réduction du carbone Conradson. De même, dans l'étape d'HDS, on effectue majoritairement des réactions d'HDS accompagnées des réactions citées en-dessus.

- 5 Cela vaut également pour l'hydrocraquage dans lequel on effectue majoritairement des réactions d'HCK, accompagnées des réactions citées en-dessus.

Selon l'invention, l'étape d'hydrodémétallation en lit fixe utilise un système de réacteurs permutables (ou zones de garde) en amont des réacteurs principaux
10 d'hydrotraitement. Plus particulièrement, l'étape d'hydrodémétallation comprend une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde d'hydrodémétallation également en lits fixes, disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes a") et a''') définies ci-après :

- 15 a') une étape, dans laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,
a'') une étape, durant laquelle la zone de garde désactivée et/ou colmatée est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou
20 remplacé par du catalyseur frais, et durant laquelle la ou les autres zone(s) de garde sont utilisée(s), et
a''') une étape, durant laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectée et ladite étape
25 étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones de garde.

De préférence, après la régénération et/ou le remplacement du catalyseur d'un réacteur, ce réacteur est reconnecté en aval du réacteur en marche.

30

Le système des réacteurs permutables est connu des brevets FR2681871, FR2784687 et EP1343857. La fonction des réacteurs permutables est de protéger

les réacteurs principaux d'hydrotraitement en aval en évitant ou en retardant le colmatage et/ou la désactivation dans ces réacteurs. En effet, un problème rencontré lors de l'utilisation de lits fixes est le colmatage qui se produit à cause des asphaltènes et sédiments contenus dans la charge. Un autre problème est la désactivation du catalyseur en raison de l'important dépôt de métaux qui se produit lors des réactions d'hydrotraitement. Les réacteurs permutables sont ainsi utilisés pour augmenter le cycle d'opération de l'unité en permettant pendant un certain temps le remplacement du catalyseur désactivé et/ou colmaté uniquement dans les réacteurs permutables fonctionnant de manière cyclique sans arrêter l'unité entière.

10

Le temps de désactivation et/ou de colmatage varie en fonction de la charge, des conditions opératoires de l'étape d'hydrodémétallation et du ou des catalyseurs utilisés. Il s'exprime d'une manière générale par une chute de la performance catalytique (une augmentation de la concentration de métaux et/ou d'autres impuretés dans l'effluent), une augmentation de la température nécessaire pour le maintien d'une activité du catalyseur ou, dans le cas spécifique d'un colmatage, par une augmentation significative de la perte de charge. La perte de charge Δp , exprimant un degré de colmatage, est mesurée en permanence durant tout le cycle sur chacune des zones et peut se définir par une augmentation de pression résultant du passage partiellement bloqué de l'écoulement au travers de la zone. De même, la température est mesurée en permanence durant tout le cycle sur chacune des deux zones.

15

20

Afin de définir un temps de désactivation et/ou de colmatage, l'Homme du métier définit au préalable une valeur maximale tolérable de la perte de charge Δp et/ou de la température en fonction de la charge à traiter, des conditions opératoires et catalyseurs choisis, et à partir de laquelle il faut procéder à la déconnection de la zone de garde. Le temps de désactivation et/ou de colmatage se définit ainsi comme le temps où la valeur limite de la perte de charge et/ou de la température est atteinte. Dans le cas d'un procédé d'hydrotraitement de fractions lourdes, la valeur limite de la perte de charge se situe généralement entre 0,3 et 1 MPa (3 et 10 bars), de préférence entre 0,5 et 0,8 MPa (5 et 8 bars). La valeur limite de la température se

25

30

situe généralement entre 400°C et 430°C, la température correspondant, ici et dans la suite du texte, à la température moyenne mesurée du lit catalytique.

Les conditions opératoires des réacteurs permutables sont généralement identiques à celles des réacteurs d'hydrotraitement principaux. La valeur de la W/H de chaque réacteur permutable en fonctionnement est de préférence de 0,25 à 4 h^{-1} et le plus souvent de 1 à 2 h^{-1} . La valeur de W/H globale des réacteurs permutables et celle de chaque réacteur est choisie de manière à réaliser le maximum d'HDM tout en contrôlant la température de réaction (limitation de l'exothermicité).

Dans une forme préférée de réalisation on utilise une section de conditionnement du catalyseur permettant la permutation en marche de ces zones de garde, c'est-à-dire sans arrêter le fonctionnement de l'unité : tout d'abord, un système qui fonctionne à pression modérée (de 1 MPa à 5 MPa, de préférence de 1,5 MPa à 2,5 MPa) permet d'assurer les opérations suivantes sur le réacteur de garde déconnecté : lavage, stripping, refroidissement, avant déchargement du catalyseur usé ; puis chauffage et sulfuration après chargement du catalyseur frais ; ensuite un autre système de pressurisation/dépressurisation et de robinets-vannes de technologie appropriée permet effectivement de permuter ces zones de garde sans arrêter l'unité, c'est-à-dire sans affecter le facteur opératoire, puisque toutes les opérations de lavage, stripping, déchargement du catalyseur usé, rechargement du catalyseur frais, chauffage, sulfuration se font sur le réacteur ou zone de garde déconnecté. Alternativement, un catalyseur pré-sulfuré peut être utilisé dans la section de conditionnement de manière à simplifier la procédure de permutation en marche.

L'effluent sortant des réacteurs permutables est ensuite envoyé dans les réacteurs d'hydrotraitement principaux.

Selon une autre variante, la charge traverse à l'entrée de chaque zone de garde un plateau filtrant situé en amont du ou des lit(s) catalytique(s) contenu dans la zone de garde. Ce plateau filtrant, décrit dans le brevet FR2889973, permet de piéger les particules colmatantes contenues dans la charge au moyen d'un plateau distributeur spécifique comportant un milieu filtrant.

Selon encore une autre variante, le plateau filtrant peut être installé à l'entrée de chacune des zones d'HDM, d'HCK et d'HDS.

5 D'une manière générale, chaque zone d'HDM, d'HCK ou d'HDS ou zone de garde contient au moins un lit catalytique (par exemple 1, 2, 3, 4, ou 5 lits catalytiques). De préférence, chaque zone de garde contient un lit catalytique. Chaque lit catalytique contient au moins une couche catalytique contenant un ou plusieurs catalyseurs, éventuellement précédé par au moins une couche inerte, par exemple de l'alumine ou de la céramique sous forme d'extrudés, de billes ou de pastilles. Les catalyseurs
10 utilisés dans le ou les lit(s) catalytique(s) peuvent être identiques ou différents.

L'étape d'hydrocraquage (HCK) (étape b)

Selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent au moins en partie démétaillé, est hydrocraquée dans une section d'HCK contenant au
15 moins un catalyseur d'HCK.

Selon une variante préférée, l'étape d'HCK comprend une ou plusieurs zones d'HCK en lit fixes précédées d'au moins deux zones de garde d'HCK également en lit fixes, disposées en série pour être utilisées de façon cyclique. Le fonctionnement de ces
20 zones de garde est identique au fonctionnement décrit dans le cas de l'HDM. Le système des réacteurs permutables en amont de la section d'HCK permet d'augmenter la durée de vie des catalyseurs d'HCK. Le catalyseur ainsi que les conditions opératoires des réacteurs permutables d'HCK sont généralement identiques aux réacteurs principaux d'HCK.

25 Selon encore une autre variante, un plateau filtrant peut être installé à l'entrée de la section d'HCK, soit à l'entrée des réacteurs principaux d'HCK, soit à l'entrée des réacteurs permutables d'HCK.

30 L'étape d'hydrocraquage peut avantageusement être mise en œuvre à une température comprise entre 300 et 500°C, de préférence entre 350°C et 420°C et sous une pression absolue comprise entre 2 MPa et 35 MPa, de préférence entre 10 et 20 MPa. Le plus souvent la W/H se situe dans une gamme allant de 0,1 h^{-1} à 5 h^{-1} ,

et de préférence de $0,1 \text{ h}^{-1}$ à 2 h^{-1} . La quantité d'hydrogène mélangée à la charge de l'HCK est habituellement de 100 à 5000 normaux mètres cube (Nm^3) par mètre cube (m^3) de charge liquide, le plus souvent de 200 à 2000 Nm^3/m^3 et de préférence de 300 à 1500 Nm^3/m^3 . Habituellement, l'étape d'hydrocraquage est effectuée
5 industriellement dans un ou plusieurs réacteurs à courant descendant de liquide.

Le taux de conversion dans l'étape d'HCK est généralement supérieur à 20%, de préférence supérieur à 30%, de manière plus préférée supérieur à 35 %. Il est généralement inférieur à 60%. Le taux de conversion est défini comme étant la
10 fraction massique de composés organiques ayant un point d'ébullition supérieur à 343°C à l'entrée de la section réactionnelle moins la fraction massique de composés organiques ayant un point d'ébullition supérieur à 343°C à la sortie de la section réactionnelle, le tout divisé par la fraction massique de composés organiques ayant un point d'ébullition supérieur à 343°C à l'entrée de la section réactionnelle.

15 Pour activer les réactions d'HCK proprement dit, ledit catalyseur doit avantageusement être un catalyseur bifonctionnel, ayant une phase hydrogénante afin de pouvoir hydrogéner les aromatiques et réaliser l'équilibre entre les composés saturés et les oléfines correspondantes et une phase acide qui permet de
20 promouvoir les réactions d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage. La fonction acide est avantageusement apportée par des supports de grandes surfaces (généralement 100 à $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) 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 hydrogénante
25 est avantageusement apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique tels que molybdène et tungstène et au moins un métal non noble du groupe VIII (tels que nickel et cobalt).
30 Le catalyseur d'hydrocraquage doit avantageusement également avoir une haute résistance aux impuretés et aux asphaltènes du fait de l'utilisation d'une charge lourde.

De préférence, les catalyseurs d'HCK utilisés comprennent au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIII et VIB, pris seuls ou en mélange, et un support comprenant 10 à 90% poids d'une zéolithe contenant du fer et 90 à 10% poids d'oxydes inorganiques. Le métal du groupe VIB utilisé est de
5 préférence choisi parmi le tungstène et le molybdène et le métal du groupe VIII est de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt. Les catalyseurs d'HCK sont de préférence préparés selon la méthode de préparation décrite dans la demande de brevet japonaise n° 2289 4 19 (IKC) ou EP 0 384 186.

Des exemples de ce type de catalyseurs sont décrits dans les brevets JP 2966 985,
10 JP 2908 959, JP 01 049399 et JP 61 028717, US 4 446 008, US 4 622,127, US 6 342 152, EP 0 537 500 et EP 0 622 118 .

Selon une autre variante préférée, le catalyseur utilisé est un catalyseur à base de nickel et tungstène sur un support silice-alumine.

Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans le procédé
15 selon la présente invention sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration (in-situ ou ex-situ).

L'étape de fractionnement (étape c)

L'effluent au moins en partie hydrocraqué subit au moins une étape de
20 fractionnement, éventuellement complétée par d'autres étapes de fractionnement supplémentaires, permettant de séparer au moins une fraction légère et une fraction lourde.

Cette séparation évite le surcraquage de la fraction légère dans l'étape HDS. Elle permet aussi de réduire l'investissement économique sur le réacteur d'HDS (moins
25 de charge à traiter, moins de catalyseur ...) ou d'augmenter le temps de séjour dans le réacteur d'HDS et donc d'améliorer la désulfuration. La séparation permet notamment d'éliminer les gaz légers et permet ainsi de maximiser la pression partielle d'hydrogène nécessaire pour une HDS profonde par réinjection d'hydrogène par la suite.

L'étape de fractionnement c) comprend de préférence une séparation flash par un
30 séparateur inter-étage. La séparation n'est pas faite selon un point de coupe précis,

elle s'apparente plutôt à un flash. S'il fallait parler en termes de point de coupe, on pourrait dire qu'il se situe entre 200 et 450°C.

L'étape de fractionnement peut avantageusement être complétée par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple la combinaison d'un ou plusieurs séparateurs haute et/ou basse pression, et/ou d'étapes de distillation et/ou de strippage haute et/ou basse pression, et/ou d'étapes d'extraction liquide/liquide, et/ou des étapes de séparation solide/liquide et/ou d'étapes de centrifugations.

- 10 Selon une variante, au moins une partie et de préférence la totalité de la fraction lourde est ensuite envoyée dans l'étape d'hydrodésulfuration.

Selon une autre variante, l'étape de fractionnement comprend en plus une distillation atmosphérique de la fraction lourde permettant d'obtenir un distillât atmosphérique et un résidu atmosphérique.

Selon une autre variante, l'étape de fractionnement comprend en plus une distillation sous vide du résidu atmosphérique ou de la fraction lourde issue de la séparation flash permettant d'obtenir un distillât sous vide et un résidu sous vide.

- 20 Ainsi, la fraction lourde est fractionnée par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillât atmosphérique contenant au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel et une fraction résidu atmosphérique. Au moins une partie de la fraction résidu atmosphérique peut également être fractionnée par distillation sous vide en une fraction distillât sous vide et une fraction résidu sous vide. Au moins une partie de la fraction résidu sous vide et/ou de la fraction résidu atmosphérique sont avantageusement envoyées dans l'étape d'hydrodésulfuration.

- 30 Les fractions issues de l'étape de fractionnement qui ne sont pas envoyées dans l'étape d'HDS (telles que la fraction légère issue de la séparation flash ou la fraction distillât atmosphérique ou encore la fraction distillât sous vide) peuvent subir des post-traitements ultérieurs.

L'étape d'hydrodésulfuration (HDS) (étape d)

Selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de la fraction lourde obtenue après l'étape de fractionnement est désulfurée dans une section d'HDS en lit fixe contenant au moins un catalyseur d'HDS. Cette fraction lourde soumise à l'étape d'HDS peut être soit au moins une partie de la fraction lourde obtenue par une séparation flash de l'effluent au moins en partie hydrocraqué, soit au moins une partie du résidu atmosphérique obtenu par distillation atmosphérique, soit au moins une partie du résidu sous vide obtenu par distillation sous vide, ou encore un mélange de ces fractions.

Selon une variante préférée, ladite fraction lourde est soumise à un traitement d'hydrodésulfuration dans une section d'hydrodésulfuration en lit fixe comprenant une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde d'hydrodésulfuration également en lits fixes, disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes d") et d''') définies ci-après :

d') une étape, dans laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,

d'') une étape, durant laquelle la zone de garde désactivée et/ou colmatée est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais, et durant laquelle la ou les autres zone(s) de garde sont utilisée(s), et

d''') une étape, durant laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape précédente étant reconnectée et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones de garde.

Le fonctionnement de ces zones de garde est identique au fonctionnement décrit dans le cas de l'HDM. Le catalyseur ainsi que les conditions opératoires des réacteurs permutables d'HDS sont généralement identiques aux réacteurs principaux d'HDS.

- Le système des réacteurs permutables en amont de la section HDS permet de protéger les catalyseurs d'HDS et de prolonger leur durée de vie. En effet, lors de l'hydrocraquage, et notamment lorsque la conversion est élevée, des sédiments (asphaltènes précipités) peuvent se formés dans la fraction lourde. Il est avantageux de les éliminer dans les réacteurs permutables d'HDS avant d'effectuer l'HDS dans les réacteurs principaux afin d'éviter tout colmatage des lits fixes de la section principale. Il est également avantageux de les éliminer pour atteindre la recommandation d'une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1 % pds pour les bases de fioul.
- 10 Selon encore une autre variante, un plateau filtrant peut être installé à l'entrée de la section d'HDS, soit à l'entrée des réacteurs principaux d'HDS, soit à l'entrée des réacteurs permutables d'HDS.

- L'étape d'hydrodésulfuration peut avantageusement être mise en œuvre à une température comprise entre 300 et 500°C, de préférence entre 350°C et 420°C et sous une pression absolue comprise entre 2 MPa et 35 MPa, de préférence entre 10 et 20 MPa. Le plus souvent la W/H se situe dans une gamme allant de 0,1 h^{-1} à 5 h^{-1} , et de préférence de 0,1 h^{-1} à 2 h^{-1} . La quantité d'hydrogène mélangée à la charge de la section HDS est habituellement de 100 à 5000 normaux mètres cube (Nm^3) par mètre cube (m^3) de charge liquide, le plus souvent de 200 à 2000 Nm^3/m^3 et de préférence de 300 à 1500 Nm^3/m^3 . Habituellement, l'étape d'hydrodésulfuration est effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs à courant descendant de liquide.

- 25 Afin de faciliter l'hydrodésulfuration, il faut travailler à forte pression partielle d'hydrogène (ppH_2) (c'est à dire à plus forte concentration d'hydrogène dans le gaz) ce qui possible via l'étape de fractionnement en amont qui élimine les composés légers et évite la dilution de l' H_2 dans l'étape d'HDS. L'hydrogène est ensuite réinjecté après le fractionnement avec la fraction lourde dans l'étape d'HDS.
- 30 L'hydrogène peut être de l'hydrogène d'appoint et/ou de l'hydrogène recyclé du procédé ou d'un autre procédé. Si besoin, la section d'HDS peut être alimentée

uniquement par de l'hydrogène d'appoint afin de favoriser l'HDS. La ppH_2 en entrée d'HDS est supérieure à 12 MPa, de préférence supérieure à 13 MPa.

Pour promouvoir l'HDS et la réduction du Carbone Conradson, le catalyseur idéal doit avoir un fort pouvoir hydrogénant de façon à réaliser un raffinage profond des produits : désulfuration, désazotation, et éventuellement poursuite de la

5 démétallation et l'abaissement de la teneur en asphaltènes.

Le catalyseur d'HDS comprend avantageusement une matrice et au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique.

10 La matrice est avantageusement constituée par des composés, utilisés seuls ou en mélange, tels que l'alumine, l'alumine halogénée, la silice, la silice-alumine, les argiles (choisies par exemple parmi les argiles naturelles telles que le kaolin ou la bentonite), la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon, les

15 aluminates. De préférence, la matrice contient de l'alumine, sous toutes ces formes connues de l'Homme du métier, et de manière encore plus préférée la matrice est l'alumine gamma.

L'élément hydro-déshydrogénant est avantageusement choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII non noble de la classification

20 périodique. De préférence, l'élément hydro-déshydrogénant est choisi dans le groupe formé par le molybdène, le tungstène, le nickel et le cobalt. De manière plus préférée, l'élément hydro-déshydrogénant comprend au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII non noble. Cet élément hydro-déshydrogénant peut, par exemple, comprendre une combinaison d'au moins un

25 élément du groupe VIII (Ni, Co) avec au moins un élément du groupe VIB (Mo, W). De préférence, le catalyseur d'hydrodésulfuration comprend, également avantageusement, au moins un élément dopant déposé sur ledit catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium.

Le catalyseur d'HDS préféré comprend au moins un métal choisi dans le groupe

30 formé par les métaux des groupes VIII et VIB, pris seuls ou en mélange, sur un oxyde réfractaire poreux comme support, ledit support étant généralement choisi

dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Les catalyseurs d'HDS particulièrement préférés sont les catalyseurs CoMo, NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs CoMo, NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formé par le phosphore, le bore et le silicium.

Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'HDS sont par exemple indiqués dans les brevets EP1 13297, EP1 13284, US6589908, US4818743 ou US6332976.

Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans le procédé selon la présente invention sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration tel que décrit ci-dessus.

Séparation de l'effluent désulfurée (étape e)

Dans une forme courante de mise en œuvre de l'invention l'effluent obtenu à l'étape d'HDS d) est au moins en partie, et souvent en totalité, envoyé dans une étape de séparation, dénommée étape e).

L'étape de séparation peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple la combinaison d'un ou plusieurs séparateurs haute et/ou basse pression, et/ou d'étapes de distillation et/ou de strippage haute et/ou basse pression, et/ou d'étapes d'extraction liquide/liquide, et/ou des étapes de séparation solide/liquide et/ou d'étapes de centrifugations.

De préférence, l'étape de séparation e) permet d'obtenir une phase gazeuse, au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel, une fraction distillât sous vide et une fraction résidu sous vide et/ou une fraction résidu atmosphérique.

De préférence, au moins une partie de l'effluent obtenue à l'étape d'hydrodésulfuration d) est envoyée dans une étape de séparation comprenant une distillation atmosphérique et une distillation sous vide, et dans lequel l'effluent de l'étape d'hydrodésulfuration est fractionné par distillation atmosphérique en une fraction gazeuse, au moins une fraction distillât atmosphérique contenant les bases carburants et une fraction résidu atmosphérique, au moins une partie du résidu

atmosphérique est ensuite fractionnée par distillation sous vide en une fraction distillât sous vide et une fraction résidu sous vide.

5 La fraction résidu sous vide et/ou la fraction distillât sous vide et/ou la fraction résidu atmosphérique peuvent constituer en partie au moins les bases de fiouls ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0.5 % pds. La fraction distillât sous vide peut constituer une base de fiouls ayant une teneur en soufre proche de 0.1 % pds.

10 La valorisation des différentes coupes de bases carburants (GPL, naphta, kérosène, et/ou diesel) obtenues n'est pas l'objet de la présente invention et ces méthodes sont bien connues de l'Homme du métier. Les produits obtenus peuvent être intégrés à des réservoirs carburants (aussi appelé "pools" carburants selon la terminologie anglo-saxonne) ou subir des étapes de raffinage supplémentaires. Le(s) fraction(s) naphta, kérosène, gazole et le gazole sous vide peuvent être soumises à un ou
15 plusieurs traitements (hydrotraitement, hydrocraquage, alkylation, isomérisation, reformage catalytique, craquage catalytique ou thermique ou autres) pour les amener aux spécifications requises (teneur en soufre, point de fumée, octane, cétane, etc..) de façon séparée ou en mélange.

20 Les fractions gazeuses issues de l'étape de séparation e) subissent de préférence un traitement de purification pour récupérer l'hydrogène et le recycler vers les réacteurs d'hydrotraitement et/ou d'hydroconversion. Il en est de même pour la fraction légère provenant du séparateur inter-étape entre de l'étape d'HCK et d'HDS.

25 Une partie des fractions résidu sous vide et/ou résidu atmosphérique et/ou distillât sous vide obtenue dans l'étape e) peut également être recyclée dans l'étape d'hydrodémétallation a) et/ou dans l'étape d'hydrocraquage b). Ces recyclages permettent d'augmenter de façon significative le rendement en produit légers valorisâmes par exemple en carburants, et par leur effet diluant sur les asphaltènes,
30 les métaux et l'azote, d'allonger la durée de vie des catalyseurs.

Une partie d'au moins une des fractions d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel obtenue dans l'étape e) peut être recyclée dans l'étape d'hydrodémétallation a). Ces recyclages permettant de traiter des charges très visqueuses.

5

Afin de constituer un fioul répondant aux recommandations d'une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0.1%, les bases de fiouls peuvent être soumises à une étape de séparation des sédiments et des fines de catalyseur, de préférence après l'étape de séparation e). D'une manière préférée, au moins une partie des fractions résidu sous vide et/ou distillât sous vide et/ou résidu atmosphérique issue de l'étape de séparation e) est soumise à une séparation des sédiments et des fines en utilisant au moins un filtre tel qu'un filtre rotatif ou un filtre à panier, ou un système de centrifugation tel qu'un hydrocyclone associé à des filtres, ou une décantation en ligne.

15

Craquage catalytique (étape f)

Selon une variante, au moins une partie de la fraction distillât sous vide et/ou de la fraction résidu sous vide issue de l'étape e) est envoyée dans une section de craquage catalytique, dénommée étape f), dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant de produire une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction diesel et une fraction résiduelle.

20

Dans une forme de réalisation de l'invention, au moins une partie de la fraction résiduelle obtenue à l'étape f) de craquage catalytique, souvent appelé fraction slurry par l'Homme du métier, est recyclée à l'entrée de l'étape a). La fraction résiduelle peut aussi être au moins en partie voire en totalité envoyée dans la zone de stockage fuel lourd de la raffinerie.

25

Dans une forme particulière de réalisation de l'invention une partie de la fraction gazole (ou huile légère LCO) et/ou une partie de la fraction résiduelle (contenant l'huile lourde HCO) obtenue au cours de cette étape e) peut être utilisée pour constituer des bases fluxantes qui seront mélangées avec les bases de fiouls obtenues par le présent procédé.

30

L'étape f) de craquage catalytique est le plus souvent une étape de craquage catalytique en lit fluidisé par exemple selon le procédé mis au point par la demanderesse dénommé R2R. Cette étape peut être exécutée de manière classique connue des hommes du métier dans les conditions adéquates de craquage en vue
5 de produire des produits hydrocarbonés de plus faible poids moléculaire. Des descriptions de fonctionnement et de catalyseurs utilisables dans le cadre du craquage en lit fluidisé dans cette étape e) sont décrits par exemple dans les documents de brevets US4695370, EP184517, US4959334, EP323297, US4965232, US51 20691, US5344554, US5449496, EP485259, US5286690,
10 US5324696, EP542604 et EP699224.

Le réacteur de craquage catalytique en lit fluidisé peut fonctionner à courant ascendant ou à courant descendant. Bien que cela ne soit pas une forme préférée de réalisation de la présente invention, il est également envisageable d'effectuer le craquage catalytique dans un réacteur à lit mobile. Les catalyseurs de craquage
15 catalytique particulièrement préférés sont ceux qui contiennent au moins une zéolithe habituellement en mélange avec une matrice appropriée telle que par exemple l'alumine, la silice, la silice-alumine.

Fluxage

20 Afin de constituer un fioul répondant aux recommandations de la viscosité qui doit être inférieure ou égale à 380 cSt (50°C), les bases de fiouls obtenues par le présent procédé (donc le résidu atmosphérique et/ou le distillât sous vide et/ou le résidu sous vide) peuvent être mélangées, si nécessaire, avec des bases fluxantes de manière à atteindre la viscosité cible du grade de fioul désiré.

25 Les bases fluxantes peuvent être choisies parmi des huiles de coupe légère (LCO) d'un craquage catalytique, des huiles de coupe lourde (HCO) d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, du kérosène, du gazole, du distillât sous vide et/ou une huile décantée.

De préférence, on utilisera du kérosène, du gazole et/ou du distillât sous vide
30 obtenu(s) dans l'étape de séparation e) du procédé après l'hydrodésulfuration ou du gazole et/ou une partie de la fraction résiduelle (contenant notamment l'huile lourde HCO) obtenu(s) dans l'étape de craquage catalytique f).

Description des figures

Les figures suivantes présentent un mode de réalisation avantageux selon l'invention. On décrit essentiellement l'installation et le procédé selon l'invention. On ne reprendra pas les conditions opératoires décrites précédemment.

5

La figure 1 décrit le procédé selon l'invention. Pour plus de lisibilité, le fonctionnement des zones de garde dans la section d'hydrodémétallation de la figure 1 est décrit dans la figure 2.

10 Dans la figure 1, la charge (10), préchauffée dans l'enceinte (12), mélangée avec de l'hydrogène recyclé (14) et de l'hydrogène d'appoint (24) préchauffés dans l'enceinte (16), est introduite par la conduite (18) dans le système de zones de garde. Elle traverse optionnellement un filtre (17).

15 En se référant à la figure 2, le fonctionnement des zones de garde dans la section d'hydrodémétallation comportant deux zones de garde (ou réacteurs permutables) Ra et Rb comprend une série de cycles comportant chacun quatre étapes successives :

- une première étape (étape a') au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur Ra, puis le réacteur Rb,
- une deuxième étape (étape a'') au cours de laquelle la charge traverse uniquement le réacteur Rb, le réacteur Ra étant court-circuité pour régénération et/ou remplacement du catalyseur,
- une troisième étape (étape a''') au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur Rb, puis le réacteur Ra,
- une quatrième étape (étape a'''') au cours de laquelle la charge traverse
25 uniquement le réacteur Ra, le réacteur Rb étant court-circuité pour régénération et/ou remplacement du catalyseur.

30 Au cours de l'étape a') la charge préchauffée est introduite par la ligne (18) et la ligne (19) comportant une vanne V1 ouverte vers la ligne (20) et le réacteur de garde Ra renfermant un lit fixe A de catalyseur. Durant cette période les vannes V3, V4 et V5 sont fermées. L'effluent du réacteur Ra est envoyé par la conduite (21), la conduite (22) comportant une vanne V2 ouverte et la conduite (23) dans le réacteur de garde

Rb renfermant un lit fixe B de catalyseur. L'effluent du réacteur Rb est envoyé par les conduites (24) et (25) comportant une vanne V6 ouverte et la conduite (26) à la section d'HDM principale qui sera décrite pas la suite.

5 Au cours de l'étape a") les vannes V 1, V2, V4 et V5 sont fermées et la charge est introduite par la ligne (18) et la ligne (27) comportant une vanne V3 ouverte vers la ligne (23) et le réacteur Rb. Durant cette période l'effluent du réacteur Rb est envoyé par les conduites (24) et (25) comportant une vanne V6 ouverte et la conduite (26) à la section d'HDM principale.

10 Au cours de l'étape a'') les vannes V 1, V2 et V6 sont fermées et les vannes V3, V4 et V5 sont ouvertes. La charge est introduite par la ligne (18) et les lignes (27) et (23) vers le réacteur Rb. L'effluent du réacteur Rb est envoyé par la conduite (24), la conduite (28) comportant une vanne V4 ouverte et la conduite (20) dans le réacteur de garde Ra. L'effluent du réacteur Ra est envoyé par les conduites (21) et (29) comportant une vanne V5 ouverte et la conduite (26) à la section d'HDM principale.

15 Au cours d'étape a''') les vannes V2, V3, V4 et V6 sont fermées et les vannes V 1 et V5 sont ouvertes. La charge est introduite par la ligne (18) et les lignes (19) et (20) vers le réacteur Ra. Durant cette période l'effluent du réacteur Ra est envoyé par les conduites (21) et (29) comportant une vanne V5 ouverte et la conduite (26) à la section d'HDM principale. Le cycle recommence ensuite de nouveau.

20 L'effluent sortant du ou des réacteurs de garde via la ligne (26) est optionnellement remélangé avec de l'hydrogène (d'appoint et/ou recyclé) arrivant par la conduite (13) puis la conduite (31) dans un réacteur principal d'HDM (30) qui renferme un lit fixe de catalyseur. Pour des raisons de lisibilité, un seul réacteur d'HDM, d'HCK et d'HDS est représenté sur la figure, mais la zone d'HDM, d'HCK et d'HDS comporte classiquement plusieurs réacteurs en série par section. Si besoin, l'hydrogène recyclé et/ou d'appoint peut également être introduit dans les réacteurs entre les différents lits catalytiques (quench) (non représentée).

25 L'effluent du réacteur d'HDM est soutiré par la conduite (32), puis envoyé dans le premier réacteur d'HCK (34) où il traverse un lit fixe de catalyseur. L'hydrogène est optionnellement injecté par la conduite (33).

L'effluent traité dans l'étape d'HCK est envoyé par la ligne (36) dans un séparateur inter-étage (38) à partir duquel on récupère une fraction légère (39) et une fraction lourde (40).

La fraction lourde (40) est envoyée dans le premier réacteur d'HDS (41) où il traverse un lit fixe de catalyseur. L'hydrogène est réinjecté via la conduite (43).

L'effluent traité dans l'étape d'hydrodésulfuration est envoyé par la ligne (42) dans un séparateur (haute pression haute température (HPHT) (44) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (46) et une fraction liquide (48). La fraction gazeuse (46) est envoyée, de préférence en mélange avec la fraction légère (39) issu du séparateur inter-étage (38), généralement via un échangeur (non représenté) ou un aéroréfrigérant (50) pour refroidissement à un séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (54) contenant les gaz (H_2 , **H₂S**, **NH₃**, hydrocarbures C1-C4, ...) et une fraction liquide (56).

La fraction gazeuse (54) du séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) est traitée dans l'unité de purification d'hydrogène (58) à partir de laquelle on récupère l'hydrogène (60) pour le recycler via le compresseur (62) et la ligne (14) aux réacteurs permutables ou via la ligne (13) aux réacteurs principaux d'HDM, d'HCK et/ou d'HDS. Les gaz contenant des composés azotés et soufrés indésirables sont évacués de l'installation (flux (66)).

La fraction liquide (56) du séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) est détendue dans le dispositif (68) puis envoyée vers le système de fractionnement (70).

La fraction liquide (48) issue de la séparation haute pression haute température (HPHT) (44) est détendue dans le dispositif (72) puis envoyée vers le système de fractionnement (70). Bien évidemment, les fractions (56) et (48) peuvent être envoyées ensemble, après détente, au système (70). Le système de fractionnement (70) comprend un système de distillation atmosphérique pour produire un effluent gazeux (74), au moins une fraction dite légère (76) et contenant notamment du naphta, du kérosène et du diesel et une fraction résidu atmosphérique (78). Tout ou partie de la fraction résidu atmosphérique (78) est envoyée à une colonne de

distillation sous vide (82) pour récupérer une fraction (84) contenant le résidu sous vide et une fraction distillât sous vide (86) contenant du gazole sous vide.

Optionnellement, la fraction résidu atmosphérique (80), la fraction distillât sous vide (86) et/ou la fraction résidu sous vide (84) qui constituent les bases de fiouls
5 recherchées peuvent être soumises à une étape de séparation des fines et sédiments par des filtres (91), (92) et (93) respectivement par exemple.

Une partie de la fraction résidu sous vide (88), éventuellement mélangée avec une partie de la fraction résidu atmosphérique (79) et/ou avec une partie d'au moins une fraction dite légère (77) contenant notamment du naphta, du kérosène et du diesel,
10 peut être recyclée par la ligne (90) dans le réacteur d'HDM (et/ou dans le réacteur d'HCK, non représentée).

Une partie de la fraction résidu atmosphérique peut également être envoyée vers un autre procédé (hydrocraquage ou craquage catalytique ou hydrotraitement).

15 Exemples

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

Exemple 1 : Hydroconversion par HDM, HCK, séparation, puis HDS (conforme à l'invention)

20 On traite un résidu atmosphérique venant du Moyen-Orient contenant 10 % pds d'asphaltènes, 170 ppm poids de métaux et 4.6 % pds de soufre dans une section d'hydroconversion comportant une section d'HDM, une section d'HCK, un séparateur inter-étage et une section d'HDS. Les conditions opératoires dans les trois sections
25 HDM, HCK et HDS sont identiques et figurent dans le tableau 1. L'HDM est effectué avec un catalyseur CoMoNiP; l'HCK est effectué avec un catalyseur NiW sur un support silice alumine amorphe, l'HDS est effectué avec un catalyseur CoMoNiP.

Étant donné qu'on enlève la fraction légère avec H_2 par la séparation, l'hydrogène est réinjecté en entrée HDS. Grâce à l'étape de séparation, la fraction lourde entrant
30 dans la section HDS est réduite. Le temps séjour est donc plus important et favorise également une HDS plus poussée.

Tableau 1 : Conditions opératoires avec séparateur

Catalyseurs	HDM + HCK + SEP + HDS
Température moyenne (°C)	390
Pression totale (MPa)	15
VVH globale (Sm^3/h charge/ m^3 de catalyseur)	0.15
H_2 entrée unité (Nm^3 / m^3 charge)	1000
H_2 entrée HDS (Nm^3 / m^3 charge)	820
PP^{**}H_2 entrée HDS (MPa)	13.4
$\text{PP}^{**}\text{H}_2\text{S}$ entrée HDS (MPa)	0.08
C5^+ entrée HDS / C5^+ effluent HCK (% pds)	68

* charge = charge entrée unité; ** PP = pression partielle

**Exemple 2 : Hydroconversion par HDM, puis HCK, puis HDS (sans séparation)
(non conforme à l'invention)**

- 5 On traite la même charge que dans l'exemple 1 dans une section comportant une section d'HDM, une section HCK et une section d'HDS. Dans cet exemple on n'effectue pas de séparation entre la section HCK et la section HDS. Les conditions opératoires dans les trois sections HDM, HCK et HDS figurent dans le tableau 2. Les catalyseurs ainsi que leurs quantités utilisées sont identiques à ceux de l'exemple 1.

10

Tableau 2 : Conditions opératoires sans séparateur

Catalyseurs	HDM + HCK + HDS
Température moyenne (°C)	390
Pression totale (MPa)	15
VVH globale (Sm^3/h charge/ m^3 de catalyseur)	0.15
H_2 entrée unité (Nm^3 / m^3 charge)	1000
H_2 entrée HDS (Nm^3 / m^3 charge)	820
PPH_2 entrée HDS (MPa)	12.4
PPH_2S entrée HDS (MPa)	0.25
C5^+ entrée HDS / C5^+ effluent HCK (% pds)	100

Le rendement et la teneur en soufre de chaque fraction obtenue de l'effluent sortant de la section d'HDS sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Rendements et teneur en soufre de l'effluent de la section HDS (% pds / charge)

Produits	Exemple 1 (avec séparateur)		Exemple 2 (sans séparateur)	
	Rdt (%pds/charge)	S (%pds)	Rdt (%pds/charge)	S (%pds)
NH ₃	0.2	-	0.2	-
H ₂ S	4.6	94.12	4.0	94.12
C1-C4 (gaz)	2.9	-	4.9	-
Naphta (PI-157°C)	10.8	0.01	9.3	0.01
Diesel + kérosène (157-343°C)	20.9	0.05	20.5	0.02
Distillat sous vide (343 - 525°C)	26.3	0.13	26.5	0.14
Résidu sous vide (525°C+)	36.2	0.48	36.5	0.73

Rendements et % pds après remélange dans le cas avec séparateur

La conversion est donnée dans le tableau 4. Elle est calculée de la façon suivante :

$$5 \quad \text{Conversion } 343^+ = (343^+ \text{ charge} - 343^+ \text{ effluent}) / (343^+ \text{ charge})$$

Tableau 4 : Conversion

	Exemple 1 (avec séparateur)	Exemple 2 (sans séparateur)
343°C ⁺ charge (% pds / charge)	97.2	97.2
343°C ⁺ effluent (% pds / charge)	62.5	62.9
Conversion 343°C ⁺	35.7	35.2

On observe que le procédé selon l'invention permet d'obtenir des bases carburants recherchées (naphta + kérosène + diesel) avec un rendement d'environ 32 %.

- 10 Le résidu sous vide et le distillât sous vide obtenus ont une teneur en soufre inférieure à 0.5 % poids et constituent des bases de choix pour les pools fiouls de soute à faible teneurs en soufre (<0.5% pds). En mélangeant ces fractions, on obtient un combustible marin ayant une teneur en soufre de 0,33 % pds et une viscosité de 380 cSt à 50°C.
- 15 Le distillât sous vide peut également constituer une base de choix pour combustible marin à très faible teneur en soufre (0,13 % pds).

REVENDICATIONS

1. Procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 300°C et une
5 température finale d'ébullition d'au moins 440°C dans lequel :

a) ladite charge est soumise à un traitement d'hydrodémétallation dans une section d'hydrodémétallation en lit fixe comprenant une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde d'hydrodémétallation également en lits fixes, disposées en série
10 pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes a") et a'") définies ci-après :

a') une étape, dans laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,

15 a'') une étape, durant laquelle la zone de garde désactivée et/ou colmatée est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais, et durant laquelle la ou les autres zone(s) de garde sont utilisée(s), et

20 a''') une étape, durant laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape précédente étant reconnectée et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones de garde,

25 b) au moins une partie de l'effluent au moins en partie démétallisé est hydrocraquée dans une section d'hydrocraquage contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage en lit fixe,

c) au moins une partie de l'effluent au moins en partie hydrocraqué est soumise à un fractionnement permettant d'obtenir une fraction légère et une fraction lourde,

30 d) au moins une partie de ladite fraction lourde est hydrodésulfurée dans une section d'hydrodésulfuration contenant au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration en lit fixe, et dans laquelle on réinjecte de l'hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'hydrodémétallation, l'hydrocraquage ou l'hydrodésulfuration sont effectuées à une température de 300 à 500°C, sous une pression absolue de 2 à 35 MPa, avec une vitesse spatiale horaire de 0,1 à 5 h⁻¹ et la quantité d'hydrogène mélangée à la charge de chaque section est
5 de 100 à 5000 Nm³/m³.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée est choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, les huiles
10 désasphaltées, les résidus issus des procédés de conversion, les huiles lourdes de toute origine, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, seule ou en mélange.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une co-charge
15 est introduite avec la charge, la co-charge est choisie parmi des fractions gazole ou distillât sous vide issues de distillation ou de procédé de conversion, une huile de coupe légère, une huile de coupe lourde, une huile décantée, un résidu de craquage catalytique en lit fluidisé, des coupes issues du procédé de liquéfaction du charbon ou de la biomasse, des extraits aromatiques, de l'huile de pyrolyse, des huiles
20 végétales, d'algues ou animales, seule ou en mélange.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de fractionnement c) comprend une séparation flash par un séparateur inter-étage.
- 25 6. Procédé selon la revendication précédente dans lequel l'étape de fractionnement comprend en plus une distillation atmosphérique de la fraction lourde permettant d'obtenir un distillât atmosphérique et un résidu atmosphérique.
- 30 7. Procédé selon les revendications 5 et 6 dans lequel l'étape de fractionnement comprend en plus une distillation sous vide du résidu atmosphérique ou de la fraction lourde issue de la séparation flash permettant d'obtenir un distillât sous vide et un résidu sous vide.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel pour l'étape d'hydrodésulfuration d) ladite fraction lourde est soumise à un traitement d'hydrodésulfuration dans une section d'hydrodésulfuration en lit fixe comprenant une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde d'hydrodésulfuration également en lits fixes, disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes d") et d'") définies ci-après :

d') une étape, dans laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,

d'") une étape, durant laquelle la zone de garde désactivée et/ou colmatée est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais, et durant laquelle la ou les autres zone(s) de garde sont utilisée(s), et

d'") une étape, durant laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape précédente étant reconnectée et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones de garde.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une partie de l'effluent obtenue à l'étape d'hydrodésulfuration d) est envoyée dans une étape de séparation, dénommée étape e), comprenant une distillation atmosphérique et une distillation sous vide, et dans lequel l'effluent de l'étape d'hydrodésulfuration est fractionné par distillation atmosphérique en une fraction gazeuse, au moins une fraction distillât atmosphérique contenant les bases carburants et une fraction résidu atmosphérique, au moins une partie du résidu atmosphérique est ensuite fractionnée par distillation sous vide en une fraction distillât sous vide et une fraction résidu sous vide.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel une partie des fractions résidu sous vide et/ou résidu atmosphérique et/ou distillât sous vide est recyclée dans l'étape d'hydrodémétallation a) et/ou dans l'étape d'hydrocraquage b).

5 11. Procédé selon les revendications 9 et 10 dans lequel une partie d'au moins une des fractions d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel est recyclée dans l'étape d'hydrodémétallation a).

10 12. Procédé selon les revendications 9 à 11 dans lequel au moins une partie des fractions résidu atmosphérique et/ou distillât sous vide et/ou résidu sous vide est soumise à une séparation des sédiments et des fines de catalyseur, en utilisant au moins un filtre, un système de centrifugation ou une décantation en ligne.

15 13. Procédé selon les revendications 9 à 12 dans lequel le résidu atmosphérique et/ou le distillât sous vide et/ou le résidu sous vide sont mélangés avec des bases fluxantes choisies parmi des huiles de coupe légère d'un craquage catalytique, des huiles de coupe lourde d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, du kérosène, du gazole, du distillât sous vide et/ou une huile décantée.

20 14. Procédé selon les revendications 9 à 13 dans lequel au moins une partie de la fraction distillât sous vide et/ou de la fraction résidu sous vide est envoyée dans une section de craquage catalytique, dénommée étape f), dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant de produire une fraction gazole (ou huile légère LCO) et/ou une fraction résiduelle (contenant l'huile lourde HCO).

15. Procédé selon la revendication 13 dans lequel les bases fluxantes sont choisies parmi du kérosène, du gazole et/ou du distillât sous vide obtenu(s) dans l'étape de séparation e) du procédé après l'hydrodésulfuration.

25 16. Procédé selon la revendication 14 dans lequel le résidu atmosphérique et/ou le distillât sous vide et/ou le résidu sous vide sont mélangés avec des bases fluxantes choisies parmi une fraction gazole (ou huile légère LCO) et/ou une fraction résiduelle (contenant l'huile lourde HCO) obtenue(s) dans l'étape de craquage catalytique f).

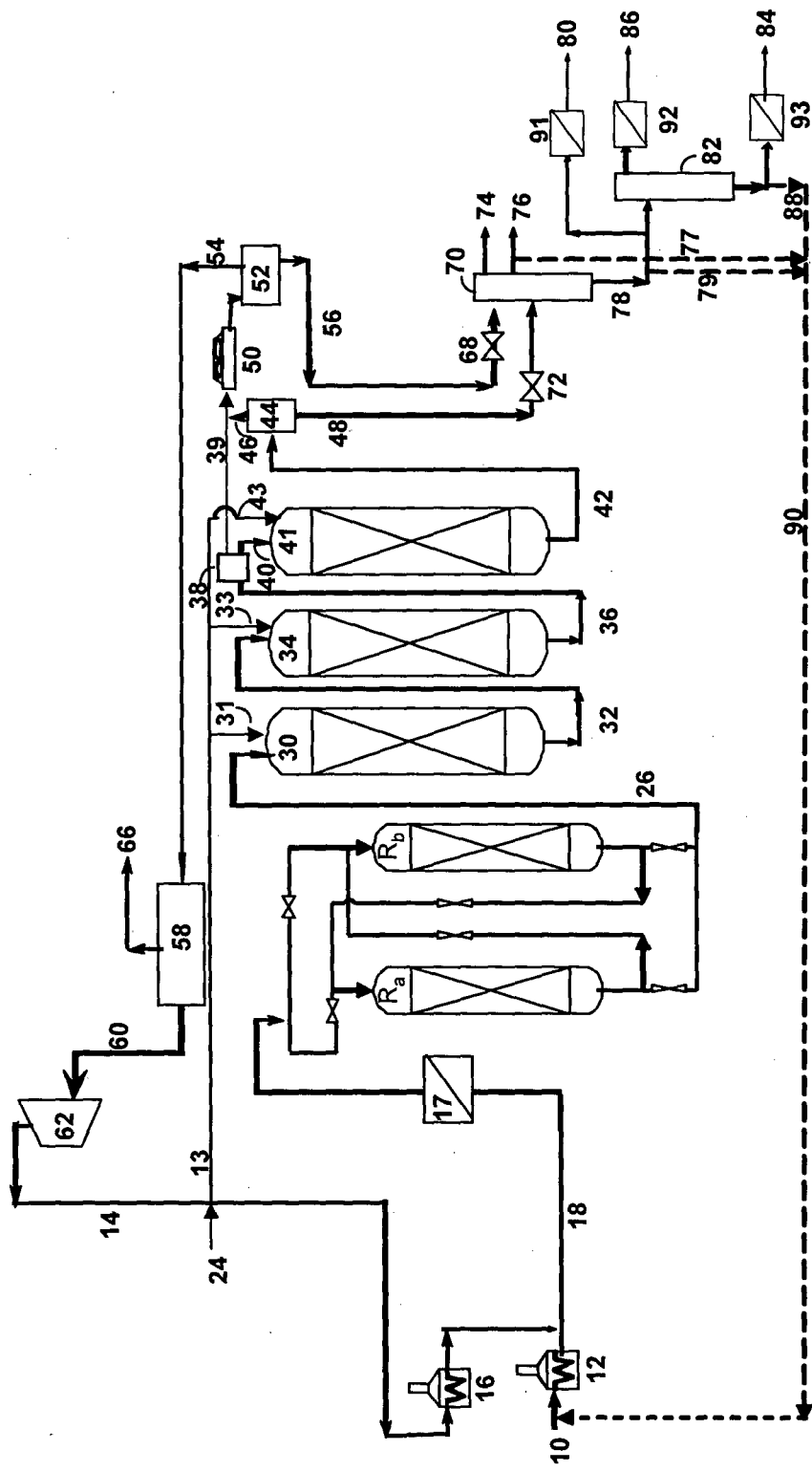


Figure 1

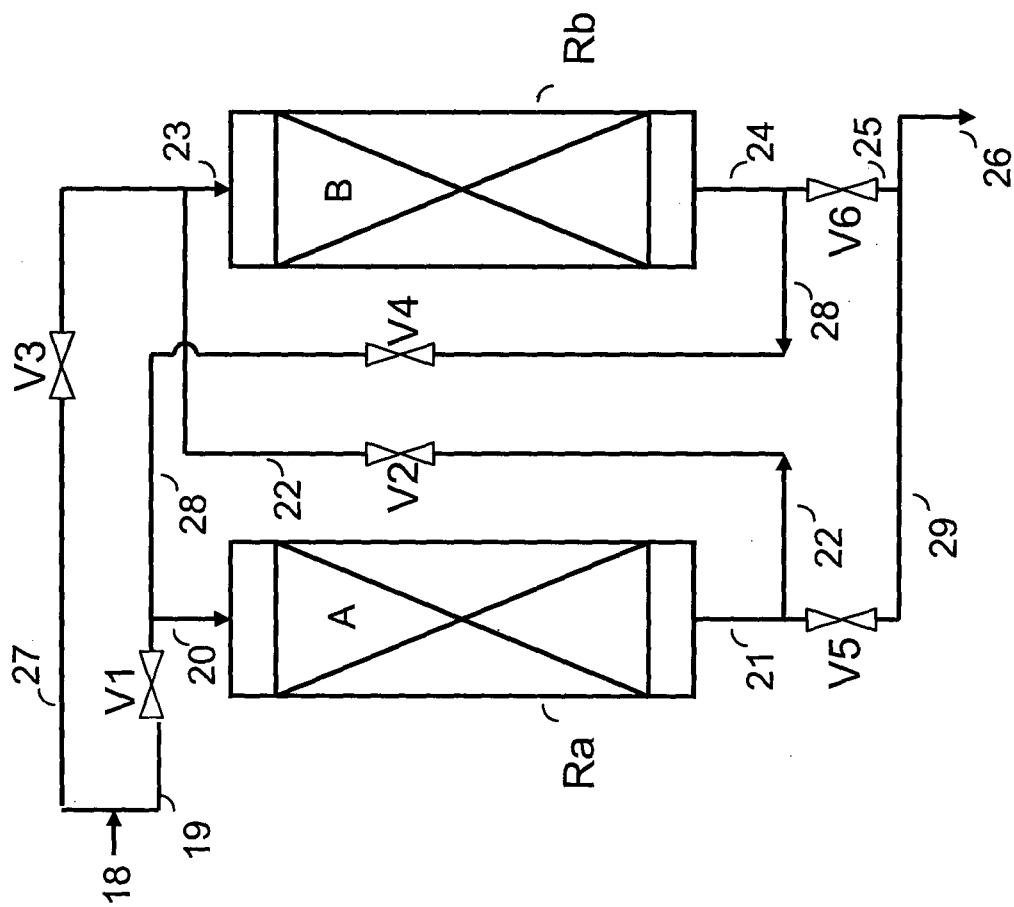


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/000446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C10G65/04 C10G65/12 C10L1/08
 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)
 C10G C10L

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.
A	FR 2 950 072 AI (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 18 March 2011 (2011-03-18) claims 1-6 page 2, line 20 - line 25 -----	1-16
A	FR 2 782 728 AI (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 3 March 2000 (2000-03-03) examples 1-6 -----	1-16
A	FR 2 784 687 AI (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 21 April 2000 (2000-04-21) the whole document -----	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Spécial catégories 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

14 March 2013

Date of mailing of the international search report

22/03/2013

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

Bernet, Olivier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/000446

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2950072	A1	18-03-2011	BR P I 1003423 A2 29-05-2012
		CN 102021021 A 20-04-2011	
		FR 2950072 A1 18-03-2011	
		JP 2011057987 A 24-03-2011	
		KR 20110028244 A 17-03-2011	
		RU 2010137835 A 20-03-2012	

FR 2782728	A1	03-03-2000	CN 1248610 A 29-03-2000
		FR 2782728 A1 03-03-2000	
		GB 2340844 A 01-03-2000	
		GC 0000062 A 30-06-2004	
		MX PA99007690 A 09-04-2002	
		NO 994088 A 28-02-2000	
		US 6342152 B1 29-01-2002	

FR 2784687	A1	21-04-2000	FR 2784687 A1 21-04-2000
		JP 2000119664 A 25-04-2000	
		KR 20000029077 A 25-05-2000	
		US 6306287 B1 23-10-2001	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000446

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G65/04 C10G65/12 C10L1/08 ADD.</p>														
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>														
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p> <p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G C10L</p>														
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>														
<p>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</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Catégorie*</th> <th style="width: 70%;">Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th style="width: 20%;">no. des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>FR 2 950 072 A1 (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 18 mars 2011 (2011-03-18) revendications 1-6 page 2, ligne 20 - ligne 25 -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-16</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>FR 2 782 728 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 3 mars 2000 (2000-03-03) exemples 1-6 -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-16</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>FR 2 784 687 A1 (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 21 avril 2000 (2000-04-21) le document en entier -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-16</td> </tr> </tbody> </table>			Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	A	FR 2 950 072 A1 (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 18 mars 2011 (2011-03-18) revendications 1-6 page 2, ligne 20 - ligne 25 -----	1-16	A	FR 2 782 728 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 3 mars 2000 (2000-03-03) exemples 1-6 -----	1-16	A	FR 2 784 687 A1 (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 21 avril 2000 (2000-04-21) le document en entier -----	1-16
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées												
A	FR 2 950 072 A1 (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 18 mars 2011 (2011-03-18) revendications 1-6 page 2, ligne 20 - ligne 25 -----	1-16												
A	FR 2 782 728 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 3 mars 2000 (2000-03-03) exemples 1-6 -----	1-16												
A	FR 2 784 687 A1 (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 21 avril 2000 (2000-04-21) le document en entier -----	1-16												
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>														
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>														
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p style="text-align: center; font-weight: bold;">14 mars 2013</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p style="text-align: center; font-weight: bold;">22/03/2013</p>												
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Bernet, Olivier</p>												

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000446

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2950072	A1	18-03-2011	BR P I 1003423 A2 29-05-2012
			CN 102021021 A 20-04-2011
			FR 2950072 A1 18-03-2011
			J P 2011057987 A 24-03-2011
			KR 20110028244 A 17-03-2011
			RU 2010137835 A 20-03-2012

FR 2782728	A1	03-03-2000	CN 1248610 A 29-03-2000
			FR 2782728 A1 03-03-2000
			GB 2340844 A 01-03-2000
			GC 0000062 A 30-06-2004
			MX PA99007690 A 09-04-2002
			NO 994088 A 28-02-2000
			US 6342152 B1 29-01-2002

FR 2784687	A1	21-04-2000	FR 2784687 A1 21-04-2000
			J P 2000119664 A 25-04-2000
			KR 20000029077 A 25-05-2000
			US 6306287 B1 23-10-2001
