

(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
17 décembre 2020 (17.12.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/249498 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 55/04 (2006.01) C10G 65/12 (2006.01)
C10G 21/00 (2006.01) C10G 67/04 (2006.01)
C10G 53/06 (2006.01) C10G 69/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2020/065769

(22) Date de dépôt international :

08 juin 2020 (08.06.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR1906213 12 juin 2019 (12.06.2019) FR

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

(72) Inventeurs : WEISS, Wilfried ; IFP Energies nouvelles, 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR). MERDRIGNAC, Isabelle ; 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,
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), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OLEFINS, COMPRISING HYDROTREATMENT, DEASPHALTING, HYDROCRACKING AND STEAM CRACKING

(54) Titre : PROCÉDE DE PRODUCTION D'OLEFINES COMPRENANT UN HYDROTRAITEMENT, UN DESASPHALTAGE, UN HYDROCRAQUAGE ET UN VAPOCRAQUAGE

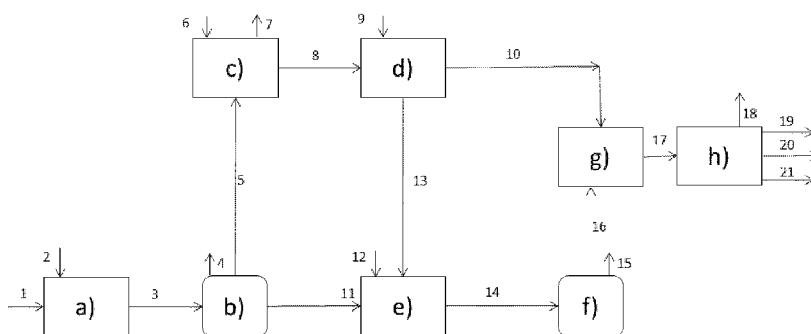


Figure 1

(57) Abstract: The present invention relates to a process for the production of olefins from a hydrocarbon feedstock (11) having a sulphur content of at least 0.1 wt.%, an initial boiling temperature of at least 180 °C and a final boiling temperature of at least 600 °C.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de production d'oléfines à partir d'une charge (11) hydrocarbonée ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 180°C et une température finale d'ébullition d'au moins 600°C.

WO 2020/249498 A1

**PROCEDE DE PRODUCTION D'OLEFINES COMPRENANT UN HYDROTRAITEMENT, UN
DESASPHALTAGE, UN HYDROCRAQUAGE ET UN VAPOCRAQUAGE**

Domaine technique

La présente invention concerne un procédé de production d'oléfines à partir de fractions lourdes
5 d'hydrocarbures contenant entre autre des impuretés soufrées, des métaux et des asphaltènes.

Technique antérieure

L'amélioration des motorisations et l'électrification progressive d'une partie des véhicules ont entraîné
une évolution de la demande en produits pétroliers avec une tendance à réduire la croissance de la
demande en carburants. A l'inverse, la croissance de la demandes en bases pétrochimiques et
10 notamment en oléfines est plus soutenue. L'éthylène et le propylène sont par exemple des oléfines
très recherchées car elle sont des intermédiaires essentiels pour de nombreux produits
pétrochimiques tels le polyéthylène ou encore le polypropylène. Il y a donc un intérêt à intégrer
davantage les sites de raffinage et les sites pétrochimiques existants, à remodeler les sites de
raffinage de manière à produire au moins en partie des bases pétrochimiques, ou à concevoir de
15 nouveaux schémas intégrés de raffinage-pétrochimie ou encore à concevoir des sites où la majeure
partie du brut ou la totalité est convertie en bases pétrochimiques.

Le principal procédé permettant la conversion de fractions lourdes hydrocarbonées en oléfines à haut
rendement est le vapocraquage. La production des oléfines recherchées s'accompagne de co-
produits, notamment de composés aromatiques et d'huile de pyrolyse qui nécessitent des étapes de
20 purification. De plus, la sélectivité en oléfines recherchées est fortement dépendante de la qualité des
charges introduite dans l'étape de vapocraquage. Il y a donc un intérêt à identifier de nouveaux
procédés permettant la production d'oléfines à partir de fractions lourdes hydrocarbonées de manière
plus efficace, rentable et indépendante de la fraction hydrocarbonée lourde traitée.

Avantageusement, le procédé selon l'invention permet d'optimiser les propriétés des fractions qui vont être introduites à l'étape de vapocraquage et ainsi maximiser les rendements en oléfines d'intérêt lors de l'étape de vapocraquage.

Dans les procédés de traitement de fractions lourdes d'hydrocarbures, l'hydrotraitement de résidu en
5 lit fixe permet d'éliminer une partie des contaminants de la charge, notamment les métaux, le soufre et les asphaltènes.

Il est également connu de réaliser des opérations de désasphaltage. Le désasphaltage permet de séparer une fraction asphalte riche en asphaltènes appelée pitch selon la terminologie anglo-saxonne d'une fraction huile désasphaltée, appelée DAO pour "DeAsphalted Oil" selon la terminologie anglo-
10 saxonne, à teneur fortement réduite en asphaltènes, facilitant ainsi sa valorisation par craquage catalytique ou hydrocraquage.

Les produits de conversion et plus particulièrement les coupes lourdes issues des procédés de conversion telles les huiles déasphaltées et les distillats sous vide sont difficilement traitables directement dans une étape de vapocraquage. La présence de fortes teneurs en composés
15 naphéniques et aromatiques conduit à une forte baisse des rendements en oléfines d'intérêt, à une hausse du rendement en huile de pyrolyse et à un cokage accru des tubes des fours de vapocraquage ce qui nuit à l'opérabilité. Il est donc nécessaire d'améliorer l'opérabilité de l'étape de vapocraquage afin de produire des oléfines avec de bon rendement.

La présente invention vise à surmonter les problèmes exposés ci-dessus, et notamment à fournir un
20 procédé permettant une production flexible d'oléfines et optimisée à partir de charges hydrocarbonées lourdes de manière à améliorer la rentabilité du procédé de production d'oléfines.

Ainsi, la demanderesse a mis au point un nouveau procédé de production d'oléfines comprenant une étape d'hydrotraitement de résidus en lit fixe, une étape de désasphaltage pour produire une fraction

DAO et une fraction asphalte, une étape d'hydrocraquage en lit fixe, une étape d'extraction pour produire un raffinat et une fraction riche en aromatiques et une étape de vapocraquage dudit raffinat.

Le procédé selon la présente invention présente les avantages suivants :

La valorisation de fraction lourde en intermédiaires pétrochimiques essentiels

5 Une production d'oléfines à partir de fraction lourde avec un bon rendement,

La diminution du coût de production d'oléfine,

Une flexibilité du procédé permettant de traiter toutes fractions lourdes quelques soient leurs origines,

- l'enchaînement d'une étape d'hydrotraitement de résidus et d'une étape de désasphaltage permettant une conversion profonde de la fraction résiduelle et notamment des asphaltènes,

10 - la limitation de la formation de coke lors de ladite étape de vapocraquage.

Résumé de l'invention

L'objet de la présente invention concerne un procédé de production d'oléfines à partir d'une charge 1 hydrocarbonée ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 180°C et une température finale d'ébullition d'au moins 600°C, ledit procédé

15 comprenant les étapes suivantes :

a) une étape d'hydrotraitement réalisée dans un réacteur en lit fixe dans lequel ladite charge hydrocarbonée lourde 1 en présence d'hydrogène sont mis en contact en présence d'un catalyseur d'hydrotraitement, ladite étape permettant l'obtention d'un effluent 3 ;

b) une étape de séparation de l'effluent 3 issu de l'étape a) d'hydrotraitement en une fraction
20 gazeuse 4, une fraction 11 comprenant des composés ayant une température d'ébullition compris

entre 350 et 520°C et une fraction liquide résidu sous vide 5 comprenant des composés ayant un point d'ébullition d'au moins 520°C,

c) une étape de désasphaltage par extraction liquide-liquide de la fraction résidu sous vide 5 issue de l'étape b) de séparation, ladite étape c) étant mise en œuvre au moyen d'un solvant 6 ou d'un mélange de solvants permettant d'obtenir d'une part une fraction 7 comprenant de l'asphalte, et une fraction huile désasphaltée 8,

d) une étape d'extraction des aromatiques d'au moins une partie de la fraction huile désasphaltée 8 issue de l'étape c) de désasphaltage, permettant l'obtention d'une fraction extrait 13 et une fraction raffinat 10,

10 e) une étape e) d'hydrocraquage en lit fixe d'au moins une partie de la fraction 11 issue de l'étape b) de séparation et d'au moins une partie de la fraction extrait 13 issue de l'étape d'extraction d) en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage, permettant l'obtention d'un effluent 14,

f) une étape de séparation de l'effluent 14 issu de l'étape e) d'hydrocraquage en lit fixe en au moins une fraction gazeuse 15 et au moins une fraction liquide 16,

15 g) une étape g) de vapocraquage de la fraction raffinat 10 issue de l'étape d) d'extraction et de la fraction liquide 16 issue de l'étape f) de séparation comportant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C, permettant l'obtention d'un effluent 17,

h) une étape de séparation de l'effluent 17 issu de l'étape g) de vapocraquage permettant l'obtention d'au moins une fraction 18 comprenant d'hydrogène, d'une fraction 19 comprenant d'éthylène, d'une

20 fraction 20 comprenant de propylène et d'une fraction 21 comprenant de l'huile de pyrolyse.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape b) de séparation comprend une distillation sous vide permettant l'obtention d'au moins une fraction distillat sous vide 11 et au moins une fraction résidu sous vide 5.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape b) de séparation comprend en amont de la distillation sous vide, une distillation atmosphérique permettant l'obtention d'au moins une fraction distillat atmosphérique 22 et au moins une fraction résidu atmosphérique, ladite fraction résidu atmosphérique étant envoyé dans ladite distillation sous vide permettant l'obtention d'au moins une fraction distillat sous vide 11 et au moins une fraction résidu sous vide 5.

Dans un mode de réalisation préféré, la totalité de la fraction résidu 5 issue de l'étape b) est envoyée à l'étape c) de désasphaltage.

Dans un mode de réalisation préféré, le solvant 6 utilisé à l'étape c) est un solvant apolaire composé à au moins 80% en volume d'hydrocarbure(s) saturé(s) comprenant un nombre de carbone compris entre 3 et 7.

Dans un mode de réalisation préféré, une partie d'une fraction distillat 22 issue de l'étape b) de séparation, est introduite à l'étape d) d'extraction des aromatiques.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape d) d'extraction des aromatiques est réalisée sur des fractions ayant une température d'ébullition supérieure à 180°C.

Dans un mode de réalisation préféré, les composés extraits lors de l'étape d) ont un point d'ébullition supérieur au point d'ébullition du solvant 6 utilisé.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape e) d'hydrocraquage est opérée de manière à obtenir un rendement en composés liquides ayant une température d'ébullition inférieure à 220°C supérieur à 50% en poids de la charge en entrée de l'étape e) d'hydrocraquage.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape de séparation f) comprend au moins une distillation atmosphérique permettant l'obtention d'au moins une fraction distillat atmosphérique 16 comportant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C et une fraction liquide comprenant du distillat sous vide comportant des composés ayant une température d'ébullition
5 supérieure à 350°C.

Dans un mode de réalisation préféré, la fraction distillat atmosphérique 16 et la fraction comprenant du distillat sous vide sont envoyées vers l'étape g) de vapocraquage.

Dans un mode de réalisation préféré, une partie d'une fraction comprenant des composés ayant une température d'ébullition entre 80 de 180°C issue de l'étape b) de séparation est introduite à l'étape g)
10 de vapocraquage.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape g) de vapocraquage est réalisée dans au moins un four de pyrolyse à une température comprise entre 700 et 900°C, sous une pression comprise entre 0,05 et 0,3 MPa durant un temps de séjour inférieur ou égal à 1,0 seconde.

Dans un mode de réalisation préféré, les coupes riches en composés saturés issus des gaz légers ou
15 de l'essence de pyrolyse issu de l'étape h) de séparation peuvent être recyclés vers l'étape g) de vapocraquage.

Dans un mode de réalisation préféré, la fraction huile de pyrolyse 21 est soumise à une étape additionnelle de séparation de manière à obtenir une huile de pyrolyse légère comprenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350 °C et une huile de pyrolyse lourde
20 comprenant des composés ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C. Ladite huile de pyrolyse légère est injectée en amont de l'étape e) d'hydrocraquage, et ladite huile de pyrolyse lourde est injectée en amont de l'étape a) d'hydrotraitement et/ou de l'étape c) de désasphaltage.

Liste des figures

La figure 1 représente l'enchaînement du procédé de l'invention.

La figure 2 est une variante de la mise en œuvre du procédé selon l'invention représenté à la figure 1, illustrée dans l'exemple.

5 Description des modes de réalisation

Il est précisé que, dans toute cette description, l'expression « compris(e) entre ... et ... », « inférieur(e) à... » ou « supérieur(e) à » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

10 Dans la suite de la description, il est fait référence à la figure 1 qui illustre un exemple de mise en œuvre du procédé de production d'oléfines à partir de charges hydrocarbonées lourdes selon l'invention. La mention des éléments référencés à la figure 1 dans la suite de la description permet une meilleure compréhension de l'invention, sans que celle-ci ne se limite à l'exemple particulier illustré à la figure 1.

15 Tel que représenté à la figure 1, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- une étape a) d'hydrotraitement de la charge hydrocarbonée lourde 1, en présence d'un gaz riche en hydrogène 2 dans au moins un réacteur en lit fixe comportant un catalyseur d'hydrotraitement

- une étape b) de séparation de l'effluent 3 issu de l'étape a) d'hydrotraitement permettant d'obtenir au moins une fraction 4 comprenant de l'hydrogène, une fraction liquide 11 contenant des composés

20 ayant une température d'ébullition entre 350 et 520°C et une fraction liquide lourde 5 contenant des composés ayant une température d'ébullition supérieure à 520°C ;

- une étape c) de désasphaltage de la fraction 5 issue de l'étape b) de séparation en mélange avec un solvant ou une combinaison de solvants 6, permettant d'obtenir au moins une fraction comportant de l'huile désasphaltée (DAO) 8, et une fraction 7 comportant de l'asphalte ;
- une étape d) d'extraction de la fraction 8 comportant de l'huile désasphaltée (DAO) issue de l'étape c) de désasphaltage avec un solvant ou une combinaison de solvants 9, permettant d'obtenir au moins une fraction 10 riche en composés saturés (raffinat), et une fraction 13 riche en composés aromatiques (extrait) ;
- une étape e) d'hydrocraquage de la fraction liquide 11 issue de l'étape b) de séparation, en présence d'un gaz riche en hydrogène 12 et de la fraction 13 riche en aromatiques issue de l'étape d'extraction d), réalisée dans au moins un réacteur en lit fixe comportant un catalyseur d'hydrocraquage ;
- une étape f) de séparation de l'effluent 14 issu de l'étape e) d'hydrocraquage permettant d'obtenir au moins une fraction 15 comprenant de l'hydrogène, une fraction 16 comprenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C ;
- une étape g) de vapocraquage de la fraction raffinat 10 issue de l'étape d) d'extraction et de la fraction 16 contenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C issue de l'étape f) de séparation ;
- une étape h) de séparation de l'effluent 17 issu de l'étape g) de vapocraquage permettant de récupérer au moins une fraction 18 comprenant de l'hydrogène, une fraction 19 comprenant de l'éthylène, une fraction 20 comprenant du propylène et une fraction 21 comprenant de l'huile de pyrolyse.

La figure 2 présente une variante de la figure 1 dans laquelle l'étape b) de séparation de l'effluent 3 issu de l'étape a) d'hydrotraitement permet d'obtenir en outre une fraction 22 comprenant des composés ayant une température d'ébullition entre 180 et 350°C.

La description ci-dessus des figures 1, 2 sont des exemples de mise en œuvre de l'invention qui ne limitent en aucune façon l'invention. Seules les principales étapes sont représentées sur lesdites figures, il est entendu que tous les équipements nécessaires au fonctionnement sont présents (ballons, pompes, échangeurs, fours, colonnes, etc.). Seuls les principaux flux contenant les hydrocarbures sont représentés, mais il est entendu que des flux de gaz riche en hydrogène (appoint ou recycle) peuvent être injectés en entrée de chaque réacteur ou lit catalytique ou entre deux réacteurs ou deux lits catalytiques. Des moyens bien connus de l'homme du métier de purification et de recyclage d'hydrogène sont également mis en œuvre. L'hydrogène produit lors de l'étape de vapocraquage est avantageusement utilisé en appoint des étapes a) d'hydrotraitement et/ou d) d'hydrocraquage.

Selon une variante non représentée, au moins une partie de la fraction huile de pyrolyse 21 issue de l'étape h) de séparation peut être injectée en amont de l'étape c) de désasphaltage et/ou de l'étape d) d'hydrocraquage. Avantageusement, cette variante permet d'éliminer les asphaltènes contenus dans l'huile de pyrolyse et ainsi de maximiser la production d'oléfines.

Selon une variante non représentée, la fraction huile de pyrolyse 21 issue de l'étape h) de séparation peut être séparée en au moins deux fractions, par exemple en une fraction huile de pyrolyse légère qui est envoyée au moins en partie vers l'étape d) d'hydrocraquage, et en une fraction huile de pyrolyse lourde qui est envoyée au moins en partie vers l'étape a) d'hydrotraitement et/ou l'étape c) de désasphaltage. Avantageusement, cette variante permet encore de maximiser la production d'oléfines.

La charge traitée et les différentes étapes du procédé selon l'invention sont à présent décrites plus en détail ci-dessous.

La charge

La charge 1 hydrocarbonée lourde traitée dans le procédé selon l'invention est avantageusement une charge hydrocarbonée contenant des asphaltènes, et notamment présentant une teneur en asphaltènes C7 d'au moins 1,0 % poids, de préférence d'au moins 2,0 % poids par rapport au poids de la charge.

La charge 1 a une température initiale d'ébullition d'au moins 180°C, de préférence d'au moins 350°C et de manière préférée d'au moins 520°C et une température finale d'ébullition d'au moins 600°C.

La charge hydrocarbonée 1 selon l'invention peut être choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, des huiles de roche mère ou leurs dérivés, pris seuls ou en mélange. Dans la présente invention, les charges traitées sont de préférence des résidus atmosphériques ou des résidus sous vide, ou des mélanges de ces résidus, et plus préférentiellement des résidus sous vide.

La charge hydrocarbonée lourde traitée dans le procédé peut contenir entre autres des impuretés soufrées. La teneur en soufre peut être d'au moins 0,1% en poids, d'au moins 0,5% en poids, préférentiellement d'au moins 1,0 % en poids, plus préférentiellement d'au moins 2,0 % en poids par rapport au poids de la charge.

La charge hydrocarbonée lourde traitée dans le procédé peut contenir entre autre des métaux. La teneur en nickel et vanadium peut-être d'au moins 10 ppm, de préférence d'au moins 30 ppm par rapport au poids de la charge.

La charge hydrocarbonée lourde traitée dans le procédé peut contenir entre autre du carbone Conradson. La teneur en carbone Conradson peut être d'au moins 2,0% poids, de préférence d'au moins 5,0% poids par rapport au poids de la charge.

Ces charges peuvent avantageusement être utilisées telles quelles. Alternativement, lesdites charges
5 peuvent être mélangées avec au moins une co-charge.

De préférence plusieurs co-charges peuvent être utilisées à différentes étapes du procédé selon l'invention afin de moduler la viscosité de la charge introduite à chacune des étapes. Une co-charge peut être introduite en amont d'au moins un réacteur de l'étape a) d'hydrotraitement. Cette co-charge peut être une fraction hydrocarbonée ou un mélange de fractions hydrocarbonées plus légères,
10 pouvant être de préférence choisies parmi les produits issus d'un procédé de craquage catalytique en lit fluide (FCC ou « Fluid Catalytic Cracking » selon la terminologie anglo-saxonne), notamment une coupe légère (LCO ou « light cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une coupe lourde (HCO ou « heavy cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une huile décantée, un résidu de FCC. Cette co-charge peut également être une fraction gazole atmosphérique ou une fraction gazole sous
15 vide, obtenue par distillation atmosphérique ou sous vide d'un pétrole brut ou d'un effluent d'un procédé de conversion tel la cokéfaction ou la viscoréduction ou issu du des étapes c) et/ou e) de séparation. Cette co-charge ne représente pas plus de 20% en poids de la charge hydrocarbonée lourde 1.

Etape a) d'hydrotraitement

20 Conformément à l'invention, une étape a) d'hydrotraitement est réalisée dans un réacteur en lit fixe dans lequel la charge hydrocarbonée lourde 1 ou le mélange de charges, en présence d'hydrogène sont mis en contact d'un catalyseur d'hydrotraitement. Avantageusement, la charge ou le mélange de charges est introduit à l'étape a) en présence d'une co-charge.

On entend par hydrotraitement, couramment appelé HDT, les traitements catalytiques avec apport d'hydrogène permettant de raffiner, c'est-à-dire de réduire sensiblement la teneur en métaux, soufre et autres impuretés, des charges hydrocarbonées, tout en améliorant le rapport hydrogène sur carbone de la charge et en transformant la charge plus ou moins partiellement en coupes plus légères. L'hydrotraitement comprend notamment des réactions d'hydrodésulfuration (couramment appelé HDS), des réactions d'hydrodésazotation (couramment appelé HDN) et des réactions d'hydrodémétallation (couramment appelé HDM), accompagnées de réactions d'hydrogénation, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodéaromatisation, d'hydroisomérisation, d'hydrodéalkylation, d'hydrocraquage, d'hydrodéasphaltage et de réduction du carbone Conradson.

- 10 Selon une variante de l'invention, l'étape a) d'hydrotraitement comprend une première étape a1) d'hydrodémétallation (HDM) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes et une deuxième étape a2) subséquente d'hydrodésulfuration (HDS) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en lits fixes. Au cours de ladite première étape a1) d'hydrodémétallation, la charge et de l'hydrogène sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrodémétallation, dans des conditions d'hydrodémétallation, puis au cours de ladite deuxième étape a2) d'hydrodésulfuration, l'effluent de la première étape a1) d'hydrodémétallation est mis en contact avec un catalyseur d'hydrodésulfuration, dans des conditions d'hydrodésulfuration. Ce procédé, connu sous le nom de HYVAHL-FTM, est par exemple décrit dans le brevet US 5417846.

- 20 Selon une autre variante de l'invention, lorsque la charge contient plus de 70 ppm, voire plus de 150 ppm de métaux et/ou lorsque la charge comprend des impuretés susceptibles d'induire du colmatage telles que des dérivés de fer, il est avantageux de mettre en œuvre des réacteurs permutables (technologie « PRS », pour « Permutable Reactor System » selon la terminologie anglo-saxonne) tel que décrit dans le brevet FR2681871. Ces réacteurs permutables sont généralement des lits fixes situés en amont de la section d'hydrodémétallation en lit fixe.

L'étape a) d'hydrotraitement selon l'invention est mise en œuvre dans des conditions d'hydrotraitement. Elle peut avantageusement être mise en œuvre à une température comprise entre 300 et 450°C, de préférence entre 350 et 420°C et sous une pression absolue comprise entre 5 et 35 MPa, de préférence entre 11 et 20 MPa. La température est habituellement ajustée en fonction du niveau souhaité d'hydrotraitement et de la durée du traitement visée. Le plus souvent, la vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée, couramment appelée VVH, et qui se définit comme étant le débit volumétrique de la charge divisé par le volume total du catalyseur, peut être comprise dans une gamme allant de 0,1 à 5,0 h⁻¹, préférentiellement de 0,1 à 2,0 h⁻¹, et plus préférentiellement de 0,1 à 1,0 h⁻¹. La quantité d'hydrogène mélangée à la charge peut être comprise entre 100 et 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide, préférentiellement entre 200 et 2000 Nm³/m³, et plus préférentiellement entre 300 et 1500 Nm³/m³. L'étape a) d'hydrotraitement peut être effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs en lit fixe à courant descendant de liquide.

Les catalyseurs d'hydrotraitement utilisés sont de préférence des catalyseurs granulaires comprenant, sur un support, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante. Ces catalyseurs peuvent avantageusement être des catalyseurs comprenant au moins un métal du groupe VIII, choisi généralement dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt, et/ou au moins un métal du groupe VIB, de préférence du molybdène et/ou du tungstène. On peut employer par exemple un catalyseur comprenant de 0,5 à 10% en poids de nickel, de préférence de 1 à 5% en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO), et de 1 à 30% en poids de molybdène, de préférence de 5 à 20% en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃) sur un support minéral. Ce support peut par exemple être choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Avantageusement, ledit support peut renfermer d'autres composés dopants, notamment des oxydes choisis dans le groupe constitué par l'oxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane,

l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P_2O_5 est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids. Lorsque le trioxyde de bore B_2O_5 est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids.

- 5 L'alumine utilisée peut être une alumine γ (gamma) ou η (êta). Ce catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudés. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII peut être de 5% à 40% en poids et en général de 7% à 30% en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est en général compris entre 20 et 1, et le plus souvent entre 10 et 2.
- 10 Dans le cas d'une étape d'hydrotraitement incluant une étape d'hydrodémétallation (HDM) puis une étape d'hydrodésulfuration (HDS), on utilise de préférence des catalyseurs spécifiques adaptés à chaque étape.

Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'hydrodémétallation sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045,
15 US 5622616 et US 5089463. On utilise de préférence des catalyseurs d'HDM dans les réacteurs permutables.

Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'hydrodésulfuration sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 6589908, US 4818743 ou US 6332976.

On peut également utiliser un catalyseur mixte, actif en hydrodémétallation et en hydrodésulfuration, à
20 la fois pour la section d'hydrodémétallation et pour la section d'hydrodésulfuration tel que décrit dans le document de brevet FR 2940143.

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'effluent 3 obtenu à l'issue de l'étape a) d'hydrotraitement comprend au moins une fraction liquide lourde 5 encore appelé fraction liquide résidu et une fraction gazeuse 4 contenant les gaz, notamment H_2 , H_2S , NH_3 , et des hydrocarbures en C_1-C_4 (c'est-à-dire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone).

Etape b) de séparation

- 5 Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape b) de séparation de l'effluent 3 issu de l'étape a) d'hydrotraitement en une fraction gazeuse 4, une fraction 11 comprenant des composés ayant un point d'ébullition compris entre 350 et 520° et au moins une fraction liquide résidu 5 comprenant des composés ayant un point d'ébullition d'au moins 520°C.

La fraction gazeuse 4 peut être séparée de l'effluent 3 à l'aide des dispositifs de séparation bien
10 connus de l'homme du métier, notamment à l'aide d'un ou plusieurs ballons séparateurs pouvant opérer à différentes pressions et températures, éventuellement associés à un moyen de stripage à la vapeur ou à l'hydrogène et à une ou plusieurs colonnes de distillation. Après un éventuel refroidissement, cette fraction gazeuse 4 est de préférence traitée dans un moyen de purification d'hydrogène de façon à récupérer l'hydrogène non consommé lors des réactions d'hydrotraitement.

- 15 L'hydrogène purifié peut alors avantageusement être recyclé dans le procédé selon l'invention. L'hydrogène peut être recyclé en entrée et/ou à différents endroits de l'étape a) d'hydrotraitement et/ou de l'étape d) d'hydrocraquage en lit fixe.

L'étape b) de séparation comprend une distillation sous vide dans laquelle l'effluent 3 issue de l'étape a) est fractionné par distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide 11 et au
20 moins une fraction résidu sous vide 5. La fraction distillat sous vide 11 comprend des fractions de type gazole sous vide, c'est-à-dire des composés ayant une température d'ébullition entre 350 et 520°C. La fraction liquide lourde 5 est de préférence une fraction liquide hydrocarbonée contenant au moins 80% de composés ayant un point d'ébullition supérieur ou égale à 520°C.

De manière préférée, l'étape b) de séparation comprend tout d'abord une distillation atmosphérique, c'est-à-dire en amont de la distillation sous vide, dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation est (sont) fractionnée(s) par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique 22 et au moins une fraction résidu atmosphérique, puis une
5 distillation sous vide dans laquelle la fraction résidu atmosphérique obtenue après distillation atmosphérique est fractionnée par distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide 11 et au moins une fraction résidu sous vide 5.

Avantageusement, l'étape de séparation b) comprend en outre au moins une distillation atmosphérique en amont de la distillation sous vide, dans laquelle l'effluent 3 est fractionné par
10 distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat contenant du naphta, c'est-à-dire comprenant des composés ayant une température d'ébullition comprise entre 80 et 180°C, et une fraction distillat 22 contenant du diesel, c'est-à-dire comprenant des composés ayant une température d'ébullition comprise entre 180 et 350°C.

Avantageusement, la fraction distillat contenant du naphta est au moins en partie et de préférence en
15 totalité envoyée à l'étape g) de vapocraquage. La fraction distillat contenant du diesel 22 est au moins en partie et de préférence en totalité envoyée à l'étape d) d'extraction. La fraction distillat contenant du diesel 22 peut de manière optionnelle être envoyée en partie à l'étape e) d'hydrocraquage.

Au moins une partie, et de préférence la totalité, de la fraction résidu sous vide 5 est envoyée à l'étape c) de désasphaltage.

20 Au moins une partie, et de préférence la totalité, de la fraction distillat sous vide 11 est envoyée dans l'étape d) d'hydrocraquage en lit fixe et/ou à l'étape f) d'extraction des aromatiques.

Etape c) de désasphaltage

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape c) de désasphaltage par extraction liquide-liquide de la fraction résidu 5 issue de l'étape b) de séparation. Ladite étape c) est mise en œuvre par extraction liquide-liquide au moyen d'un solvant ou d'un mélange de solvants 6 permettant d'obtenir d'une part une fraction 7 comprenant de l'asphalte, et d'autre part une fraction huile désasphaltée (DAO) 8.

L'étape c) de désasphaltage est réalisée de préférence dans des conditions spécifiques permettant d'obtenir une DAO 8 de qualité, de préférence à faible teneur en asphaltènes.

L'étape c) de désasphaltage est de préférence réalisée en une seule étape au moyen d'un solvant apolaire ou d'un mélange de solvants apolaires .

L'étape c) peut être réalisée dans une colonne d'extraction ou extracteur, ou dans un mélangeur-décanteur. L'étape c) est de préférence réalisée dans une colonne d'extraction contenant des contacteurs liquide-liquide (éléments de garnissage et/ou plateaux, etc.) placés dans une ou plusieurs zones. De préférence, le solvant ou le mélange de solvants 6 est introduit dans la colonne d'extraction à deux niveaux différents. De préférence, la charge de désasphaltage est introduite dans une colonne d'extraction à un seul niveau d'introduction, généralement en mélange avec au moins une partie du solvant ou du mélange de solvants 6 et généralement en dessous d'une première zone de contacteurs liquide-liquide. De préférence, l'autre partie du solvant ou mélange de solvants 6 est injectée plus bas que la charge de désasphaltage, généralement en dessous d'une seconde zone de contacteurs liquide-liquide, la charge de désasphaltage étant injectée au-dessus de cette seconde zone de contacteurs.

L'étape c) est mise en œuvre en conditions subcritiques, c'est-à-dire en dessous du point critique, pour ledit solvant ou mélange de solvants 6. L'étape c) est mise en œuvre à une température

avantageusement comprise entre 50 et 350°C, de préférence entre 80 et 320°C, de manière plus préférée entre 120 et 310°C, de manière encore plus préférée entre 150 et 300°C, et à une pression avantageusement comprise entre 0,1 et 6 MPa, de préférence entre 1 et 6 MPa, de manière plus préférée entre 2 et 5 MPa.

- 5 Le rapport de volume du solvant ou du mélange de solvants 6 sur la masse de fraction résidu 5 issue de l'étape b) est généralement compris entre 1/1 et 12/1, de préférence entre 2/1 à 9/1 exprimé en litres par kilogrammes. Ce rapport inclut la totalité du solvant ou mélange de solvants pouvant être divisé en plusieurs points d'injection.

- Le solvant apolaire utilisé est de préférence un solvant composé d'hydrocarbure(s) saturé(s)
10 comprenant un nombre de carbones supérieur ou égal à 3, de préférence compris entre 3 et 5. Ces solvants peuvent être par exemple le propane, le butane ou le pentane. Ces solvants sont utilisés purs ou en mélange.

- De manière préférée, le solvant 6 utilisé à l'étape c) est un solvant apolaire composé à au moins 80% en volume d'hydrocarbure(s) saturé(s) comprenant un nombre de carbones comprise entre 3 et 7, de
15 préférence compris entre 4 et 5, ceci de manière à maximiser le rendement en fraction DAO 8.

- Le choix des conditions de température et de pression de l'extraction combiné au choix de la nature des solvants 6 dans l'étape c) de désasphaltage permettent d'ajuster les performances d'extraction. L'étape c) peut permettre, grâce à ces conditions de désasphaltage spécifiques, de précipiter dans la fraction 7 asphalte une quantité ajustée de structures polaires de type résines lourdes et asphaltènes,
20 ce qui permet d'obtenir une fraction 7 asphalte avec un rendement modéré, généralement inférieur à 40%, voire inférieur à 30% par rapport à la quantité de composés ayant une température d'ébullition supérieure à 520°C en entrée de l'étape c) de désasphaltage. Le rendement élevé en DAO 8 permet d'obtenir davantage de produits craqués en sortie de l'étape g) de vapocraquage. La fraction DAO 8

obtenue comprends moins de 2000 ppm d'asphaltènes C7, généralement moins de 1000 ppm d'asphaltènes C7, voire moins de 500 ppm d'asphaltènes C7.

En tête de la colonne d'extraction ou du mélangeur-décanteur, de préférence au-dessus de la zone de contacteur(s) liquide-liquide située à la position la plus haute, on récupère une fraction qui comprend

5 la DAO 8 et une partie du solvant ou du mélange de solvants.

En fond de la colonne d'extraction ou du mélangeur-décanteur, de préférence en dessous de la zone de contacteur(s) située à la position la plus basse, on récupère une fraction 7 qui comprend de l'asphalte et une partie du solvant ou mélange de solvants.

Le solvant ou mélange de solvants 6 peut être constitué d'un appoint et/ou d'une partie recyclée lors d'étapes de séparation. Ces appoints permettent avantageusement de compenser les pertes de solvant dans la fraction asphalte 7 et/ou dans la fraction DAO 8, dues aux étapes de séparation.

L'étape c) de désasphaltage comprend une sous étape intégrée de séparation de la fraction 8 comprenant la DAO et du solvant ou du mélange de solvants. Le solvant ou le mélange de solvants récupéré peut être recyclé dans l'étape c) de désasphaltage. Cette sous étape de séparation intégrée permettant de séparer la DAO 8 et le solvant ou le mélange de solvants peut mettre en œuvre tous les équipements nécessaires connus de l'homme du métier (ballons séparateurs, colonnes de distillation ou de stripage, échangeurs de chaleur, fours, pompes, compresseurs, etc.).

Au moins une partie, et de préférence la totalité, de la DAO 8 est envoyée vers l'étape d) d'extraction des aromatiques.

20 Etape d) d'extraction des aromatiques

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape d) d'extraction des aromatiques d'au moins une partie de la fraction huile désasphaltée 8 issue de l'étape c) de désasphaltage. Ladite étape permettant l'obtention d'une fraction extrait 13 et une fraction raffinat 10.

Avantageusement, une partie de la fraction distillat 22 comprenant des composés ayant une température d'ébullition comprise entre 180 et 350°C issue de l'étape b) de séparation, est également introduite à l'étape d) d'extraction des aromatiques.

De manière optionnelle, une partie de la fraction issue de l'étape b) de séparation et comprenant des
5 composés ayant une température d'ébullition comprise entre 350 et 520°C peut être introduite à l'étape d) d'extraction.

L'étape d'extraction des aromatiques a pour objectif d'extraire au moins en partie les composés aromatiques, par extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant polaire 9 ainsi que les résines contenues dans la fraction DAO 8.

10 De préférence l'extraction des aromatiques est réalisée sur des fractions ayant une température d'ébullition supérieure à 180°C et de préférence supérieure à 350°C, afin d'éviter des pertes de rendement de fractions légères lors de la récupération du solvant après extraction.

Les composés extraits lors de l'étape d) ont préférentiellement un point d'ébullition supérieur au point d'ébullition du solvant, ce qui permet avantageusement de maximiser le rendement lors de la
15 séparation du solvant du raffinat après l'extraction. De plus, la récupération du solvant est également plus efficace et économique.

Comme solvant, on peut utiliser le furfural, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le sulfolane, le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le phénol, ou un mélange de ces solvants dans des proportions égales ou différentes. De préférence, le solvant est le furfural.

20 Les conditions opératoires sont en général un ratio solvant / charge de l'étape d) de 1/2 à 3/1, préférentiellement de 1/1 à 2/1, un profil de température compris entre la température ambiante

et 150°C, de préférence entre 50 et 150°C. La pression se situe entre la pression atmosphérique et 2,0 MPa, de préférence entre 0,1 et 1,0 MPa.

L'extraction liquide/liquide peut être réalisée généralement dans un mélangeur-décanteur ou dans une colonne d'extraction fonctionnant à contre-courant. De préférence, l'extraction est réalisée dans une
5 colonne d'extraction.

Le solvant choisi a un point d'ébullition suffisamment élevé afin de pouvoir fluidifier la charge de l'étape d) sans se vaporiser.

Après contact du solvant, avec l'effluent introduit à l'étape d), deux fractions sont obtenues à l'issue de l'étape d), une fraction extrait 13, constitué des parties de la fraction lourde non solubles dans le
10 solvant (et fortement concentrées en aromatiques) et une fraction raffinat 10, constituée du solvant et des parties solubles de la fraction lourde. Le solvant est séparé par distillation des parties solubles et recyclées en interne au procédé d'extraction liquide/liquide. La séparation de l'extrait et du raffinat et la récupération du solvant sont réalisées dans une sous étape de séparation intégrée à l'étape d) d'extraction des aromatiques.

15 Etape e) d'hydrocraquage en lit fixe

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape e) d'hydrocraquage en lit fixe d'au moins une partie de la fraction 11 issue de l'étape b) de séparation et d'au moins une partie de la fraction extrait 13 issue de l'étape d'extraction d) en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage.

De l'hydrogène 12 peut également être injecté en amont des différents lits catalytiques composant
20 le(s) réacteur(s) d'hydrocraquage. Parallèlement aux réactions d'hydrocraquage désirées dans cette étape, il se produit également tout type de réaction d'hydrotraitement (HDM, HDS, HDN, etc...). Des réactions d'hydrocraquage conduisant à la formation de distillats atmosphériques ont lieu avec un taux

de conversion du distillat sous vide en distillat atmosphérique qui est généralement supérieur à 30%, typiquement entre 30 et 50% pour un hydrocraquage doux et supérieur à 80% pour un hydrocraquage poussé. Des conditions spécifiques, de température notamment, et/ou l'utilisation d'un ou plusieurs catalyseurs spécifiques, permettent de favoriser les réactions d'hydrocraquage désirées.

- 5 L'étape e) d'hydrocraquage selon l'invention est mise en œuvre dans des conditions d'hydrocraquage. Elle peut avantageusement être mise en œuvre à une température comprise entre 340 et 480°C, de préférence entre 350 et 430°C et sous une pression absolue comprise entre 5 et 25 MPa, de préférence entre 8 et 20 MPa, de manière préférée entre 10 et 18 MPa. La température est habituellement ajustée en fonction du niveau souhaité d'hydrotraitement et de la durée du traitement
- 10 visée. Le plus souvent, la vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée, couramment appelée VVH, et qui se définit comme étant le débit volumétrique de la charge divisé par le volume total du catalyseur, peut être comprise dans une gamme allant de 0,1 à 3,0 h⁻¹, préférentiellement de 0,2 à 2,0 h⁻¹, et plus préférentiellement de 0,25 à 1,0 h⁻¹. La quantité d'hydrogène mélangée à la charge peut être comprise
- 15 entre 100 et 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide, préférentiellement entre 200 et 2000 Nm³/m³, et plus préférentiellement entre 300 et 1500 Nm³/m³. L'étape e) d'hydrocraquage peut être effectuée industriellement dans au moins un réacteur à courant descendant de liquide.

- L'étape e) d'hydrocraquage comprend de préférence deux sections catalytiques en série, avec une section catalytique amont d'hydrotraitement de manière à limiter la désactivation de la section
- 20 catalytique aval d'hydrocraquage. Cette section d'hydrotraitement vise notamment à réduire significativement la teneur en azote de la charge, l'azote étant un inhibiteur de la fonction acide des catalyseurs bi fonctionnels de la section catalytique d'hydrocraquage. L'étape e) d'hydrocraquage peut également comprendre une deuxième section catalytique d'hydrocraquage traitant au moins une coupe lourde issue d'une étape de séparation.

Les catalyseurs dans l'étape e) d'hydrocraquage utilisés peuvent être des catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage.

Les catalyseurs d'hydrotraitement utilisés peuvent être des catalyseurs d'hydrotraitement constitués d'un support de type oxyde inorganique (de préférence une alumine) et d'une phase active
5 comprenant des éléments chimiques issues des groupe VIII (Ni, Co, etc.) et groupe VI (Mo, etc.) de la classification périodique.

Les catalyseurs d'hydrocraquage peuvent être de manière avantageuse des catalyseurs bifonctionnels, 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
10 de promouvoir les réactions d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage. La fonction acide est avantageusement apportée par des supports de grandes surfaces (généralement 100 à 800 m².g⁻¹) présentant une acidité superficielle, telles que les aluminés halogénés (chlorés ou fluorés notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-aluminés amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est avantageusement apportée soit par un ou plusieurs métaux
15 du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le 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 le nickel et le cobalt). De préférence, le catalyseur bifonctionnel utilisé comprend au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des
20 groupes VIII et VIB, pris seuls ou en mélange, et un support comprenant 10 à 90% poids d'une zéolithe et 90 à 10% poids d'oxydes inorganiques. Le métal du groupe VIB utilisé est de préférence choisi parmi le tungstène et le molybdène et le métal du groupe VIII est de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt. Selon une autre variante préférée, des catalyseurs monofonctionnels et des

catalyseurs bi-fonctionnel de type alumine, silice-alumine amorphe ou zéolitique peuvent être utilisés en mélange ou en couches successives.

De préférence, le volume catalytique mis en œuvre lors de la seconde étape e) d'hydrocraquage est constitué d'au moins 30% de catalyseurs d'hydrocraquage de type bi fonctionnel.

- 5 De manière optionnelle, une co-charge (non représentée) peut être injectée en amont de n'importe quel lit catalytique de la section d) d'hydrocraquage. Cette co-charge est typiquement un distillat sous vide issu de distillation directe ou issu d'un procédé de conversion, ou une huile désasphaltée.

De préférence, l'étape e) d'hydrocraquage est opérée en mode « maxi naphta », c'est-à-dire qu'elle permet d'obtenir un rendement en composés liquides ayant une température d'ébullition inférieure

- 10 à 220°C supérieur à 50% en poids de la charge en entrée de l'étape e) d'hydrocraquage.

L'effluent 14 issu de l'étape e) d'hydrocraquage en lit fixe est envoyé dans une étape f) de séparation.

Etape f) de séparation de l'effluent d'hydrocraquage en lit fixe

Conformément à l'invention, le procédé comprend en outre une étape f) de séparation de l'effluent 14 issu de l'étape e) d'hydrocraquage en lit fixe en au moins une fraction gazeuse 15 et au moins une

- 15 fraction liquide 16.

Ledit effluent 14 est avantageusement séparé dans au moins un ballon séparateur en au moins une fraction gazeuse 15 et au moins une fraction liquide 16. L'étape de séparation dudit effluent 14 peut être réalisée à l'aide de tous dispositifs de séparation connus de l'homme du métier, tel que un ou plusieurs ballons séparateurs pouvant opérer à différentes pressions et températures, éventuellement

20 associés à un moyen de stripage à la vapeur ou à l'hydrogène et à une ou plusieurs colonnes de distillation. Ces séparateurs peuvent par exemple être des séparateurs haute pression haute température (HPHT) et/ou des séparateurs haute pression basse température (HPBT).

- La fraction gazeuse 15 obtenue à l'issu de l'étape e) de séparation comprend des gaz, tel que H₂, H₂S, NH₃, et des hydrocarbures en C1-C4 (tel que le méthane, éthane, propane, butane). Avantageusement, l'hydrogène contenu dans la fraction gazeuse 15 est purifié et recyclé dans l'une quelconque des étapes d'hydrotraitements et/ou d'hydrocraquage en lit fixe. Dans un mode de
- 5 réalisation particulier, la purification de l'hydrogène contenu dans la fraction gazeuse 15 peut être réalisé simultanément aux traitements des fractions gazeuses issues de la séparation des effluents des étapes a) d'hydrotraitement et e) d'hydrocraquage. La purification de l'hydrogène peut être effectuée par un lavage aux amines, une membrane, un système de type PSA (Pressure Swing Adsorption selon la terminologie anglo-saxonne), ou plusieurs de ces moyens disposés en série.
- 10 Dans un mode de réalisation préféré, l'étape de séparation f) comprend en outre de la séparation gaz-liquide ou de la succession de dispositifs de séparation, au moins une distillation atmosphérique, dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation est (sont) fractionnée(s) par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique 16 comportant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C et optionnellement
- 15 une fraction liquide comprenant du distillat sous vide comportant des composés ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C. Au moins une partie, et de préférence la totalité, de la fraction distillat atmosphérique 16 et optionnellement de la fraction comprenant du distillat sous vide est avantagement envoyée vers l'étape g) de vapocraquage.
- De manière optionnelle, au moins une partie de la fraction type distillat sous vide est recyclée vers
- 20 l'étape e) d'hydrocraquage, et selon cette variante il peut être nécessaire de réaliser une purge constituée de fractions non converties de type distillat sous vide de manière à déconcentrer les espèces polyaromatiques et à limiter la désactivation du catalyseur d'hydrocraquage de l'étape e). Afin de limiter la purge et ainsi accroître la conversion globale, il peut être avantageux de réaliser de manière optionnelle cette purge en envoyant au moins une partie de la fraction non convertie de type

distillat sous vide en entrée de l'étape c) de désasphaltage de manière à éliminer au moins en partie les espèces polyaromatiques dans la fraction asphalte 7.

Etape g) de vapocraquage

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape g) de vapocraquage de la fraction
5 raffinat 10 issue de l'étape d) d'extraction et de la fraction liquide 16 issue de l'étape f) de séparation comportant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C, et de préférence une fraction comprenant des composés ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C issue de l'étape f) de séparation.

Optionnellement, une partie de la fraction comprenant des composés ayant une température
10 d'ébullition entre 80 et 180°C issue de l'étape b) de séparation peut être introduite à l'étape g) de vapocraquage.

L'étape g) de vapocraquage est avantageusement réalisée dans au moins un four de pyrolyse à une température comprise entre 700 et 900°C, de préférence entre 750 et 850°C, et sous une pression comprise entre 0,05 et 0,3 MPa relatif. Le temps de séjour des hydrocarbures est généralement
15 inférieur ou égale à 1,0 seconde (noté s), de préférence compris entre 0,1 et 0,5 s. Avantageusement, de la vapeur d'eau est introduite en amont de l'étape g) de vapocraquage. La quantité d'eau introduite est comprise entre 0,3 et 3,0 kg d'eau par kg d'hydrocarbures en entrée de l'étape g). De préférence, l'étape g) est réalisée dans plusieurs fours de pyrolyse en parallèle de manière à adapter les conditions opératoires aux différents flux alimentant l'étape g) et issus des étapes b), e), f) et h), et
20 aussi à gérer les temps de décokage des tubes. Un four comprend un ou plusieurs tubes disposés en parallèle. Un four peut également désigner un groupe de fours opérant en parallèle. Ainsi un four peut être dédié au craquage de fractions riches en éthane, un autre four dédié aux coupes riches en propane et butane, un autre four dédié aux coupes comprenant des composés ayant une température

d'ébullition comprise entre 80 et 180°C, un autre four dédié aux coupes comprenant des composés ayant une température d'ébullition comprise entre 180 et 350°C, et un autre four dédié aux coupes comprenant des composés ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C.

Etape h) de séparation de l'effluent de vapocraquage

- 5 De préférence, le procédé comprend une étape h) de séparation de l'effluent 17 issu de l'étape g) de vapocraquage permettant l'obtention d'au moins une fraction 18 comprenant, de préférence constituée, de l'hydrogène, une fraction 19 comprenant, de préférence constituée, de l'éthylène, une fraction 20 comprenant, de préférence constituée, de propylène et une fraction 21 comprenant, de préférence constituée, et d'huile de pyrolyse. Optionnellement, l'étape h) de séparation permet de
- 10 récupérer également une fraction comprenant, de préférence constituée, de butènes et une fraction comprenant, de préférence constituée, d'essence de pyrolyse.

De préférence, les coupes riches en composés saturés issus des gaz légers ou de l'essence de pyrolyse issu de l'étape h) de séparation peuvent être recyclés vers l'étape g) de vapocraquage, notamment l'éthane et le propane, de manière à accroître le rendement en éthylène et en propylène.

- 15 La fraction huile de pyrolyse 21 peut optionnellement être soumise à une étape additionnelle de séparation de manière à obtenir plusieurs fractions, par exemple une huile de pyrolyse légère comprenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350 °C et une huile de pyrolyse lourde comprenant des composés ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C.
- L'huile de pyrolyse légère peut avantageusement être injectée en amont de l'étape d)
- 20 d'hydrocraquage. L'huile de pyrolyse lourde peut avantageusement être injectée en amont de l'étape a) d'hydrotraitement et/ou de l'étape c) de désasphaltage. Avantageusement, la séparation de la fraction 21 en deux fractions et leurs recyclages dans l'une des étapes a), c), ou e) du procédé permettant de maximiser la formation d'oléfines à partir de charges hydrocarbonées lourdes.

Exemples

Les exemples ci-dessous illustrent des mises en œuvre particulier du procédé selon l'invention sans en limiter la portée.

La charge hydrocarbonée lourde 1 traitée dans le procédé est un résidu atmosphérique provenant du

5 Moyen-Orient et ayant les propriétés indiquées dans le tableau 1.

Teneur en soufre	% m/m	4,08
Masse volumique	kg/m ³	979
Teneur en asphaltènes C7	% m/m	4,2
Teneur en Ni+V	ppm	81
Teneur en composés ayant une température d'ébullition supérieure à 520°C	% m/m	55

Tableau 1 : propriétés de la charge

Température	°C	370
Pression Partielle d'Hydrogène	MPa abs	16
H ₂ /HC (Couverture volumique hydrogène par rapport au volume de charge)	Nm ³ /m ³	1000
VVH catalyseur d'hydrodémétallation	h ⁻¹	0,7
VVH catalyseur d'hydrodésulfuration	h ⁻¹	0,5

Tableau 2 : conditions de l'étape a) d'hydrotraitement

La charge est soumis à une étape a) d'hydrotraitement en lit fixe dans les conditions indiquées tableau 2.

L'effluent 3 issu de l'étape d'hydrotraitement est soumis à une étape b) de séparation comportant des ballons séparateurs ainsi qu'une colonne de distillation atmosphérique et une colonne de distillation sous vide. Les rendements des différentes fractions obtenues après séparation sont indiqués dans le tableau 3 (% masse par rapport à la charge en amont de l'étape d'hydrotraitement noté % m/m) :

NH ₃ +H ₂ S	% m/m	4,0
Fraction 4 (C1-C4)	% m/m	0,6
Fraction 22 (PI-350°C)	% m/m	12,0
Fraction 11 (350-520°C)	% m/m	42,1
Fraction 5 (520°C+)	% m/m	42,6

5 Tableau 3 : rendements de l'étape a) d'hydrotraitement après séparation à l'étape b)

La fraction 5 (520°C+) de type résidu sous vide est envoyée vers une étape c) de désasphaltage réalisée dans une colonne d'extraction fonctionnant en continu dont les conditions sont présentées tableau 4:

Nature du solvant	-	n-pentane
Taux en volume de solvant par rapport au volume de charge de désasphaltage	v/v	8/1
Température tête d'extracteur	°C	180
Température fond d'extracteur	°C	130
Pression tête d'extracteur	MPa abs	3,7

Tableau 4 : conditions de l'étape c) de désasphaltage

A l'issue de l'étape c) de désasphaltage, une fraction DAO 8 est obtenue avec un rendement de 91,5% et une fraction pitch est obtenue avec un rendement de 8,5% ; ces rendements sont rapportés à la charge de l'étape de désasphaltage correspondant à la fraction 5 (520°C+) issue de l'étape b) de séparation de l'effluent de l'étape a) d'hydrotraitement).

- 5 La fraction DAO 8 issue de l'étape c) de désasphaltage et la fraction 22 (PI-350°C) issue de l'étape de séparation b) sont envoyées vers une étape d) d'extraction des aromatiques réalisée dans un mélangeur décanteur dont les conditions sont présentées tableau 5 :

Nature du solvant	-	Furfural
Taux en volume de solvant par rapport au volume de charge d'extraction	v/v	1,5/1,0
Température d'extraction	°C	110
Pression d'extraction	MPa abs	0,5

Tableau 5 : conditions de l'étape d) d'extraction

- 10 A l'issue de l'étape d'extraction des aromatiques, une fraction raffinat 10 appauvrie en aromatiques est obtenue avec un rendement de 44,4% et une fraction extrait 13 enrichie en aromatiques est obtenue avec un rendement de 55,6% ; ces rendements sont rapportés à la charge totale (fraction 8 + fraction 22) introduite à l'étape d) d'extraction des aromatiques.

- 15 La fraction 11 (350-520°C) de type distillat sous vide issue de l'étape b) de séparation de l'effluent de l'étape a) d'hydrotraitement et la fraction extrait 13 issue de l'étape d'extraction des aromatiques sont envoyées vers une étape e) d'hydrocraquage en lit fixe réalisée dans les conditions présentées tableau 6 :

Température d'hydrotraitement	°C	377
Température d'hydrocraquage	°C	375
Pression Partielle d'Hydrogène	MPa abs	16
H ₂ /HC (Couverture volumique hydrogène par rapport au volume de charge)	Nm ³ /m ³	1000
VVH catalyseur d'hydrotraitement	h ⁻¹	0,85
VVH catalyseur d'hydrocraquage	h ⁻¹	0,90

Tableau 6 : conditions de l'étape e) d'hydrocraquage

L'effluent 14 issu de l'étape d'hydrocraquage est soumis à une étape f) de séparation comportant des ballons séparateurs ainsi qu'une colonne de distillation atmosphérique. Les rendements des différentes fractions obtenues après séparation sont indiqués dans le tableau 7 (% masse par rapport

5 à la charge en amont de l'étape d'hydrotraitement noté % m/m) :

NH ₃ +H ₂ S	% m/m	0,6
C1-C4	% m/m	4,9
PI-220°C	% m/m	65,5
220-350°C	% m/m	22,4
350°C+	% m/m	8,7

Tableau 7 : rendements de l'étape e) d'hydrocraquage après séparation à l'étape f).

Les fractions liquides PI-220°C, 220-350°C et 350°C+ issues de l'étape de séparation de l'effluent de l'étape d'hydrocraquage et la fraction raffinat 10 issue de l'étape d) d'extraction des aromatiques sont envoyées vers une étape g) de vapocraquage où chacune des fraction liquides est craquée dans des

10 conditions différentes (tableau 8).

Pression sortie fours	MPa abs	0,2
Température sortie four fraction PI-220°C	°C	800
Température sortie four fraction 220-350°C	°C	790
Température sortie four fractions 350°C+ et raffinat	°C	780
Ratio Vapeur / fraction PI-220°C	kg/kg	0,6
Ratio Vapeur / fraction 220-350°C	kg/kg	0,8
Ratio Vapeur / fractions 350°C+ et raffinat	kg/kg	1,0
Temps de séjour four fraction PI-220°C	s	0,3
Temps de séjour four fraction 220-350°C	s	0,3
Temps de séjour four fractions 350°C+ et raffinat	s	0,3

Tableau 8 : conditions de l'étape g) de vapocraquage

Les effluents des différents fours de vapocraquage sont soumis à une étape h) de séparation permettant de recycler les composés saturés et d'obtenir les rendements indiqués dans la tableau 9 (% masse par rapport à la charge totale en amont de l'étape de vapocraquage).

H ₂ , CO, C ₁	% m/m	8,2
Ethylène	% m/m	35,5
Propylène	% m/m	19,3
Coupe C ₄	% m/m	15,4
Essence de pyrolyse	% m/m	18,2
Huile de pyrolyse	% m/m	3,3

Le tableau 9 présente les rendements en produits de vapocraquage. Par rapport à la charge de type résidu atmosphérique introduite à l'étape a) d'hydrotraitement, le procédé selon l'invention permet d'atteindre des rendements massiques en éthylène et en propylène de 31,8 % et 17,3 % respectivement. De plus, l'enchaînement spécifiques d'étapes en amont de l'étape de vapocraquage

5 permet de limiter la formation de coke.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'oléfines à partir d'une charge (1) hydrocarbonée ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 180°C et une température finale d'ébullition d'au moins 600°C, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - 5 a) une étape d'hydrotraitement réalisée dans un réacteur en lit fixe dans lequel ladite charge hydrocarbonée lourde (1) en présence d'hydrogène est mise en contact d'un catalyseur d'hydrotraitement, ladite étape permettant l'obtention d'un effluent (3) ;
 - b) une étape de séparation de l'effluent (3) issu de l'étape a) d'hydrotraitement en une fraction gazeuse (4), une fraction (11) comprenant des composés ayant une température d'ébullition
10 compris entre 350 et 520°C et une fraction liquide résidu sous vide (5) comprenant des composés ayant une température d'ébullition d'au moins 520°C,
 - c) une étape de désasphaltage par extraction liquide-liquide de la fraction résidu sous vide (5) issue de l'étape b) de séparation, ladite étape c) étant mise en œuvre au moyen d'un solvant (6) ou d'un mélange de solvants permettant d'obtenir d'une part une fraction (7) comprenant
15 de l'asphalte, et d'autre part une fraction huile désasphaltée (8),
 - d) une étape d'extraction des aromatiques d'au moins une partie de la fraction huile désasphaltée (8) issue de l'étape c) de désasphaltage, permettant l'obtention d'une fraction extrait (13) et une fraction raffinat (10),
 - e) une étape e) d'hydrocraquage en lit fixe d'au moins une partie de la fraction (11) issue de
20 l'étape b) de séparation et d'au moins une partie de la fraction extrait (13) issue de l'étape d'extraction d) en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage, permettant l'obtention d'un effluent (14),

f) une étape de séparation de l'effluent (14) issu de l'étape e) d'hydrocraquage en lit fixe en au moins une fraction gazeuse (15) et au moins une fraction liquide (16),

g) une étape de vapocraquage de la fraction raffinat (10) issue de l'étape d) d'extraction et de la fraction liquide (16) issue de l'étape f) de séparation comportant des composés à une température d'ébullition de moins de inférieure à 350°C, permettant l'obtention d'un effluent (17),

h) une étape de séparation de l'effluent (17) issu de l'étape g) de vapocraquage permettant l'obtention d'au moins une fraction (18) comprenant de l'hydrogène, d'une fraction (19) comprenant de l'éthylène, d'une fraction (20) comprenant du propylène et d'une fraction (21) comprenant de l'huile de pyrolyse.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape b) de séparation comprend une distillation sous vide permettant l'obtention d'au moins une fraction distillat sous vide (11) et au moins une fraction résidu sous vide (5).

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'étape b) de séparation comprend en amont de la distillation sous vide, une distillation atmosphérique permettant l'obtention d'au moins une fraction distillat atmosphérique (22) et au moins une fraction résidu atmosphérique, ladite fraction résidu atmosphérique étant envoyé dans ladite distillation sous vide permettant l'obtention d'au moins une fraction distillat sous vide (11) et au moins une fraction résidu sous vide (5).

4. Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes dans lequel la totalité de la fraction résidu (5) issue de l'étape b) est envoyée à l'étape c) de désasphaltage.

5. Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes dans lequel le solvant (6) utilisé à l'étape c) est un solvant apolaire composé à au moins 80% en volume d'hydrocarbure(s) saturé(s) comprenant un nombre de carbone compris entre 3 et 7.

6. Procédé selon la revendication 3 dans lequel une partie d'une fraction distillat (22) issue de l'étape b) de séparation, est introduite à l'étape d) d'extraction des aromatiques.
7. Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes dans lequel l'étape d) d'extraction des aromatiques est réalisée sur des fractions ayant une température d'ébullition supérieure à 180°C.
8. Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes dans lequel les composés extraits lors de l'étape d) ont un point d'ébullition supérieur au point d'ébullition du solvant (6) utilisé.
9. Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes dans lequel l'étape e) d'hydrocraquage est opérée de manière à obtenir un rendement en composés liquides ayant une température d'ébullition inférieure à 220°C supérieur à 50% en poids de la charge en entrée de l'étape e) d'hydrocraquage.
10. Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes dans lequel l'étape de séparation f) comprend au moins une distillation atmosphérique permettant l'obtention d'au moins une fraction distillat atmosphérique (16) comportant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C et une fraction liquide comprenant du distillat sous vide comportant des composés ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel la fraction distillat atmosphérique (16) et la fraction comprenant du distillat sous vide sont envoyées vers l'étape g) de vapocraquage.
12. Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes dans lequel une partie d'une fraction comprenant des composés ayant une température d'ébullition entre 80 de 180°C issue de l'étape b) de séparation est introduite à l'étape g) de vapocraquage.

13. Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes dans lequel l'étape g) de vapocraquage est réalisée dans au moins un four de pyrolyse à une température comprise entre 700 et 900°C, sous une pression comprise entre 0,05 et 0,3 MPa durant un temps de séjour inférieur ou égal à 1,0 seconde.
- 5 14. Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes dans lequel les coupes riches en composés saturés issus des gaz légers ou de l'essence de pyrolyse issu de l'étape h) de séparation peuvent être recyclées vers l'étape g) de vapocraquage.
- 10 15. Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes dans lequel la fraction huile de pyrolyse (21) est soumise à une étape additionnelle de séparation de manière à obtenir une huile de pyrolyse légère comprenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C et une huile de pyrolyse lourde comprenant des composés ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C, ladite huile de pyrolyse légère est injectée en amont de l'étape e) d'hydrocraquage, et ladite huile de pyrolyse lourde est injectée en amont de l'étape a) d'hydrotraitement et/ou de l'étape c) de désasphaltage.

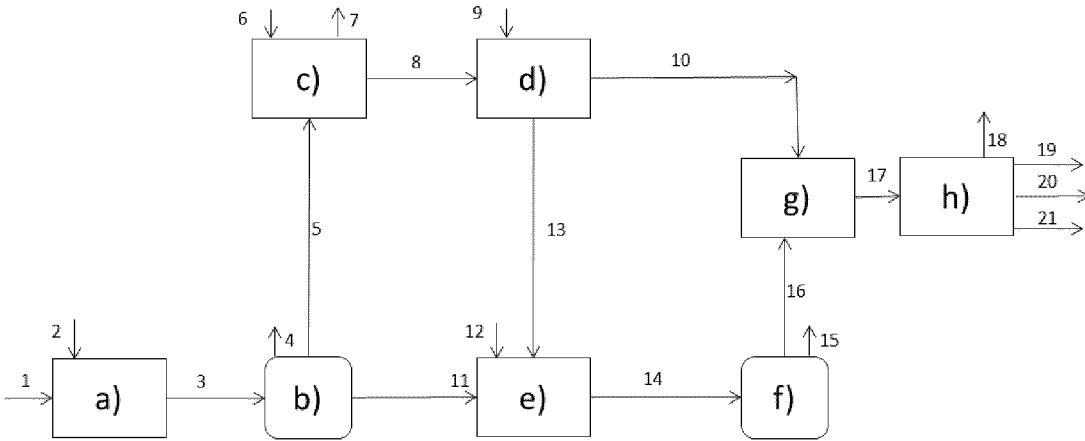


Figure 1

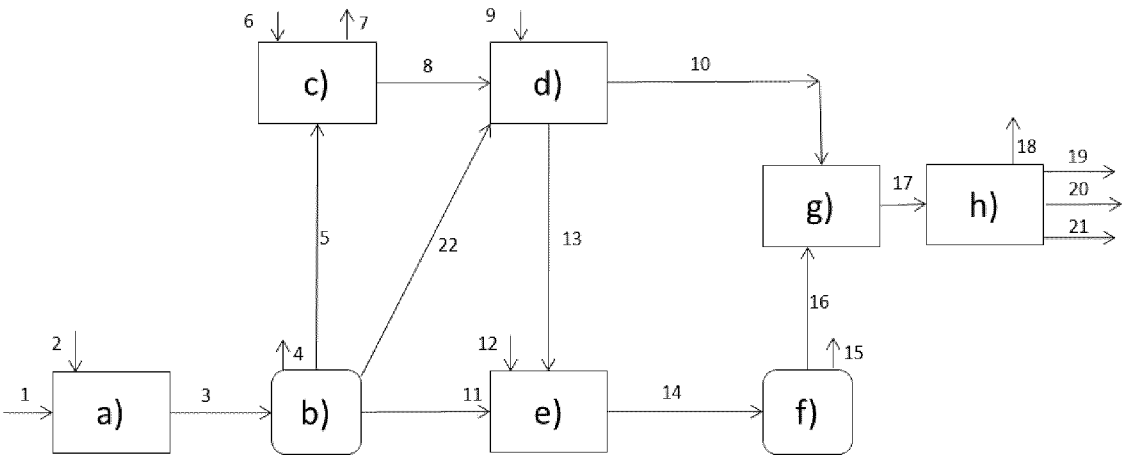


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/065769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 55/04(2006.01)i; *C10G 21/00*(2006.01)i; *C10G 53/06*(2006.01)i; *C10G 65/12*(2006.01)i; *C10G 67/04*(2006.01)i;
C10G 69/06(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.
A	US 2018155643 A1 (AL-GHAMDI MOHAMMED SAEED [SA] ET AL) 07 June 2018 (2018-06-07) paragraphs [0081], [0083], [0088], [0089], [0092] - [0094]; figures 1,3	1-15
A	US 2017369796 A1 (LE COZ JEAN-FRANCOIS [FR] ET AL) 28 December 2017 (2017-12-28) claims 1,2; figure 1	1-15
A	US 2016369190 A1 (WARD ANDREW MARK [GB] ET AL) 22 December 2016 (2016-12-22) the whole document	1-15
A	CN 104927919 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC RES INST PETROLEUM) 23 September 2015 (2015-09-23) the whole document	1-15
A	CN 104927915 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC RES INST PETROLEUM) 23 September 2015 (2015-09-23) the whole document	1-15



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

30 June 2020

Date of mailing of the international search report

21 July 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

Gzil, Piotr

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/065769

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2018155643	A1	07 June 2018	CN	110191940	A	30 August 2019
				EP	3541898	A1	25 September 2019
				JP	2020511557	A	16 April 2020
				KR	20190087458	A	24 July 2019
				US	2018155643	A1	07 June 2018
				US	2020123459	A1	23 April 2020
				WO	2018094346	A1	24 May 2018
US	2017369796	A1	28 December 2017	CN	107541290	A	05 January 2018
				EP	3260520	A1	27 December 2017
				FR	3053047	A1	29 December 2017
				RU	2017121798	A	21 December 2018
				US	2017369796	A1	28 December 2017
US	2016369190	A1	22 December 2016	CN	105452423	A	30 March 2016
				EA	201690128	A1	29 July 2016
				EP	3017021	A1	11 May 2016
				ES	2721634	T3	02 August 2019
				JP	6368360	B2	01 August 2018
				JP	2016526595	A	05 September 2016
				KR	20160027045	A	09 March 2016
				SG	11201509166Q	A	28 January 2016
				US	2016369190	A1	22 December 2016
				WO	2015000846	A1	08 January 2015
CN	104927919	A	23 September 2015	NONE			
CN	104927915	A	23 September 2015	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2020/065769

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G55/04 C10G21/00 C10G53/06 C10G65/12 C10G67/04 C10G69/06 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
A	US 2018/155643 A1 (AL-GHAMDI MOHAMMED SAEED [SA] ET AL) 7 juin 2018 (2018-06-07) alinéas [0081], [0083], [0088], [0089], [0092] - [0094]; figures 1,3 -----	1-15
A	US 2017/369796 A1 (LE COZ JEAN-FRANCOIS [FR] ET AL) 28 décembre 2017 (2017-12-28) revendications 1,2; figure 1 -----	1-15
A	US 2016/369190 A1 (WARD ANDREW MARK [GB] ET AL) 22 décembre 2016 (2016-12-22) le document en entier -----	1-15
A	CN 104 927 919 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC RES INST PETROLEUM) 23 septembre 2015 (2015-09-23) le document en entier ----- -/-	1-15
☒ 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 30 juin 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/07/2020
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 Gzil, Piotr

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CN 104 927 915 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC RES INST PETROLEUM) 23 septembre 2015 (2015-09-23) le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/065769

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2018155643	A1	07-06-2018	CN 110191940 A	30-08-2019
			EP 3541898 A1	25-09-2019
			JP 2020511557 A	16-04-2020
			KR 20190087458 A	24-07-2019
			US 2018155643 A1	07-06-2018
			US 2020123459 A1	23-04-2020
			WO 2018094346 A1	24-05-2018

US 2017369796	A1	28-12-2017	CN 107541290 A	05-01-2018
			EP 3260520 A1	27-12-2017
			FR 3053047 A1	29-12-2017
			RU 2017121798 A	21-12-2018
			US 2017369796 A1	28-12-2017

US 2016369190	A1	22-12-2016	CN 105452423 A	30-03-2016
			EA 201690128 A1	29-07-2016
			EP 3017021 A1	11-05-2016
			ES 2721634 T3	02-08-2019
			JP 6368360 B2	01-08-2018
			JP 2016526595 A	05-09-2016
			KR 20160027045 A	09-03-2016
			SG 11201509166Q A	28-01-2016
			US 2016369190 A1	22-12-2016
			WO 2015000846 A1	08-01-2015

CN 104927919	A	23-09-2015	AUCUN	

CN 104927915	A	23-09-2015	AUCUN	
