

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 07.10.19.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.04.21 Bulletin 21/14.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sement public — FR.

⑦② Inventeur(s) : WEISS Wilfried et MERDRIGNAC Isa-
belle.

⑦③ Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sement public.

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCÉDE DE PRODUCTION D'OLEFINES COMPRENANT UN DESASPHALTAGE, UNE
HYDROCONVERSION, UN HYDROCRAQUAGE ET UN VAPOCRAQUAGE.

⑤⑦ 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 tempéra-
ture initiale d'ébullition d'au moins 180°C et une température
finale d'ébullition d'au moins 600°C.



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE PRODUCTION D'OLEFINES COMPRENANT UN DESASPHALTAGE, UNE HYDRO- CONVERSION, UN HYDROCRAQUAGE ET UN VAPO- CRAQUAGE

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de production d'oléfines à partir de fractions lourdes d'hydrocarbures contenant entre autres des impuretés soufrées, des métaux et des asphaltènes.

Technique antérieure

[0002] 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 demande en bases pétrochimiques et 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 nouveaux schémas intégrés de raffinage-pétrochimie, ou encore à concevoir des sites où la majeure partie ou la totalité du brut est convertie en bases pétrochimiques.

[0003] 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 purification. De plus, la sélectivité en oléfines recherchées est fortement dépendante de la qualité des charges introduites 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.

[0004] Avantagement, 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.

[0005] Dans les procédés de traitement de fractions lourdes d'hydrocarbures,

l'hydrotraitement de résidu en lit fixe permet d'éliminer une partie des contaminants de la charge, notamment les métaux, le soufre et les asphaltènes.

[0006] 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-saxonne, à teneur fortement réduite en asphaltènes, facilitant ainsi sa valorisation par craquage catalytique ou hydrocraquage.

[0007] Les produits de conversion et plus particulièrement les coupes lourdes issues des procédés de conversion telles les huiles désasphaltées et les distillats sous vide sont difficilement traitables directement dans une étape de vapocraquage. La présence de fortes teneurs en composés naphthéniques 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.

[0008] La présente invention vise à surmonter les problèmes exposés ci-dessus, et notamment à fournir un 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.

[0009] Ainsi, la demanderesse a mis au point un nouveau procédé de production d'oléfines comprenant une étape de désasphaltage pour produire une fraction DAO et une fraction asphalte, une étape d'hydroconversion de la fraction asphalte en lit bouillonnant, 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.

[0010] Le procédé selon la présente invention présente les avantages suivants :

[0011] - Une production d'oléfines à partir de fractions lourdes avec un bon rendement,

[0012] - La diminution du coût de production d'oléfines,

[0013] - Une flexibilité du procédé permettant de traiter toutes fractions lourdes hydrocarbonées quelques soient leurs origines,

[0014] - l'enchaînement d'une étape de désasphaltage et d'une étape d'hydroconversion de la fraction asphalte permettant une conversion profonde de la fraction résiduelle et notamment des asphaltènes,

[0015] - la limitation de la formation de coke lors de ladite étape de vapocraquage.

Résumé de l'invention

[0016] 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 comprenant les étapes suivantes :

- [0017] a) une étape a) de désasphaltage par extraction de ladite charge hydrocarbonée lourde 1 au moyen d'un solvant 2 ou d'un mélange de solvants permettant d'obtenir d'une part une fraction 4 comprenant de l'asphalte, et d'autre part une fraction huile désasphaltée 3,
- [0018] b) une étape b) d'hydroconversion réalisée dans un réacteur en lit bouillonnant dans lequel la fraction asphalte 4 en présence d'hydrogène est mise en contact en présence d'un catalyseur d'hydroconversion, ladite étape permettant l'obtention d'un effluent 5,
- [0019] c) une étape c) de séparation de l'effluent 5 issu de l'étape b) d'hydroconversion en une fraction gazeuse 6, une fraction 7 comprenant des composés ayant une température d'ébullition comprise entre 180 et 540°C et une fraction 8 comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur à 180°C,
- [0020] d) une étape d) d'extraction des aromatiques d'au moins une partie de la fraction huile désasphaltée 3 issue de l'étape a) de désasphaltage et d'au moins une partie de la fraction 7 issue de l'étape c) de séparation, permettant l'obtention d'une fraction extrait 9 et d'une fraction raffinat 10,
- [0021] e) une étape e) d'hydrocraquage en lit fixe d'au moins une partie de la fraction extrait 9 issue de l'étape d'extraction d) en présence d'hydrogène 12 et d'un catalyseur d'hydrocraquage, permettant l'obtention d'un effluent 13,
- [0022] f) une étape f) de séparation de l'effluent 13 issu de l'étape e) d'hydrocraquage en lit fixe en au moins une fraction gazeuse 15 et au moins une fraction liquide 14 comportant des composés ayant une température d'ébullition inférieure ou égale à 350°C,
- [0023] g) une étape g) de vapocraquage de la fraction raffinat 10 issue de l'étape d) d'extraction, de la fraction 8 issue de l'étape c) de séparation et de la fraction liquide 14 issue de l'étape f) de séparation, permettant l'obtention d'un effluent 16,
- [0024] h) une étape h) de séparation de l'effluent 16 issu de l'étape g) de vapocraquage permettant l'obtention d'au moins une fraction 17 comprenant d'hydrogène, d'une fraction 18 comprenant d'éthylène, d'une fraction 19 comprenant du propylène et d'une fraction 20 comprenant de l'huile de pyrolyse.
- [0025] Dans un mode de réalisation préféré, l'étape a) de désasphaltage est réalisée dans des conditions spécifiques permettant d'obtenir d'une part une DAO 3 de qualité, de préférence à faible teneur en asphaltènes, et d'autre part une fraction 4 comprenant de l'asphalte ayant un point de ramollissement inférieur à 120°C.
- [0026] Dans un mode de réalisation préféré, le solvant 2 utilisé à l'étape a) 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 5.
- [0027] Dans un mode de réalisation préféré, l'étape c) de séparation comprend une dis-

tillation sous vide permettant l'obtention d'une fraction distillat sous vide et d'une fraction résidu sous vide. De préférence, dans lequel l'étape c) de séparation comprend en amont de la distillation sous vide une distillation atmosphérique permettant l'obtention d'au moins une fraction distillat atmosphérique 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 et au moins une fraction résidu sous vide.

- [0028] Dans un mode de réalisation préféré, le solvant polaire mis en œuvre à l'étape d) d'extraction des aromatiques est choisi parmi le furfural, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le sulfolane, le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le phénol, ou un mélange de ces solvants.
- [0029] Dans un mode de réalisation préféré, l'étape e) d'hydrocraquage est mise en œuvre à une température comprise entre 340 et 480°C et à une pression absolue comprise entre 5 et 25 MPa.
- [0030] 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 180°C supérieur à 50% en poids de la charge en entrée de l'étape e) d'hydrocraquage.
- [0031] 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 liquide 14 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. De préférence, la fraction liquide 14 et la fraction comprenant du distillat sous vide sont envoyées vers l'étape g) de vapo-craquage.
- [0032] Dans un mode de réalisation préféré, une partie d'une fraction 8 comprenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 180°C issue de l'étape c) de séparation est introduite à l'étape g) de vapocraquage.
- [0033] 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, à une pression comprise entre 0,05 et 0,3 MPa durant un temps de séjour inférieur ou égal à 1,0 seconde.
- [0034] Dans un mode de réalisation préféré, les coupes riches en composés saturés issus des gaz légers ou de l'essence de pyrolyse issu de l'étape h) de séparation sont recyclées vers l'étape g) de vapocraquage.
- [0035] 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 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 b) d'hydroconversion et/ou de l'étape a) de désasphaltage.

[0036] Liste des figures

[0037] [fig.1] La figure 1 représente un enchaînement des étapes du procédé selon l'invention.

Description des modes de réalisation

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] Tel que représenté à la figure 1, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

[0042] - une étape a) de désasphaltage de la charge hydrocarbonée lourde 1 ou le mélange de charges avec un solvant ou une combinaison de solvants 2, permettant d'obtenir au moins une fraction comportant de l'huile désasphaltée (DAO) 3, et une fraction 4 comportant de l'asphalte,

[0043] - une étape b) d'hydroconversion en lit bouillonnant de la fraction asphalte 4, en présence d'un gaz riche en hydrogène, dans au moins un réacteur en lit bouillonnant comportant un catalyseur d'hydroconversion,

[0044] - une étape c) de séparation de l'effluent 5 issu de l'étape b) d'hydroconversion permettant d'obtenir au moins une fraction gazeuse 6 comprenant de l'hydrogène, une fraction liquide 7 comprenant des composés ayant un point d'ébullition compris entre 180 et 540° et au moins une fraction 8 comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieure à 180°C,

[0045] - une étape d) d'extraction d'au moins une partie de la fraction 3 comportant de l'huile désasphaltée (DAO) issue de l'étape a) de désasphaltage et d'au moins une partie de la fraction 7 issue de l'étape c) de séparation avec un solvant ou une combinaison de solvants 11, permet d'obtenir au moins une fraction 10 riche en composés

- saturés (raffinat), et une fraction 9 riche en composés aromatiques (extrait),
- [0046] - une étape e) d'hydrocraquage en présence d'un gaz riche en hydrogène 12 et d'au moins une partie de la fraction 9 riche en aromatiques issue de l'étape d'extraction d), réalisée dans au moins un réacteur en lit fixe comportant un catalyseur d'hydrocraquage,
- [0047] - une étape f) de séparation de l'effluent 13 issu de l'étape e) d'hydrocraquage permettant d'obtenir au moins une fraction gazeuse 15 comprenant de l'hydrogène, une fraction liquide 14 comprenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C,
- [0048] - une étape g) de vapocraquage de la fraction raffinat 10 issue de l'étape d) d'extraction, de la fraction 8 issue de l'étape c) de séparation et de la fraction liquide 14 contenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C issue de l'étape f) de séparation,
- [0049] - une étape h) de séparation de l'effluent 16 issu de l'étape g) de vapocraquage permettant de récupérer au moins une fraction 17 comprenant de l'hydrogène, une fraction 18 comprenant de l'éthylène, une fraction 19 comprenant du propylène et une fraction 20 comprenant de l'huile de pyrolyse.
- [0050] La description de la figure 1 ci-dessus est un exemple de mise en œuvre de l'invention qui ne limite 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 b) d'hydroconversion et/ou d) d'hydrocraquage.
- [0051] Selon une variante non représentée, au moins une partie de la fraction huile de pyrolyse 20 issue de l'étape h) de séparation peut être injectée en amont de l'étape a) de désasphaltage et/ou de l'étape b) d'hydroconversion. Avantageusement, cette variante permet d'éliminer en partie les asphaltènes contenus dans l'huile de pyrolyse et ainsi de maximiser la production d'oléfines.
- [0052] Selon une variante non représentée, la fraction huile de pyrolyse 20 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 e) d'hydrocraquage, et en une fraction huile de pyrolyse lourde qui est envoyée au moins en partie vers l'étape b) d'hydroconversion et/ou l'étape a) de désasphaltage. Avanta-

geusement, cette variante permet encore de maximiser la production d'oléfines.

- [0053] Selon une variante non représentée, l'étape c) de séparation de l'effluent 5 issu de l'étape b) d'hydroconversion permet d'obtenir en outre une fraction distillat atmosphérique comprenant des composés ayant une température d'ébullition entre 180 et 350°C qui peut être introduite au moins en partie à l'étape d) d'extraction des aromatiques.
- [0054] La charge traitée et les différentes étapes du procédé selon l'invention sont à présent décrites plus en détail ci-dessous.
- [0055] La charge
- [0056] 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.
- [0057] 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 540°C et une température finale d'ébullition d'au moins 600°C.
- [0058] 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.
- [0059] 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.
- [0060] La charge hydrocarbonée lourde traitée dans le procédé peut contenir entre autres des métaux. La teneur en nickel et vanadium peut-être d'au moins 20 ppm, de préférence d'au moins 50 ppm par rapport au poids de la charge.
- [0061] 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.
- [0062] Ces charges peuvent avantageusement être utilisées telles quelles. Alternativement, lesdites charges peuvent être mélangées avec au moins une co-charge.
- [0063] 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 b) d'hydroconversion. Cette co-charge peut être une fraction hydrocarbonée ou un mélange de fractions hydrocarbonées plus légères, 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 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 être issue des étapes c) et/ou f) de séparation. Cette co-charge ne représente pas plus de 20% en poids de la charge hydrocarbonée lourde 1.

[0064] Etape a) de désasphaltage

[0065] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape a) de désasphaltage par extraction liquide-liquide de la charge hydrocarbonée lourde 1 ou du mélange de charges c). Ladite étape a) est mise en œuvre par extraction liquide-liquide au moyen d'un solvant ou d'un mélange de solvants 2 permettant d'obtenir d'une part une fraction 4 comprenant de l'asphalte, et d'autre part une fraction huile désasphaltée (DAO) 3.

[0066] L'étape a) de désasphaltage est réalisée de préférence dans des conditions spécifiques permettant d'obtenir d'une part une fraction DAO 3 de qualité, de préférence à faible teneur en asphaltènes, et d'autre part une fraction 4 comprenant de l'asphalte relativement molle, c'est-à-dire ayant un point de ramollissement inférieur à 120°C, de manière préférée inférieure à 100°C.

[0067] L'étape a) de désasphaltage est de préférence réalisée en une seule étape au moyen d'un solvant apolaire ou d'un mélange de solvants apolaires.

[0068] L'étape a) peut être réalisée dans une colonne d'extraction ou extracteur, ou dans un mélangeur-décanteur. L'étape a) 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 2 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 2 et généralement en dessous d'une première zone de contacteurs liquide-liquide. De préférence, l'autre partie du solvant ou mélange de solvants 2 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.

- [0069] L'étape a) est mise en œuvre en conditions subcritiques, c'est-à-dire en dessous du point critique, pour ledit solvant ou mélange de solvants 2. L'étape a) 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.
- [0070] Le rapport de volume du solvant ou du mélange de solvants 2 sur le volume de charge 1 est généralement compris entre 1/1 et 12/1, de préférence entre 2/1 à 9/1 exprimé en litres par litres. Ce rapport inclut la totalité du solvant ou mélange de solvants pouvant être divisé en plusieurs points d'injection.
- [0071] Le solvant apolaire utilisé est de préférence un solvant composé d'hydrocarbure(s) saturé(s) 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.
- [0072] De manière préférée, le solvant 2 utilisé à l'étape a) 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 5, ceci de manière à maximiser la qualité de la fraction 4 comprenant de l'asphalte destinée à être traitée lors de l'étape b) d'hydroconversion.
- [0073] Le choix des conditions de température et de pression de l'extraction combiné au choix de la nature des solvants 2 dans l'étape a) de désasphaltage permettent d'ajuster les performances d'extraction. L'étape a) peut permettre, grâce à ces conditions de désasphaltage spécifiques, de précipiter dans la fraction 4 comprenant de l'asphalte une quantité ajustée de structures polaires de type résines lourdes et asphaltènes, ce qui permet d'obtenir une fraction 4 comprenant de l'asphalte avec un rendement amélioré, généralement supérieur à 40%, voire supérieur à 50% par rapport à la quantité de composés ayant une température d'ébullition supérieure à 540°C en entrée de l'étape a) de désasphaltage. La fraction DAO 3 obtenue comprends moins de 1000 ppm d'asphaltènes C7, généralement moins de 500 ppm d'asphaltènes C7, voire moins de 300 ppm d'asphaltènes C7.
- [0074] 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 la fraction DAO 3 et une partie du solvant ou du mélange de solvants.
- [0075] 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 4 qui comprend de l'asphalte et une partie du solvant ou mélange de solvants.
- [0076] Le solvant ou mélange de solvants 2 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 4 comprenant de l'asphalte et/ou dans la fraction DAO 3, dues aux étapes de séparation.

- [0077] L'étape a) de désasphaltage comprend une sous étape intégrée de séparation de la fraction 3 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 a) de désasphaltage. Cette sous étape de séparation intégrée permettant de séparer la DAO 3 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.).
- [0078] Au moins une partie, et de préférence la totalité, de la fraction DAO 3 est envoyée vers l'étape c) d'extraction des aromatiques.
- [0079] Au moins une partie, et de préférence la totalité, de la fraction 4 comprenant de l'asphalte 4 est envoyée vers l'étape b) d'hydroconversion en lit bouillonnant.
- [0080] Etape b) d'hydroconversion en lit bouillonnant
- [0081] Conformément à l'invention, une étape b) d'hydroconversion en lit bouillonnant est réalisée dans un réacteur en lit bouillonnant dans lequel la fraction 4 comprenant de l'asphalte et issue de l'étape a) de désasphaltage, en présence d'hydrogène sont mis en contact avec un catalyseur d'hydroconversion. Avantageusement, la fraction 4 comprenant de l'asphalte est introduite à l'étape b) en présence d'une co-charge.
- [0082] Par hydroconversion on entend l'ensemble des réactions mises en œuvre permettant de diminuer la taille des molécules, principalement par coupure des liaisons carbone-carbone, par action d'hydrogène en présence d'un catalyseur. Lors de l'étape d'hydroconversion, il se produit notamment des réactions d'hydrotraitement et d'hydrocraquage.
- [0083] De préférence, l'étape b) d'hydroconversion comprend un ou plusieurs réacteurs triphasiques à courant ascendant de liquide et de gaz contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion, les réacteurs en lit bouillonnant pouvant être disposés en série et/ou en parallèle, fonctionnant typiquement à l'aide de la technologie et dans les conditions du procédé H-Oil™ tel que décrit par exemple dans les brevets US 4,521,295 ou US 4,495,060 ou US 4,457,831 ou US 4,354,852, ou dans l'article AIChE, March 19-23, 1995, Houston, Texas, paper number 46d, "Second generation ebullated bed technology", ou dans le chapitre 3.5 "Hydroprocessing and Hydroconversion of Residue Fractions" de l'ouvrage "Catalysis by Transition Metal Sulphides", édité par les Éditions Technip en 2013. Chaque réacteur comporte avantageusement une pompe de recirculation permettant le maintien du catalyseur en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie d'une fraction liquide avantageusement soutirée en tête du réacteur et réinjectée en bas du réacteur.
- [0084] L'étape d'hydroconversion b) est réalisée dans des conditions permettant d'obtenir un

effluent liquide à teneur réduite en soufre, en carbone Conradson, en métaux, et en azote.

- [0085] Avantageusement, l'étape b) est opérée de préférence à une pression absolue comprise entre 2 MPa et 38 MPa, plus préférentiellement entre 5 MPa et 25 MPa et de manière encore plus préférée, entre 6 MPa et 20 MPa, à une température comprise entre 300°C et 550°C, plus préférentiellement comprise entre 350°C et 500°C et d'une manière préférée comprise entre 370°C et 450°C. La vitesse spatiale horaire (VVH) par rapport au volume de chaque réacteur triphasique est de préférence comprise entre 0,05 h⁻¹ et 10 h⁻¹. Selon une mise en œuvre préférée, la VVH est comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, plus préférentiellement entre 0,1 h⁻¹ et 5,0 h⁻¹ et de manière encore plus préférée comprise entre 0,15 h⁻¹ et 2,0 h⁻¹. Selon une autre mise en œuvre, la VVH est comprise entre 0,05 h⁻¹ et 0,09 h⁻¹. La quantité d'hydrogène mélangée à la charge est de préférence comprise entre 50 et 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide, de manière préférée entre 100 et 2000 Nm³/m³ et de manière très préférée entre 200 et 1000 Nm³/m³.
- [0086] Le catalyseur d'hydroconversion utilisé dans l'étape d'hydroconversion b) du procédé selon l'invention peut contenir un ou plusieurs éléments des groupes 4 à 12 du tableau périodique des éléments, qui peuvent être déposés sur un support ou pas. On peut avantageusement utiliser un catalyseur comprenant un support, de préférence amorphe, tels que de la silice, de l'alumine, de la silice-alumine, du dioxyde de titane ou des combinaisons de ces structures, et de manière très préférée de l'alumine.
- [0087] Le catalyseur peut contenir au moins un métal du groupe VIII non-noble choisi parmi le nickel et le cobalt, et de préférence le nickel, ledit élément du groupe VIII étant de préférence utilisé en association avec au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène, et de préférence le métal du groupe VIB est le molybdène.
- [0088] Dans la présente description, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.
- [0089] Avantageusement, le catalyseur d'hydroconversion utilisé dans l'étape d'hydroconversion b) comprend un support alumine et au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt, de préférence le nickel, et au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène, de préférence le molybdène. De préférence, le catalyseur d'hydroconversion comprend le nickel en tant qu'élément du groupe VIII et le molybdène en tant qu'élément du groupe VIB.
- [0090] La teneur en métal du groupe VIII non-noble, en particulier en nickel, est avantageusement comprise entre 0,5 % à 10,0 % exprimée en poids d'oxyde de métal (en par-

ticulier de NiO), et de préférence entre 1,0 % à 6,0 % poids, et la teneur en métal du groupe VIB, en particulier en molybdène, est avantageusement comprise entre 1,0 % et 30 % exprimée en poids d'oxyde du métal (en particulier de trioxyde de molybdène MoO_3), et de préférence entre 4 % et 20 % poids. Les teneurs en métaux sont exprimées en pourcentage poids d'oxyde de métal par rapport au poids du catalyseur.

- [0091] Ce catalyseur est avantageusement utilisé sous forme d'extrudés ou de billes. Les billes ont par exemple un diamètre compris entre 0,4 mm et 4,0 mm. Les extrudés ont par exemple une forme cylindrique d'un diamètre compris entre 0,5 et 4,0 mm et d'une longueur comprise entre 1,0 et 5,0 mm. Les extrudés peuvent également être des objets d'une forme différente tels que des trilobes, des tetralobes réguliers ou irréguliers, ou d'autres multilobes. Des catalyseurs d'autres formes peuvent également être utilisés, par exemple sous forme de pastilles (« pellets »).
- [0092] La taille de ces différentes formes de catalyseurs peut être caractérisée à l'aide du diamètre équivalent. Le diamètre équivalent est défini par 6 fois le ratio entre le volume de la particule et la surface externe de la particule. Le catalyseur utilisé sous forme d'extrudés, de billes ou d'autres formes a donc un diamètre équivalent compris entre 0,4 mm et 4,4 mm. Ces catalyseurs sont bien connus de l'homme du métier.
- [0093] Dans une des mises en œuvre du procédé selon l'invention, il est utilisé un catalyseur d'hydroconversion différent dans chaque réacteur de cette étape initiale d'hydroconversion (a_1), le catalyseur propose à chaque réacteur étant adapté à la charge envoyée dans ce réacteur.
- [0094] Dans une des mises en œuvre du procédé selon l'invention, il est utilisé plusieurs types de catalyseur dans chaque réacteur.
- [0095] Dans une des mises en œuvre du procédé selon l'invention, chaque réacteur contient un ou plusieurs catalyseurs adaptés à un fonctionnement en lit bouillonnant.
- [0096] Comme cela est connu, et par exemple décrit dans le brevet FR 3 033 797, le catalyseur d'hydroconversion, lorsqu'il est usagé, peut être en partie remplacé par du catalyseur frais, et/ou du catalyseur usagé mais d'activité catalytique supérieure au catalyseur usagé à remplacer, et/ou du catalyseur régénéré, et/ou du catalyseur réjuvené (catalyseur issu d'une zone de réjuvenation dans laquelle on élimine la majeure partie des métaux déposés, avant d'envoyer le catalyseur usé et réjuvené dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme augmentant ainsi l'activité du catalyseur), par soutirage du catalyseur usagé de préférence en bas du réacteur, et par introduction du catalyseur de remplacement soit en haut, soit en bas du réacteur. Ce remplacement de catalyseur usagé est réalisé de préférence à intervalle de temps régulier, et de manière préférée par bouffée ou de façon quasi continue. Le remplacement de catalyseur usagé peut être fait tout ou en partie par du catalyseur usagé et/ou régénéré et/ou réjuvené issu du même réacteur et/ou d'un autre réacteur de

n'importe quelle étape d'hydroconversion. Le catalyseur peut être ajouté avec les métaux sous forme d'oxydes de métaux, avec les métaux sous forme de sulfures de métaux, ou après un préconditionnement. Pour chaque réacteur, le taux de remplacement du catalyseur d'hydroconversion usé par du catalyseur frais est avantageusement compris entre 0,01 kg et 10 kg par mètre cube de charge traitée, et de préférence entre 0,1 kg et 3 kg par mètre cube de charge traitée. Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant avantageusement le fonctionnement continu de cette étape d'hydroconversion.

- [0097] En ce qui concerne le remplacement au moins en partie par du catalyseur régénéré, il est possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme puis de renvoyer ce catalyseur régénéré dans l'étape d'hydroconversion. En ce qui concerne le remplacement au moins en partie par du catalyseur réjuvené, il est possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de réjuvenation dans laquelle on élimine la majeure partie des métaux déposés, avant d'envoyer le catalyseur usé et réjuvené dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme puis de renvoyer ce catalyseur régénéré dans l'étape b) d'hydroconversion.
- [0098] L'étape b) d'hydroconversion se caractérise par un taux de conversion des composés bouillants au-delà de 540°C supérieur à 50% en masse, de préférence supérieur à 70% en masse.
- [0099] L'effluent 5 obtenu à l'issue de l'étape b) d'hydroconversion comprend au moins une fraction liquide 7 et une fraction gazeuse 6 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).
- [0100] Etape c) de séparation
- [0101] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape c) de séparation de l'effluent 5 issu de l'étape b) d'hydroconversion en au moins une fraction gazeuse 6, une fraction 7 comprenant des composés ayant un point d'ébullition compris entre 180 et 540° et une fraction 8 comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieure à 180°C.
- [0102] La fraction gazeuse 6, la fraction 7 et la fraction 8 peuvent être séparées de l'effluent 5 à l'aide des dispositifs de séparation bien 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, la fraction gazeuse 6 est de préférence traitée dans un moyen de purification d'hydrogène de façon à récupérer l'hydrogène non consommé lors des réactions d'hydroconversion.

- [0103] 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 b) d'hydroconversion et/ou de l'étape d) d'hydrocraquage en lit bouillonnant.
- [0104] L'étape c) de séparation comprend une distillation sous vide dans laquelle au moins une partie de l'effluent 5 issue de l'étape b) peut subir des traitements à l'aide des dispositifs de séparation bien connus, puis être fractionné par distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide et au moins une fraction résidu sous vide. La fraction distillat sous vide comprend des fractions de type gazole sous vide, c'est-à-dire des composés ayant une température d'ébullition entre 350 et 540°C. La fraction résidu sous vide est de préférence une fraction liquide hydrocarbonée contenant au moins 80% de composés ayant un point d'ébullition supérieur ou égale à 540°C.
- [0105] De manière préférée, l'étape c) de séparation comprend une distillation atmosphérique, 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 et au moins une fraction résidu atmosphérique, puis une 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 et au moins une fraction résidu sous vide.
- [0106] Avantageusement, l'étape de séparation c) comprend en outre au moins une distillation atmosphérique en amont de la distillation sous vide, dans laquelle au moins une partie de l'effluent 5 issue de l'étape b) est fractionné par distillation atmosphérique en au moins une fraction 8 comprenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 180°C, et une fraction distillat contenant du diesel, c'est-à-dire comprenant des composés ayant une température d'ébullition comprise entre 180 et 350°C.
- [0107] Avantageusement, la fraction 8 comprenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 180°C est au moins en partie et de préférence en totalité envoyée à l'étape g) de vapocraquage. La fraction distillat contenant du diesel peut être au moins en partie et de préférence en totalité envoyée à l'étape d) d'extraction.
- [0108] Au moins une partie, et de préférence, la totalité de la fraction 7 comprenant au moins une partie, de préférence la totalité, d'une fraction distillat sous vide et d'une fraction distillat contenant du diesel est envoyée à l'étape d) d'extraction des aromatiques.
- [0109] Etape d) d'extraction des aromatiques
- [0110] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape d) d'extraction des aromatiques d'au moins une partie de la fraction huile désasphaltée (DAO) 3 issue de

l'étape a) de désasphaltage et d'au moins une partie de la fraction 7 issue de l'étape c). Ladite étape d) d'extraction des aromatiques permet l'obtention d'une fraction extrait 9 et une fraction raffinat 10.

- [0111] La fraction 7 issue de l'étape c) comprend au moins une partie, de préférence la totalité, d'une fraction distillat sous vide comprenant des composés ayant une température d'ébullition comprise entre 350 et 540°C et au moins une partie, de préférence la totalité, d'une fraction distillat comprenant des composés ayant une température d'ébullition comprise entre 180 et 350°C issue de l'étape c) de séparation.
- [0112] L'étape d) d'extraction des aromatiques a pour objectif d'extraire au moins en partie les composés aromatiques ainsi que les résines par extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant polaire 11.
- [0113] 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 séparation du solvant du raffinat après l'extraction. De plus, la récupération du solvant est également plus efficace et économique.
- [0114] 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.
- [0115] Les conditions opératoires sont en général un ratio solvant / charge de l'étape d) de 1/2 à 6/1, préférentiellement de 1/1 à 4/1, 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.
- [0116] 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 colonne d'extraction.
- [0117] Le solvant choisi a un point d'ébullition suffisamment élevé afin de pouvoir fluidifier la charge de l'étape d) sans se vaporiser.
- [0118] 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 9, constitué des parties de la fraction lourde non solubles dans le 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.
- [0119] Etape e) d'hydrocraquage en lit fixe
- [0120] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape e) d'hydrocraquage en

lit fixe d'au moins une partie de la fraction extrait 9 issue de l'étape d'extraction d) en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage.

- [0121] De l'hydrogène 12 peut également être injecté en amont des différents lits catalytiques composant 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.
- [0122] 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 à 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 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 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.
- [0123] 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 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.
- [0124] L'étape e) d'hydrocraquage peut également comprendre une deuxième section catalytique d'hydrocraquage traitant au moins une coupe lourde issue de la première section catalytique d'hydrocraquage préalablement séparée dans une étape de séparation.
- [0125] L'étape e) d'hydrocraquage peut comprendre le recyclage d'une coupe lourde issue

de la première section catalytique d'hydrocraquage préalablement séparée dans une étape de séparation.

- [0126] Les catalyseurs dans l'étape e) d'hydrocraquage utilisés peuvent être des catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage.
- [0127] 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 comprenant des éléments chimiques issues des groupe VIII (Ni, Co, etc.) et groupe VI (Mo, etc.).
- [0128] 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 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 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 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.
- [0129] 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.
- [0130] De manière optionnelle, une co-charge (non représentée) peut être injectée en amont de n'importe quel lit catalytique de la section e) 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.
- [0131] 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 à 180°C supérieur à 50% en poids de la charge en entrée de l'étape e) d'hydrocraquage.

- [0132] L'effluent 13 issu de l'étape e) d'hydrocraquage en lit fixe est envoyé dans une étape f) de séparation.
- [0133] Etape f) de séparation de l'effluent d'hydrocraquage en lit fixe
- [0134] Conformément à l'invention, le procédé comprend en outre une étape f) de séparation de l'effluent 13 issu de l'étape e) d'hydrocraquage en lit fixe en au moins une fraction gazeuse 15 et au moins une fraction liquide 14.
- [0135] Ledit effluent 13 est avantageusement séparé dans au moins un ballon séparateur en au moins une fraction gazeuse 15 et au moins une fraction liquide 14. L'étape de séparation dudit effluent 13 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 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).
- [0136] La fraction gazeuse 15 obtenue à l'issue de l'étape e) de séparation comprend des gaz, tel que H_2 , H_2S , NH_3 , 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 b) d'hydroconversion en lit bouillonnant et/ou e) d'hydrocraquage en lit fixe. Dans un mode de 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 b) d'hydroconversion en lit bouillonnant et e) d'hydrocraquage en lit fixe. 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.
- [0137] 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 14 comportant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C et optionnellement 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 14 et optionnellement de la fraction comprenant du distillat sous vide est avantageusement envoyée vers l'étape g) de vapo-

craquage.

- [0138] De manière optionnelle, au moins une partie de la fraction type distillat sous vide est recyclée vers 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 a) de désasphaltage de manière à éliminer au moins en partie les espèces polyaromatiques dans la fraction 4 comprenant de l'asphalte.
- [0139] De manière très préférée, lorsque l'étape e) d'hydrocraquage est opérée en mode maxi naphtha, les composés bouillant au-delà de 180°C sont au moins en partie et de préférence en totalité recyclés vers l'étape e) de manière à accroître le rendement en composés bouillant en dessous de 180°C dans la coupe distillat atmosphérique 14.
- [0140] Etape g) de vapocraquage
- [0141] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape g) de vapocraquage de la fraction raffinat 10 issue de l'étape d) d'extraction, de la fraction 8 issue de l'étape c) de séparation et de la fraction liquide 14 issue de l'étape f) de séparation comportant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 350°C, et optionnellement une fraction comprenant des composés ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C issue de l'étape f) de séparation.
- [0142] 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 à une pression comprise entre 0,05 et 0,3 MPa relatif. Le temps de séjour des hydrocarbures est généralement 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 c), d), f) et h), et 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. Par exemple, 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, et un autre four dédié aux coupes comprenant des composés ayant une température d'ébullition comprise entre 180 et 350°C.

- [0143] Etape h) de séparation de l'effluent de vapocraquage
- [0144] De préférence, le procédé comprend une étape h) de séparation de l'effluent 16 issu de l'étape g) de vapocraquage permettant l'obtention d'au moins une fraction 17 comprenant, de préférence constituée, de l'hydrogène, une fraction 18 comprenant, de préférence constituée, de l'éthylène, une fraction 19 comprenant, de préférence constituée, de propylène et une fraction 20 comprenant, de préférence constituée, et d'huile de pyrolyse. Optionnellement, l'étape h) de séparation permet de récupérer également une fraction comprenant, de préférence constituée, de butènes et une fraction comprenant, de préférence constituée, d'essence de pyrolyse.
- [0145] 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.
- [0146] La fraction huile de pyrolyse 20 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) d'hydrocraquage. L'huile de pyrolyse lourde peut avantageusement être injectée en amont de l'étape b) d'hydroconversion et/ou de l'étape a) de désasphaltage. Avantageusement, la séparation de la fraction 20 en deux fractions et leurs recyclages dans l'une des étapes b), a), ou e) du procédé permettant de maximiser la formation d'oléfines à partir de charges hydrocarbonées lourdes.

Exemples

- [0147] L'exemple ci-dessous illustre une mise en œuvre particulières du procédé selon l'invention sans en limiter la portée.
- [0148] La charge hydrocarbonée lourde 1 traitée dans le procédé est un résidu sous vide d'origine Oural et ayant les propriétés indiquées dans le tableau 1.
- [0149] [Tableaux1]

Teneur en soufre	% m/m	2,66
Masse volumique	kg/m ³	1006
Teneur en asphaltènes C7	% m/m	3,9
Teneur en Ni+V	ppm	203
Teneur en composés bouillant au-delà de 540°C	% m/m	82

- [0150] Tableau 1 : propriétés de la charge

[0151] La charge 1 est soumise à une étape a) de désasphaltage réalisée dans une colonne d'extraction fonctionnant en continu dans les conditions présentées dans le tableau 2.

[0152] [Tableaux2]

Nature du solvant	-	propane
Taux de solvant par rapport à la charge de désasphaltage	v/v	8/1
Température tête d'extracteur	°C	80
Température fond d'extracteur	°C	60
Pression tête d'extracteur	MPa abs	4,0

[0153] Tableau 2 : conditions de l'étape de désasphaltage

[0154] A l'issue de l'étape a) de désasphaltage, une fraction DAO 3 est obtenue avec un rendement de 39% et une fraction 4 comprenant de l'asphalte est obtenue avec un rendement de 61% ; ces rendements sont rapportés à la charge de l'étape a) de désasphaltage.

[0155] La fraction 4 comprenant de l'asphalte issue de l'étape a) de désasphaltage est soumise à une étape b) d'hydroconversion dans deux réacteurs en lit bouillonnant en série et en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydroconversion en lit bouillonnant de type NiMo sur Alumine dans les conditions indiquées dans le tableau 3.

[0156] [Tableaux3]

Température réacteurs 1 et 2	°C	425
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 réacteurs (débit volumique de charge/volume de réacteurs)	h ⁻¹	0,2

[0157] Tableau 3 : conditions de l'étape a) d'hydroconversion en lit bouillonnant

[0158] L'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion en lit bouillonnant est soumis à une étape c) 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 4 (% masse par rapport à la charge en amont de l'étape b) d'hydroconversion en lit bouillonnant, noté % m/m).

[0159]

[Tableaux4]

NH ₃ +H ₂ S	% m/m	2,93
C1-C4	% m/m	3,7
Fraction (PI-180°C)	% m/m	7,6
Fraction (180-350°C)	% m/m	20,0
Fraction (350-540°C)	% m/m	33,4
Fraction (540°C+)	% m/m	32,4

[0160] Tableau 4 : rendements de l'étape a) d'hydroconversion après séparation à l'étape b)

[0161] La fraction DAO 3 issue de l'étape a) de désasphaltage, la fraction (180-350°C) et la fraction (350-540°C) issues de l'étape c) de séparation sont envoyées vers une étape d) d'extraction des aromatiques réalisée dans un mélangeur décanteur dont les conditions sont présentées dans le tableau 5.

[0162] [Tableaux5]

Nature du solvant	-	Furfural
Taux de solvant par rapport à la charge d'extraction	v/v	1,5/1
Température d'extraction	°C	110
Pression d'extraction	MPa abs	0,5
Temps de séjour zone de mélange	Minutes	20
Temps de séjour zone de décantation	Minutes	40

[0163] Tableau 5 : conditions de l'étape d) d'extraction

[0164] A l'issue de l'étape d) d'extraction des aromatiques, une fraction raffinat appauvrie en aromatiques 10 est obtenue avec un rendement de 54,2% et une fraction extrait enrichie en aromatiques 9 est obtenue avec un rendement de 45,8% ; ces rendements sont rapportés à la charge totale introduite à l'étape d) d'extraction des aromatiques

[0165] La fraction extrait 9 issue de l'étape d) d'extraction des aromatiques est envoyée vers une étape e) d'hydrocraquage en lit fixe réalisées dans les conditions présentées dans le tableau 6.

[0166]

[Tableaux6]

Température d'hydrotraitement	°C	380
Température d'hydrocraquage	°C	382
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
Catalyseur d'hydrotraitement	NiMo sur Alumine	
Catalyseur d'hydrocraquage	NiW sur Alumine + zeolithe	

[0167] Tableau 6 : conditions de l'étape e) d'hydrocraquage en lit fixe

[0168] L'effluent 13 issu de l'étape e) d'hydrocraquage en lit fixe 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 à la charge en amont de l'étape d'hydrocraquage en lit fixe, noté % m/m).

[0169] [Tableaux7]

NH ₃ +H ₂ S	% m/m	0,9
C1-C4	% m/m	4,8
Fraction (PI-220°C)	% m/m	64,6
Fraction (220-350°C)	% m/m	23,3
Fraction (350°C+)	% m/m	8,6

[0170] Tableau 7 : rendements de l'étape e) d'hydrocraquage en lit fixe après séparation à l'étape f).

[0171] Les fractions liquides (PI-220°C), (220-350°C) et (350°C+) issues de l'étape f) de séparation de l'effluent de l'étape d'hydrocraquage en lit fixe, la fraction 8 (PI-180°C) issue de l'étape c) de séparation 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 craqués dans des conditions différentes (tableau 8).

[0172]

[Tableaux8]

Pression sortie fours	MPa abs	0,2
Température sortie four fractions PI-220°C et PI-180°C	°C	800
Température sortie four fraction 220-350°C	°C	790
Température sortie four fractions 350°C+ et raffinat	°C	780
Ratio Vapeur / fractions PI-220°C et PI-180°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 fractions PI-220°C et PI-180°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

[0173] Tableau 8 : conditions de l'étape de vapocraquage

[0174] 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 présentés dans le tableau 9 (% masse par rapport à la charge totale en amont de l'étape g) de vapocraquage, noté % m/m).

[0175] [Tableaux9]

H2, CO, C1	% m/m	7,8
Ethylène	% m/m	33,6
Propylène	% m/m	18,3
Coupe C4	% m/m	14,6
Essence de pyrolyse	% m/m	19,9
Huile de pyrolyse	% m/m	5,9

[0176] Tableau 9 : rendements de l'étape de vapocraquage

[0177] Le tableau 9 présente les rendements en produits de vapocraquage. Par rapport à la charge de type résidu sous vide introduite à l'étape a) de désasphaltage, le procédé selon l'invention permet d'atteindre des rendements massiques en éthylène et en propylène de 27,7 % et 15,1 % respectivement. De plus, l'enchaînement spécifiques

d'étapes en amont de l'étape de vapocraquage permet de limiter la formation de coke.

[0178] La fraction (540°C+) de type résidu sous vide issue de l'étape c) de séparation de l'effluent de l'étape b) d'hydroconversion en lit bouillonnant et la fraction huile de pyrolyse issue de l'étape h) de séparation de l'effluent de l'étape g) de vapocraquage sont valorisés comme bases combustibles pour constituer avec d'autres bases issues d'autres procédés un fioul lourd.

Revendications

[Revendication 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 :

- a) une étape a) de désasphaltage par extraction de ladite charge hydrocarbonée lourde 1 au moyen d'un solvant (2) ou d'un mélange de solvants permettant d'obtenir d'une part une fraction (4) comprenant de l'asphalte, et d'autre part une fraction huile désasphaltée (3),
- b) une étape b) d'hydroconversion réalisée dans un réacteur en lit bouillonnant dans lequel la fraction asphalte (4) en présence d'hydrogène est mise en contact en présence d'un catalyseur d'hydroconversion, ladite étape permettant l'obtention d'un effluent (5),
- c) une étape c) de séparation de l'effluent (5) issu de l'étape b) d'hydroconversion en une fraction gazeuse (6), une fraction (7) comprenant des composés ayant une température d'ébullition comprise entre 180 et 540°C et une fraction 8 comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur à 180°C,
- d) une étape d) d'extraction des aromatiques au moyen d'un solvant polaire (11) d'au moins une partie de la fraction huile désasphaltée (3) issue de l'étape a) de désasphaltage et d'au moins une partie de la fraction (7) issue de l'étape c) de séparation, permettant l'obtention d'une fraction extrait (9) et d'une fraction raffinat (10),
- e) une étape e) d'hydrocraquage en lit fixe d'au moins une partie de la fraction extrait (9) issue de l'étape d'extraction d) en présence d'hydrogène (12) et d'un catalyseur d'hydrocraquage, permettant l'obtention d'un effluent (13),
- f) une étape f) de séparation de l'effluent (13) issu de l'étape e) d'hydrocraquage en lit fixe en au moins une fraction gazeuse (15) et au moins une fraction liquide (14) comportant des composés ayant une température d'ébullition inférieure ou égale à 350°C,
- g) une étape g) de vapocraquage de la fraction raffinat (10) issue de l'étape d) d'extraction, de la fraction (8) issue de l'étape c) de séparation et de la fraction liquide (14) issue de l'étape f) de séparation, permettant l'obtention d'un effluent (16),
- h) une étape h) de séparation de l'effluent (16) issu de l'étape g) de va-

pocraquage permettant l'obtention d'au moins une fraction (17) comprenant d'hydrogène, d'une fraction (18) comprenant d'éthylène, d'une fraction (19) comprenant du propylène et d'une fraction (20) comprenant de l'huile de pyrolyse.

- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape a) de désasphaltage est réalisée dans des conditions spécifiques permettant d'obtenir d'une part une fraction DAO 3 de qualité, de préférence à faible teneur en asphaltènes, et d'autre part une fraction 4 comprenant de l'asphalte ayant un point de ramollissement inférieur à 120°C.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant 2 utilisé à l'étape a) 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 5.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape c) de séparation comprend une distillation sous vide permettant l'obtention d'une fraction distillat sous vide et d'une fraction résidu sous vide.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'étape c) de séparation comprend en amont de la distillation sous vide une distillation atmosphérique permettant l'obtention d'au moins une fraction distillat atmosphérique 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 et au moins une fraction résidu sous vide.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant polaire mis en œuvre à l'étape d) d'extraction des aromatiques est choisi parmi le furfural, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le sulfolane, le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le phénol, ou un mélange de ces solvants.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes, dans lequel l'étape e) d'hydrocraquage est mise en œuvre à une température comprise entre 340 et 480°C et à une pression absolue comprise entre 5 et 25 MPa.
- [Revendication 8] 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 180°C supérieur à 50% en poids de la charge en entrée de l'étape e) d'hydrocraquage.

- [Revendication 9] 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 liquide (14) 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.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, dans lequel la fraction liquide (14) et la fraction comprenant du distillat sous vide sont envoyées vers l'étape g) de vapocraquage.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes, dans lequel une partie d'une fraction 8 comprenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 180°C issue de l'étape c) de séparation est introduite à l'étape g) de vapocraquage.
- [Revendication 12] 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, à une pression comprise entre 0,05 et 0,3 MPa durant un temps de séjour inférieur ou égal à 1,0 seconde.
- [Revendication 13] 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 sont recyclées vers l'étape g) de vapocraquage.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes, dans lequel la fraction huile de pyrolyse (20) 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 b) d'hydroconversion et/ou de l'étape a) de désasphaltage.

[Fig. 1]

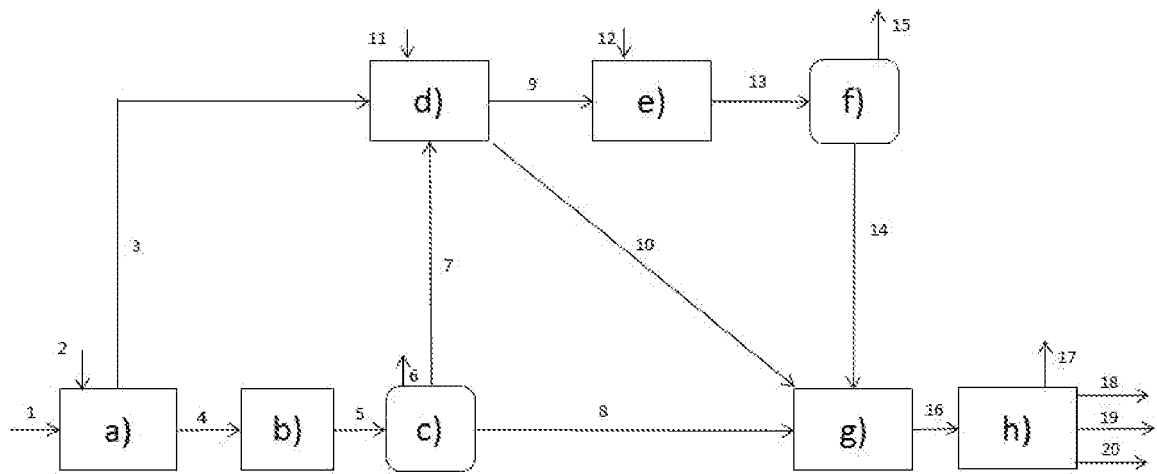


Figure 1

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 873104
FR 1911094

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 2 958 656 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 14 octobre 2011 (2011-10-14) * page 9, ligne 15 - ligne 30; revendications 1,11; figure 2 * * page 12, ligne 11 - ligne 29 * * page 14, ligne 28 - ligne 31 * * page 15, ligne 13 - ligne 27 * -----	1-14	C10G67/04 C01B3/24 C07C4/06 C07C11/04 C07C11/06
Y	EP 3 260 520 A1 (AXENS [FR]) 27 décembre 2017 (2017-12-27) * alinéa [0063] - alinéas [0072], [0086] - [0094]; revendications 1,13,14; figure 2 * -----	1-14	
Y	WO 2015/000846 A1 (SAUDI BASIC IND CORP [SA]; SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV [NL] ET AL.) 8 janvier 2015 (2015-01-08) * page 11, ligne 12 - ligne 22; revendications 1,6; figure 1 * * page 22, ligne 29 - ligne 33 * * page 20, ligne 17 - ligne 30 * * page 8, ligne 18 - ligne 19 * * page 15, ligne 15 - ligne 21 * * page 19, ligne 27 - page 20, ligne 3 * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 mai 2020		Deurinck, Patricia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1911094 FA 873104**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **15-05-2020**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2958656	A1	14-10-2011	CA 2793653 A1	20-10-2011
			CN 102821852 A	12-12-2012
			FR 2958656 A1	14-10-2011
			RU 2012148119 A	20-05-2014
			US 2013081976 A1	04-04-2013
			WO 2011128517 A2	20-10-2011

EP 3260520	A1	27-12-2017	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

WO 2015000846	A1	08-01-2015	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			
