

(19)



(11)

EP 3 026 097 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
01.06.2016 Bulletin 2016/22

(51) Int Cl.:
C10G 49/00 (2006.01) C10G 65/12 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **15306619.6**

(22) Date de dépôt: **13.10.2015**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
 Etats d'extension désignés:
BA ME
 Etats de validation désignés:
MA

(71) Demandeur: **IFP Énergies nouvelles**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
 • **WEISS, Wilfried**
38540 VALENCIN (FR)
 • **MERDRIGNAC, Isabelle**
69970 CHAPONNAY (FR)

(30) Priorité: **04.11.2014 FR 1460629**

(54) **PROCEDE DE PRODUCTION DE COMBUSTIBLES DE TYPE FUEL LOURD A PARTIR D'UNE CHARGE HYDROCARBONEE LOURDE UTILISANT UNE SEPARATION ENTRE L'ETAPE D'HYDROTRAITEMENT ET L'ETAPE D'HYDROCRAQUAGE**

(57) La présente invention décrit un procédé de production de combustible de type fioul lourd, ce combustible pouvant éventuellement devenir un combustible marin, à partir d'une charge hydrocarbonée lourde ayant une teneur en soufre d'au moins 0,5% en poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 350°C et une température finale d'ébullition d'au moins 450°C, procédé utilisant une étape d'hydrotraitement en lit fixe, une séparation intermédiaire et une étape d'hydrocraquage comportant au moins un réacteur de type hybride.

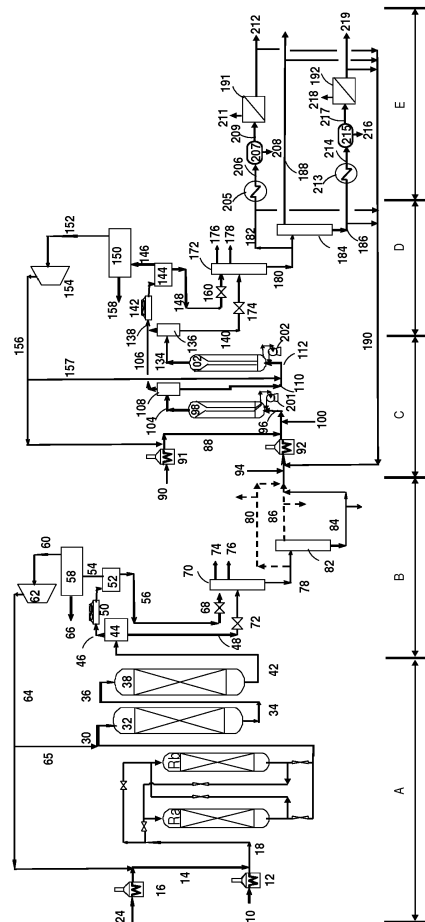


FIGURE 1

EP 3 026 097 A1

DescriptionDOMAINE DE L'INVENTION

5 **[0001]** La présente invention concerne le raffinage et la conversion de fractions lourdes d'hydrocarbures contenant, entre autres, des impuretés soufrées. Elle concerne plus particulièrement un procédé de traitement de charges lourdes pétrolières pour la production de fiouls et de bases de fiouls, notamment de fiouls de soute et de bases de fiouls de soute, à basse teneur en soufre et à basse teneur en sédiments.

10 EXAMEN DE L'ART ANTERIEUR

[0002] La présente invention a pour objectif de produire des fiouls et des bases de fiouls, notamment des fiouls de soute et des bases de fiouls de soute, respectant les recommandations de la convention MARPOL en termes de teneur en soufre équivalente, et de préférence respectant également les recommandations sur la teneur en sédiments après vieillissement, tel que décrit pour les combustibles marins dans la norme ISO8217.

15 **[0003]** Les fiouls utilisés dans le transport maritime comprennent généralement des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des résidus atmosphériques et des résidus sous vide issus de distillation directe ou issu de procédé de raffinage, notamment des procédés d'hydrotraitement et de conversion, ces coupes pouvant être utilisées seules ou en mélange. Un autre objectif de la présente invention est de produire conjointement, au moyen du même procédé, des distillats atmosphériques (naphta, kérosène, diesel), des distillats sous vide et/ou des gaz légers (en C1 à C4). Les bases de type naphta et diesel peuvent être valorisées en raffinerie pour la production de carburants pour l'automobile et l'aviation, tels que par exemple des supercarburants, des carburants Jet et des gazoles.

[0004] Parmi les documents de l'art antérieur pertinents on peut citer :

- 25 - US7815870 qui décrit un procédé d'hydrocraquage avec au moins un lit bouillonnant opérant avec un catalyseur supporté et un cata dispersé (mode hybride). Dans ce document il peut y avoir en complément un ou des réacteurs de type lit fixe ou "slurry" en amont ou en aval, mais dans tous les cas, le lit bouillonnant opère en mode hybride. Mais le document cité ne décrit pas les conditions d'un enchaînement avec une étape d'hydrotraitement préalable permettant les performances en hydrodésulfuration et en conversion telles que présentées dans la présente demande. Le document cité ne décrit pas non plus le post traitement permettant la réduction de la teneur en sédiments de manière à satisfaire les exigences de qualité des fiouls de soute.
- 30 - US5358629 / US5622616 / US5868923 qui décrivent l'injection de cata dispersé dans un lit bouillonnant. Les procédés décrits dans ces textes ne décrivent pas d'hydrotraitement en amont.

35 **[0005]** Aucun de ces documents ne décrit donc la production d'un fioul ou de bases de fioul à très basse teneur en soufre répondant aux nouvelles recommandations de l'Organisation Maritime Internationale, et à basse teneur en sédiments comme nécessité par la nouvelle version de la norme ISO 8217:2012.

[0006] La présente invention permet d'améliorer les procédés de conversion décrits dans l'état de la technique pour la production de fiouls et de bases de fiouls à basse teneur en soufre.

40 **[0007]** Elle repose sur l'enchaînement d'étapes suivant:

- 45 - une étape d'hydrotraitement dont l'un au moins des réacteurs fonctionne en lit fixe,
 - une étape de séparation des effluents de l'étape d'hydrotraitement permettant de dégager une coupe lourde,
 - une étape d'hydrocraquage de ladite coupe lourde faisant appel à des réacteurs dont l'un au moins est de type hybride.
 - une étape de séparation de l'effluent de l'étape d'hydrocraquage permettant de dégager une coupe lourde,
 - une étape facultative de traitement des sédiments de ladite coupe lourde.
 - une étape facultative de séparation de l'effluent de l'étape de traitement des sédiments

50 DESCRIPTION SOMMAIRE DES FIGURES**[0008]**

55 La figure 1 représente une vue schématique du procédé selon l'invention, faisant apparaître une zone d'hydrotraitement, une zone de séparation de l'effluent de la zone d'hydrotraitement, une zone d'hydrocraquage et une zone de séparation de l'effluent de la zone d'hydrocraquage et une zone de traitement/séparation des sédiments contenus dans la coupe lourde issue de la zone de séparation de l'effluent d'hydrocraquage.

La figure 2 représente une vue schématique du procédé selon l'invention dans une variante dans laquelle la zone

de séparation de l'effluent de la zone d'hydrotraitement est simplifiée.

Par souci de clarté, les limites de chaque étape ont été représentées de manière symbolique sur les figures 1 et 2 : "A" désigne la zone d'hydrotraitement, "B" désigne la zone de séparation intermédiaire, "C" désigne la zone d'hydrocraquage et "D" désigne la zone de séparation de l'effluent de la zone d'hydrocraquage et « E » désigne la zone de traitement des sédiments.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

[0009] La présente invention peut se définir comme un procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde ayant une teneur en soufre d'au moins 0,5% en poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 350°C, et une température finale d'ébullition d'au moins 450°C, permettant d'obtenir au moins une fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% en poids, procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- a) une étape d'hydrotraitement en lit fixe, dans laquelle la charge hydrocarbonée et de l'hydrogène sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrotraitement,
- b) une étape de séparation de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a) d'hydrotraitement en au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde,
- c) une étape d'hydrocraquage d'au moins une partie de la fraction lourde de l'effluent issu de l'étape (b), prise seule ou en mélange avec d'autres coupes résiduelles ou fluxantes, dans au moins un réacteur fonctionnant en mode hybride, c'est-à-dire fonctionnant en lit bouillonnant avec un catalyseur supporté associé à un catalyseur "dispersé" constitué de particules de catalyseur très fines constituant une suspension avec la phase liquide hydrocarbonée à traiter,
- d) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape (c) pour obtenir au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde, ladite fraction lourde constituant la fraction hydrocarbonée liquide annoncée dans le préambule,
- e) une étape de traitement de la fraction lourde issue de l'étape d) permettant de réduire la teneur en sédiments de ladite fraction lourde,
- f) une étape de séparation finale de l'effluent issu de l'étape de traitement e) pour obtenir ladite fraction hydrocarbonée liquide à teneur réduite en sédiments.

[0010] Un lit bouillonnant peut se définir comme un lit fluidisé gaz liquide solide dans lequel les particules de catalyseur ont une taille comprise entre 0,5 et 1,5 mm, préférentiellement comprise entre 0,8 mm et 1,2 mm, et de manière encore préférée comprise entre 0,9 mm et 1,1 mm.

[0011] Un lit de type hybride correspond à un lit bouillonnant dans lequel on a pratiqué une injection supplémentaire d'un catalyseur dispersé.

[0012] Un catalyseur dispersé est un catalyseur sous forme de particules très fines, c'est à dire généralement une taille comprise entre 1 nanomètre (soit 10^{-9} m) et 150 micromètres, de manière préférée entre 0,1 et 100 micromètres, et de manière encore plus préférée, entre 10 et 80 microns.

[0013] Un lit hybride comporte donc deux populations de catalyseur, une population de catalyseur de type lit bouillonnant à laquelle s'ajoute une population de catalyseur de type dispersé.

[0014] La technologie HCAT® commercialisée par la société HTI est un exemple de mise en oeuvre de catalyseur dispersé injecté dans un réacteur en lit bouillonnant.

[0015] Le procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde selon la présente invention peut se décliner selon plusieurs variantes.

[0016] Dans une première variante, l'étape c) d'hydrocraquage comporte un premier réacteur de type lit bouillonnant suivi d'un second réacteur de type lit "hybride", (c'est à dire de type lit bouillonnant avec injection de catalyseur de type "dispersé").

[0017] Dans une seconde variante, l'étape c) d'hydrocraquage comporte un premier réacteur de type lit hybride suivi d'un second réacteur de type hybride.

[0018] Dans une troisième variante, l'étape c) d'hydrocraquage comporte un seul réacteur de type lit hybride.

[0019] Le procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde selon la présente invention comporte une étape a) d'hydrotraitement en lit fixe opérée dans les conditions suivantes:

- une température comprise entre 300°C et 500°C, de préférence entre 350°C et 420°C, une pression absolue comprise entre 2 MPa et 35 MPa, de préférence entre 11 MPa et 20 MPa,
- une vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée, couramment appelée VVH, qui se définit comme étant le débit volumétrique de la charge pris aux conditions du procédé divisé par le volume total du réacteur, comprise dans une gamme allant de 0,1 h⁻¹ à 5 h⁻¹, préférentiellement de 0,1 h⁻¹ à 2 h⁻¹, et plus préférentiellement de 0,1 h⁻¹ à 0,45 h⁻¹,
- une quantité d'hydrogène mélangée à la charge comprise entre 100 et 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre

EP 3 026 097 A1

cube (m³) de charge liquide, préférentiellement entre 200 Nm³/m³ et 2000 Nm³/m³, et plus préférentiellement entre 300 Nm³/m³ et 1500 Nm³/m³.

5 **[0020]** Le procédé selon la présente invention utilise aussi une étape c) d'hydrocraquage traitant au moins une fraction lourde issue de la séparation de l'effluent de l'étape d'hydrotraitement. Cette étape d'hydrocraquage comporte au moins un réacteur de type hybride, ce réacteur fonctionnant généralement aux conditions suivantes:

- une pression partielle d'hydrogène variant de 2 à 35 MPa, et préférentiellement de 10 à 25 MPa,
- 10 - une température comprise entre 330°C et 550°C, de préférence de 350°C à 500°C, encore plus préférentiellement entre 370°C et 480°C,
- une vitesse spatiale horaire (VVH réacteur, soit ratio entre le débit volumique de charge et le volume de réacteur) comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹, de préférence de 0,1 h à 5 h⁻¹ et de manière plus préférée entre 0,1 et 2 h⁻¹,
- une vitesse spatiale horaire "catalyseurs lit bouillonnant" pour les réacteurs lit bouillonnant ou hybride comprise 15 entre 0,1 et 5 h⁻¹, de préférence de 0,1 h à 3 h⁻¹ et de manière plus préférée entre 0,1 et 1 h⁻¹, la VVH « catalyseur lit bouillonnant étant définie comme le ratio entre le débit volumique de charge en m³/h et le volume en m³ de catalyseur lit bouillonnant au repos, c'est à dire lorsque le taux d'expansion du lit bouillonnant est nul,
- une teneur en composés métalliques dans les catalyseurs utilisés en lit hybride comprise entre 0 et 10% pds, de préférence entre 0 et 1% pds, ladite teneur étant exprimée en pourcentage poids d'éléments métalliques du groupe VIII et/ou du groupe VIB,
- 20 - un rapport hydrogène/charge compris entre 50 et 5000 Nm³/m³, préférentiellement compris entre 100 et 1500 Nm³/m³ avec une gamme encore préférée entre 500 et 1300 Nm³/m³.

25 **[0021]** Dans une variante du procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde selon l'invention, ladite fraction hydrocarbonée liquide issue de l'étape de séparation d) subit en outre une étape e) de traitement permettant de traiter et séparer des sédiments et résidus de catalyseurs, au moyen d'une maturation convertissant les sédiments potentiels en sédiments existants puis d'une séparation physique permettant l'élimination de l'ensemble des sédiments existants.

30 **[0022]** Dans une autre variante du procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde selon la présente invention, ladite fraction hydrocarbonée liquide subit en outre une étape de récupération du catalyseur "dispersé" en complément de l'étape e) de traitement permettant de traiter et séparer des sédiments et résidus de catalyseurs.

35 **[0023]** L'étape d) de séparation de l'effluent issu de l'étape d'hydrocraquage peut être réalisée soit de manière sommaire, permettant l'obtention d'une ou deux fractions liquides, soit de manière plus complète permettant alors l'obtention d'au moins trois fractions liquides.

40 **[0024]** La séparation d) réalisée de manière plus complète permet ainsi d'obtenir des coupes distillats atmosphériques et/ou sous vide bien séparées (naphta, kérosène, gazole, gazole sous vide par exemple) du résidu atmosphérique et/ou sous vide.

45 **[0025]** La manière dont cette étape de séparation est réalisée conditionne la suite des étapes facultatives e) et f).

[0026] L'étape de traitement e) permet de convertir par maturation les sédiments potentiels contenus dans la fraction lourde issue de la séparation amont d), en sédiments existants, puis de les séparer de la fraction liquide. Cette étape de traitement comporte donc une séparation physique des sédiments formés. Pour ne pas introduire de confusion par rapport aux séparations amont d) et aval f), nous n'avons pas donné un nom spécifique à cette séparation qui fait donc partie intégrante de l'étape e) de traitement.

[0027] L'étape de séparation facultative finale f) est nécessaire dans le cas où la séparation amont d) a été réalisée de manière sommaire. L'étape de séparation finale f) permet alors de séparer la fraction hydrocarbonée lourde à teneur en sédiments réduite qui peut constituer alors un combustible marin au sens de la norme ISO8217.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

50 **[0028]** Dans toute la description, l'expression qui suit l'expression « compris(e) entre ... et ... » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

[0029] Le procédé selon l'invention comprend donc :

- une étape (a) d'hydrotraitement en lit fixe, puis
- une étape (b) de séparation de l'effluent hydrotraité en au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde,
- 55 - une étape (c) d'hydrocraquage d'au moins une partie de la fraction lourde issue de l'étape (b), prise seule ou en mélange avec d'autres coupes résiduelles ou fluxantes, dans au moins un réacteur fonctionnant en mode hybride, c'est-à-dire fonctionnant en lit bouillonnant avec un catalyseur supporté associé à un catalyseur "dispersé" constitué de particules de catalyseur très fines constituant une suspension avec la phase liquide hydrocarbonée à traiter,
- une étape (d) de séparation de l'effluent de la zone d'hydrocraquage c) permettant d'obtenir au moins une fraction

légère et au moins une fraction lourde,

- e) une étape facultative de traitement des sédiments permettant de réduire la teneur en sédiments de la fraction lourde et d'obtenir ladite fraction hydrocarbonée liquide à teneur réduite en sédiments (inférieure à 0,1 % poids).
 f) une étape facultative de séparation finale de l'effluent issu de l'étape de traitement e) pour obtenir des distillats et ladite fraction hydrocarbonée liquide à teneur réduite en sédiments.

[0030] Le cadre de la présente invention est défini par le fait que l'un des réacteurs de la zone d'hydrocraquage est de type "hybride", les autres réacteurs de la zone d'hydrocraquage pouvant être d'un type bouillonnant, ou "hybride". Pour simplifier dans la suite du texte on parlera de zone d'hydrocraquage en mode ou lit « hybride ».

[0031] L'objectif de l'étape a) d'hydrotraitement en lit fixe est à la fois de raffiner, c'est-à-dire de réduire sensiblement la teneur en métaux, soufre et autres impuretés, et d'améliorer le rapport hydrogène sur carbone (H/C) de la charge hydrocarbonée tout en transformant ladite charge hydrocarbonée au moins partiellement en coupes plus légères.

[0032] L'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a) d'hydrotraitement en lit fixe est ensuite soumis à une étape de séparation b) permettant d'obtenir différentes fractions. Cette séparation permet d'enlever de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a) d'hydrotraitement les fractions les plus légères qui ne nécessitent pas de traitement supplémentaire, ou un traitement modéré, et de récupérer une fraction lourde qui est envoyée à l'étape (c) d'hydrocraquage en lit hybride qui permet de convertir partiellement la dite fraction lourde afin de produire un effluent qui pourra être utilisé totalement ou en partie comme fioul ou comme base de fioul, notamment comme fioul de soute ou comme base de soute.

[0033] Un des intérêts de l'enchaînement d'un hydrotraitement en lit fixe, puis d'une hydrocraquage en lit « hybride » réside dans le fait que la charge du réacteur d'hydrocraquage en lit hybride est déjà au moins partiellement hydrotraitée.

[0034] De cette façon, il est possible d'obtenir à conversion équivalente des effluents hydrocarbonés de meilleure qualité, en particulier avec des teneurs en soufre plus faibles.

[0035] De plus, la consommation en catalyseurs, supporté et dispersé, dans l'étape d'hydrocraquage en lit hybride est fortement réduite par rapport à un procédé sans hydrotraitement en lit fixe préalable.

[0036] L'étape b) de séparation intermédiaire entre l'étape a) d'hydrotraitement et l'étape c) d'hydrocraquage permet avantageusement de minimiser la fraction à traiter dans ladite étape c) d'hydrocraquage. De cette façon, la capacité de la section réactionnelle d'hydrocraquage en lit hybride peut être moins importante. De même, on évite le sur-craquage des fractions légères et donc une perte de rendement en fractions de type carburants.

[0037] L'étape b) de séparation permet aussi d'éliminer une partie de l'hydrogène introduit en amont de l'étape a) d'hydrotraitement, ce qui permet de travailler avec des taux de couvertures d'hydrogène différents dans l'étape a) d'hydrotraitement et l'étape c) d'hydrocraquage. L'élimination, lors de l'étape b) de séparation, de fraction légères, et notamment d'une grande partie de l'hydrogène sulfuré formé lors de l'étape a) d'hydrotraitement, permet de travailler à une pression partielle d'hydrogène plus élevée (pour une même pression totale) lors de l'étape d'hydrocraquage, conduisant ainsi à des produits de meilleure qualité.

La charge hydrocarbonée

[0038] La charge hydrocarbonée traitée dans le procédé selon l'invention peut être qualifiée de charge lourde. Elle a une température initiale d'ébullition d'au moins 350°C et une température finale d'ébullition d'au moins 450°C. De préférence, sa température initiale d'ébullition est d'au moins 375°C, et sa température finale d'ébullition est d'au moins 460°C, préférentiellement d'au moins 500°C, et encore plus préférentiellement d'au moins 600°C. La charge hydrocarbonée peut être choisie parmi les résidus atmosphériques (RA) issus d'une distillation atmosphérique, les résidus sous vide (RSV) issus d'une distillation sous vide, les huiles désasphaltées, des résines de désasphaltage, les asphaltes ou brais de désasphaltage, les résidus issus des procédés de conversion tel que le cokage, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, 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.

[0039] Dans la présente invention, les charges que l'on traite sont de préférence des résidus atmosphériques (RA) ou des résidus sous vide (RSV), ou des résidus de procédés de conversion, ou encore des mélanges quelconques de ces différents types de résidus.

[0040] En outre, la charge hydrocarbonée traitée dans le procédé selon l'invention est soufrée.

[0041] Sa teneur en soufre est d'au moins 0,5% en poids, préférentiellement d'au moins 1% en poids, encore plus préférentiellement d'au moins 2% en poids.

[0042] En outre, la charge hydrocarbonée traitée dans le procédé selon l'invention peut contenir des asphaltènes. Sa teneur en asphaltènes peut être d'au moins 1% en poids, de manière préférée d'au moins 2% en poids.

[0043] Ces charges peuvent être utilisées telles quelles ou diluées par une co-charge. 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), une huile de coupe légère (LCO ou

« light cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une huile de coupe lourde (HCO ou « heavy cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une huile décantée, un résidu de FCC, une fraction gazole, notamment une fraction obtenue par distillation atmosphérique ou sous vide, comme par exemple le gazole sous vide, ou encore pouvant venir d'un autre procédé de raffinage.

[0044] La co-charge peut aussi être constituée d'une ou plusieurs coupes issues du procédé de liquéfaction du charbon ou de la biomasse, des extraits aromatiques, ou toutes autres coupes hydrocarbonées ou encore des charges non pétrolières comme de l'huile de pyrolyse.

[0045] La charge hydrocarbonée lourde selon l'invention peut représenter au moins 50%, préférentiellement 70%, plus préférentiellement au moins 80%, et encore plus préférentiellement au moins 90% en poids de la charge hydrocarbonée totale traitée par le procédé selon l'invention.

Étape (a) d'hydrotraitement

[0046] La charge hydrocarbonée lourde est soumise selon le procédé de la présente invention à une étape (a) d'hydrotraitement en lit fixe dans laquelle la charge et de l'hydrogène sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrotraitement.

[0047] 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 contenues dans la charge hydrocarbonée tout en augmentant le rapport hydrogène sur carbone de la charge.

[0048] L'hydrotraitement s'accompagne de la formation de coupes plus légères que la charge de départ. 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'hydrodésasphaltage et de la réduction du carbone Conradson.

[0049] Selon une variante préférée, 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.

[0050] Selon un mode préférée, la zone d'hydrotraitement en lit fixe peut comporter des réacteurs permutables, par exemple des réacteurs de gardes permutables qui permettent, selon une séquence incluant des étapes d'opération, d'arrêt, de déchargement et de remplacement du catalyseur, une durée de cycle plus importante, notamment pour les charges à fortes teneurs en métaux.

[0051] Au cours de ladite première étape (a1) d'hydrodémétallation, la charge et 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-F™, est par exemple décrit dans le brevet US 5,417,846.

[0052] Entre l'étape d'hydrodémétallation et l'étape d'hydrodésulfuration, l'homme du métier définit parfois une zone de transition. Que ce soit lors de l'étape d'hydrodémétallation, lors de l'étape de transition, ou lors de l'étape d'hydrodésulfuration, tous les types de réaction d'hydrotraitement se produisent. Cependant, ces appellations proviennent notamment du fait que la majorité des métaux est éliminée lors de l'étape d'hydrodémétallation, tandis que lors de l'étape d'hydrodésulfuration, la majorité des réactions ayant lieu sont de type hydrodésulfuration.

[0053] L'étape (a) d'hydrotraitement selon l'invention peut avantageusement être mise en oeuvre à une température comprise entre 300°C et 500°C, de préférence entre 350°C et 420°C, et sous une pression absolue comprise entre 2 MPa et 35 MPa, de préférence entre 11 MPa et 20 MPa.

[0054] Le plus souvent, la vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée, couramment appelée VVH, qui se définit comme étant le débit volumétrique de la charge pris aux conditions du procédé divisé par le volume total du réacteur, peut être comprise dans une gamme allant de 0,1 h⁻¹ à 5 h⁻¹, préférentiellement de 0,1 h⁻¹ à 2 h⁻¹, et plus préférentiellement de 0,1 h⁻¹ à 0,45 h⁻¹.

[0055] 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 Nm³/m³ et 2000 Nm³/m³, et plus préférentiellement entre 300 Nm³/m³ et 1500 Nm³/m³. L'étape (a) d'hydrotraitement peut être effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs à courant descendant de liquide.

[0056] Les catalyseurs d'hydrotraitement utilisés sont généralement des catalyseurs granulaires comprenant, sur un support, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydrodéshydrogénante. 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.

[0057] 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.

[0058] 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. 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.

[0059] Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'HDM sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 et US 5089463. On utilise de préférence des catalyseurs d'HDM dans les réacteurs permutables.

[0060] Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'HDS sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 6589908, US 4818743 ou US 6332976.

[0061] On peut également utiliser un catalyseur mixte, actif en HDM et en HDS, à la fois pour la section HDM et pour la section HDS 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.

Étape (b) de séparation intermédiaire

[0062] L'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a) d'hydrotraitement en lit fixe subit au moins une étape de séparation, éventuellement complétée par d'autres étapes de séparation supplémentaires, permettant de séparer au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde. Par « fraction légère », on entend une fraction dans laquelle au moins 90% des composés ont un point d'ébullition inférieur à 350°C.

[0063] Par « fraction lourde », on entend une fraction dans laquelle au moins 90% des composés ont un point d'ébullition supérieur ou égal à 350°C. De préférence, la fraction légère obtenue lors de l'étape (b) de séparation comprend une phase gazeuse et au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel. La fraction lourde comprend de préférence une fraction distillat sous vide et une fraction résidu sous vide et/ou une fraction résidu atmosphérique.

[0064] L'étape (b) de séparation peut être mise en oeuvre par toute méthode connue de l'homme du métier. Cette méthode peut être choisie parmi une séparation haute ou basse pression, une distillation haute ou basse pression, un stripage haute ou basse pression, une extraction liquide/liquide, et les combinaisons de ces différentes méthodes pouvant opérer à différentes pressions et températures.

[0065] Selon un premier mode de réalisation de la présente invention, l'effluent issu de l'étape (a) d'hydrotraitement subit une étape (b) de séparation avec décompression. Selon ce mode de réalisation, la séparation est de préférence effectuée dans une section de fractionnement qui peut d'abord comprendre un séparateur haute pression haute température (HPHT), et éventuellement un séparateur haute pression basse température (HPBT), suivi ensuite éventuellement d'une section de distillation atmosphérique et/ou d'une section de distillation sous vide.

[0066] De préférence, ladite fraction lourde peut être fractionnée par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique, contenant de préférence au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel, et une fraction résidu atmosphérique. Au moins une partie de la fraction résidu atmosphérique peut également être fractionnée par distillation sous vide en une fraction distillat sous vide, contenant de préférence du gazole sous vide, et une fraction résidu sous vide.

[0067] Au moins une partie de la fraction résidu sous vide et/ou de la fraction résidu atmosphérique est avantageusement envoyée dans l'étape d'hydrocraquage (c). Une partie du gazole sous vide, du résidu atmosphérique et/ou sous vide peut également être recyclée dans l'étape (a) d'hydrotraitement ou bien être soutirée et envoyée vers les bacs de produits ou vers une autre unité de raffinage (craquage catalytique ou hydrocraquage de gazole sous vide sous vide par exemple).

[0068] Selon un deuxième mode de réalisation, une partie de l'effluent issu de l'étape (a) d'hydrotraitement subit une étape (b) de séparation sans décompression d'au moins une fraction lourde. Selon ce mode de réalisation, l'effluent de l'étape (a) d'hydrotraitement est envoyé dans une section de séparation, généralement dans un séparateur HPHT, ayant un point de coupe entre 200°C et 400°C permettant d'obtenir au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde. De manière générale, la séparation n'est de préférence pas faite selon un point de coupe précis, elle s'apparente plutôt à une séparation de type flash.

[0069] La fraction lourde peut ensuite être directement envoyée, en mélange avec un gaz riche en hydrogène, dans l'étape (c) d'hydrocraquage.

[0070] La fraction légère peut subir d'autres étapes de séparation. Avantageusement, elle peut être soumise à une distillation atmosphérique permettant d'obtenir une fraction gazeuse, au moins une fraction légère d'hydrocarbures liquides de type naphta, kérosène et/ou diesel et une fraction distillat sous vide, la dernière pouvant être au moins en partie envoyée au moins en partie dans l'étape (c) d'hydrocraquage. Une autre partie du distillat sous vide peut être utilisée comme fluxant d'un fioul. Une autre partie du distillat sous vide peut être valorisée en étant soumise à une étape

d'hydrocraquage et/ou de craquage catalytique en lit fluidisé.

[0071] De manière encore plus avantageuse, la fraction légère issue du séparateur HPHT peut être refroidie, puis introduite dans un séparateur haute pression basse température (HPBT) dans lequel est séparée une fraction gaz contenant de l'hydrogène et une fraction liquide contenant des distillats. Cette fraction liquide contenant des distillats peut être envoyée à l'étape d'hydrocraquage c), via une pompe, en mélange avec la fraction liquide issue du séparateur HPHT.

[0072] De manière alternative, cette fraction liquide contenant des distillats peut être envoyée vers l'étape de séparation finale d) qui traite également l'effluent issu de l'étape d'hydrocraquage c). La séparation sans décompression permet une meilleure intégration thermique, et se traduit par une économie d'énergie et d'équipement. En outre, ce mode de réalisation présente des avantages technico-économiques étant donné qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter la pression des flux après séparation avant l'étape d'hydrocraquage ultérieure.

[0073] Le fractionnement intermédiaire sans décompression étant plus simple que le fractionnement avec décompression, le coût d'investissements est donc avantageusement réduit.

[0074] Les fractions gazeuses issues de l'étape de séparation subissent de préférence un traitement de purification pour récupérer l'hydrogène et le recycler vers les réacteurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage. La présence de l'étape de séparation intermédiaire, entre l'étape (a) d'hydrotraitement et l'étape (c) d'hydrocraquage, permet de façon avantageuse de disposer de deux circuits d'hydrogène indépendants, l'un relié à l'hydrotraitement, l'autre à l'hydrocraquage, et qui, selon le besoin, peuvent être reliés l'un à l'autre.

[0075] L'appoint d'hydrogène peut se faire au niveau de la section d'hydrotraitement, ou au niveau de la section d'hydrocraquage, ou au niveau des deux.

[0076] L'hydrogène de recyclage peut alimenter la section d'hydrotraitement ou la section d'hydrocraquage ou les deux. Un compresseur peut éventuellement être en commun aux deux circuits d'hydrogène. Le fait de pouvoir relier les deux circuits d'hydrogène permet d'optimiser la gestion d'hydrogène et de limiter les investissements en terme de compresseurs et/ou unités de purification des effluents gazeux.

[0077] Les différents modes de réalisation de la gestion d'hydrogène utilisable dans la présente invention sont décrits dans la demande de brevet FR 2957607.

[0078] La fraction légère obtenue à l'issue de l'étape (b) de séparation, qui comprend des hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel ou autres, notamment GPL et gazole sous vide, peut être valorisée selon les méthodes sont bien connues de l'homme du métier.

[0079] Les produits obtenus peuvent être intégrés à des formulations carburants (aussi appelé «pools» carburants selon la terminologie anglo-saxonne), ou bien subir des étapes de raffinage supplémentaires. Le(s) fraction(s) naphta, kérosène, gazole et le gazole sous vide peuvent être soumises à un ou plusieurs traitements, par exemple hydrotraitement, hydrocraquage, alkylation, isomérisation, reformage catalytique, craquage catalytique ou thermique, pour les amener de façon séparée ou en mélange, aux spécifications requises qui peuvent porter sur la teneur en soufre, sur le point de fumée, sur l'indice d'octane, de cétane, et autres.

Étape c) d'hydrocraquage

[0080] Au moins une fraction lourde issue de l'étape b) de séparation est mélangée avec un gaz riche en hydrogène. Ce mélange alimente la section d'hydrocraquage en lit hybride. La section d'hydrocraquage en lit hybride peut être déclinée en trois variantes:

- zone d'hydrocraquage comprenant un réacteur en lit bouillonnant suivi d'un réacteur en lit hybride,
- zone d'hydrocraquage comprenant un réacteur en lit hybride suivi d'un réacteur en lit hybride,
- zone d'hydrocraquage comprenant un seul réacteur en lit hybride.

[0081] Dans les variantes comprenant deux réacteurs, entre deux réacteurs d'hydrocraquage, au moins un séparateur inter-étage permettant de séparer une fraction gaz et une fraction liquide, peut être installé de manière à envoyer vers le deuxième réacteur uniquement la fraction liquide issue du séparateur inter-étage.

[0082] Le catalyseur "dispersé" qui intervient dans le réacteur en lit hybride est un catalyseur sulfure contenant de préférence au moins un élément choisi dans le groupe forme par Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru. Ces catalyseurs sont généralement monométalliques ou bimétalliques (en combinant par exemple un élément du groupe VIII B non-noble (Co, Ni, Fe) et un élément du groupe VI B (Mo, W). Les catalyseurs utilisés peuvent être des poudres de solides hétérogènes (tels que des minerais naturels, du sulfate de fer, etc...), des catalyseurs dispersés issus de précurseurs solubles dans l'eau tels que l'acide phosphomolybdique, le molybdate d'ammonium, ou un mélange d'oxyde Mo ou Ni avec de l'ammoniaque aqueux.

[0083] De préférence, les catalyseurs utilisés sont issus de précurseurs solubles dans une phase organique (catalyseurs solubles dans l'huile).

[0084] Les précurseurs sont des composés organométalliques tels que les naphtéates de Mo, de Co, de Fe, ou de Ni, ou les octoates de Mo, ou des composés multi-carbonyl de ces métaux, par exemple 2-ethyl hexanoates de Mo ou Ni, acétylacétonates de Mo ou Ni, sels d'acides gras C7-C12 de Mo ou W, etc. Ils peuvent être utilisés en présence d'un agent tensio-actif pour améliorer la dispersion des métaux, lorsque le catalyseur est bimétallique. Les catalyseurs se trouvent sous forme de particules dispersées, colloïdales ou non selon la nature du catalyseur. De tels précurseurs et catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention sont largement décrits dans la littérature.

[0085] En général, les catalyseurs sont préparés avant d'être injectés dans la charge. Le procédé de préparation est adapté en fonction de l'état dans lequel se trouve le précurseur et de sa nature. Dans tous les cas, le précurseur est sulfuré (ex-situ ou in-situ) pour former le catalyseur dispersé dans la charge.

[0086] Pour le cas préféré des catalyseurs dits solubles dans l'huile, dans un procédé typique, le précurseur est mélangé à une charge carbonée (qui peut être une partie de la charge à traiter, une charge externe, une fraction recyclée...), le mélange est ensuite sulfuré par addition d'un composé soufré (hydrogène sulfuré préféré ou éventuellement un sulfure organique tel que le DMDS en présence d'hydrogène) et chauffé. Les préparations de ces catalyseurs sont décrites dans la littérature. Les particules de catalyseurs "dispersés" telles que définies ci-dessus (poudres de composés minéraux métalliques ou issus de précurseurs solubles dans l'eau ou dans l'huile) ont généralement une taille comprise entre 1 nanomètre et 150 micromètres, de manière préférée entre 0,1 et 100 micromètres, et de manière encore plus préférée entre 10 et 80 microns. La teneur en composés catalytiques (exprimée en pourcentage poids d'éléments métalliques du groupe VIII et/ou du groupe VIB) est comprise entre 0 et 10% pds, de préférence entre 0 et 1% pds.

[0087] Des additifs peuvent être ajoutés lors de la préparation du catalyseur dispersé ou au catalyseur dispersé avant qu'il soit injecté dans le réacteur. Ces additifs sont décrits dans la littérature. Les additifs solides préférés sont des oxydes minéraux tels que l'alumine, la silice, des oxydes mixtes Al/Si, des catalyseurs usagés supportés (par exemple, sur alumine et/ou silice) contenant au moins un élément du groupe VIII (tel que Ni, Co) et/ou au moins un élément du groupe VIB (tel que Mo, W). On citera par exemple les catalyseurs décrits dans la demande US2008/177124. Des solides carbonés à faible teneur d'hydrogène (par exemple 4% d'hydrogène) tels que du coke ou du charbon actif broyé, éventuellement prétraités, peuvent être également utilisés. On peut également utiliser des mélanges de tels additifs. La taille de particules de l'additif est généralement comprise entre 10 et 750 microns, de manière préférée entre 100 et 600 microns. La teneur en éventuel additif solide présent à l'entrée de la zone réactionnelle d'hydrocraquage en lit hybride est comprise entre 0 et 10% pds, préférentiellement entre 1 et 3% pds, et la teneur en composés catalytiques (exprimée en pourcentage poids d'éléments métalliques du groupe VIII et/ou du groupe VIB) est comprise entre 0 et 10% pds, de préférence entre 0 et 1% pds.

[0088] Le ou les réacteurs à lit hybride utilisés dans la zone d'hydrocraquage sont donc constitués par deux populations de catalyseurs, une première population utilisant des catalyseurs supportés sous forme d'extrudés dont le diamètre est avantageusement compris entre 0,8 et 1,2 mm, généralement égal à 0,9 mm ou 1,1 mm et une seconde population de catalyseur de type « dispersé » dont il a été question plus haut.

[0089] La fluidisation des particules de catalyseurs dans le lit bouillonnant est permise par l'utilisation d'une pompe d'ébullition qui permet un recyclage de liquide, généralement à l'intérieur du réacteur. Le débit de liquide recyclé par la pompe d'ébullition est ajusté de telle sorte à ce que les particules de catalyseurs soient fluidisées mais pas transportées, de manière donc à ce que ces particules restent dans le réacteur en lit bouillonnant (à l'exception des fines de catalyseurs qui peuvent être formées par attrition et entraînées avec le liquide puisque ces fines sont de petite taille).

[0090] Pour le réacteur en lit bouillonnant, on peut utiliser un catalyseur granulaire classique d'hydrocraquage, généralement un extrudé, comprenant, sur un support amorphe, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante.

[0091] Ce catalyseur peut être un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII, par exemple du nickel et/ou du cobalt, le plus souvent en association avec au moins un métal du groupe VIB, par exemple du molybdène et/ou du tungstène. On peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0,5% à 10% en poids de nickel et 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 amorphe.

[0092] 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. Ce support peut également renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe constitué par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore.

[0093] Lorsque l'anhydride phosphorique P₂O₅ est présent, sa concentration est habituellement inférieure à 20% en poids et le plus souvent inférieure à 10% en poids. Lorsque le trioxyde de bore B₂O₃ est présent, sa concentration est habituellement inférieure à 10% en poids. L'alumine utilisée est habituellement une alumine γ (gamma) ou η (êta). Ce catalyseur peut être sous forme d'extrudés. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII peut être comprise entre 5% et 40% en poids, de préférence entre 7% et 30% en poids, et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1, de

préférence entre 10 et 2.

[0094] Le catalyseur usagé peut être en partie remplacé par du catalyseur frais, généralement par soutirage en bas du réacteur et introduction en haut du réacteur de catalyseur frais ou neuf à intervalle de temps régulier, c'est-à-dire par exemple par bouffée ou de façon continue ou quasi continue. On peut également introduire le catalyseur par le bas et le soutirer par le haut du réacteur. On peut par exemple introduire du catalyseur frais tous les jours. Le taux de remplacement du catalyseur usé par du catalyseur frais peut être par exemple d'environ 0,05 kilogramme à environ 10 kilogrammes par mètre cube de charge.

[0095] Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de cette étape d'hydrocraquage. Le réacteur d'hydrocraquage comporte habituellement une pompe de recirculation permettant le maintien du catalyseur en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie du liquide soutiré en tête du réacteur et réinjecté en bas du réacteur. Il est également 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 avant sa réinjection dans l'étape c) d'hydrocraquage. Pour un réacteur opérant en lit bouillonnant lors de l'étape c) d'hydrocraquage, sa mise en oeuvre peut s'apparenter à celle du procédé H-OIL® tel que décrit par exemple dans le brevet US 6270654.

[0096] Quelle que soit la configuration de la zone d'hydrocraquage, les conditions opératoires de la zone d'hydrocraquage sont en général les suivantes :

- une pression partielle d'hydrogène variant de 2 à 35 MPa et préférentiellement de 10 à 25 MPa,
- une température comprise entre 330°C et 550°C, de préférence de 350°C à 500°C, encore plus préférentiellement entre 370°C et 480°C,
- une vitesse spatiale horaire "réacteur" (VVH réacteur, soit ratio entre le débit volumique de charge et le volume de réacteur) comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹, de préférence de 0,1 h à 5 h⁻¹ et de manière plus préférée entre 0,1 et 2 h⁻¹,
- une vitesse spatiale horaire "catalyseurs lit bouillonnant" pour les réacteurs lit bouillonnant ou hybride (VVH "catalyseurs lit bouillonnant", soit le ratio entre le débit volumique de charge en Sm³/h et le volume en m³ de catalyseurs lit bouillonnant au repos, lorsque le taux d'expansion du lit bouillonnant est nul) comprise entre 0,1 et 5 h⁻¹, de préférence de 0,1 h à 3 h⁻¹ et de manière plus préférée entre 0,1 et 1 h⁻¹,
- une teneur en composés catalytiques dans les catalyseurs "dispersés" pour les réacteurs en lit hybride (exprimée en pourcentage poids d'éléments métalliques du groupe VIII et/ou du groupe VIB) comprise entre 0 et 10% pds, de préférence entre 0 et 1% pds
- un rapport hydrogène/charge compris entre 50 et 5000 Nm³/m³, le plus souvent d'environ 100 à environ 1500 Nm³/m³, avec une gamme préférée entre 500 et 1300 Nm³/m³.

[0097] Les conditions opératoires de la zone d'hydrocraquage dans au moins un réacteur contenant un catalyseur "dispersé" couplées au fait que la charge a été préalablement hydrotraitée dans l'étape a) d'hydrotraitement, puis séparée dans l'étape b) de séparation, permettent d'obtenir des taux de conversion comprise entre 30 et 100 %, de préférence entre 40 et 80% et des taux d'hydrodésulfuration entre 70 et 100%, de préférence entre 85 et 99%.

[0098] Le taux de conversion mentionné ci-dessus est défini comme étant la quantité de composés ayant un point d'ébullition supérieur à 520°C dans la charge hydrocarbonée initiale, moins la quantité de composés ayant un point d'ébullition supérieur à 520°C dans l'effluent hydrocarboné obtenu à l'issue de l'étape c) d'hydrocraquage, le tout divisé par la quantité de composés ayant un point d'ébullition supérieur à 520°C dans la charge hydrocarbonée initiale. Un taux de conversion élevé est avantageux dans la mesure où ce taux de conversion illustre la production de produits de conversion, principalement de distillats atmosphériques et/ou de distillats sous vide de type naphta, kérosène et diesel, en quantité significative.

[0099] Le taux d'hydrodésulfuration mentionné ci-dessus est défini comme étant la quantité de soufre dans la charge hydrocarbonée initiale, moins la quantité de soufre dans l'effluent hydrocarboné obtenu à l'issue de l'étape c) d'hydrocraquage, le tout divisé par la quantité de soufre dans la charge hydrocarbonée initiale.

Étape d) de séparation de l'effluent d'hydrocraquage

[0100] Le procédé selon l'invention comprend une étape d) de séparation permettant l'obtention d'au moins une fraction gazeuse et au moins une fraction hydrocarbonée liquide. L'effluent obtenu à l'issue de l'étape c) d'hydrocraquage comprend une fraction liquide et une fraction gazeuse contenant les gaz, notamment H₂, H₂S, NH₃, et des hydrocarbures en C₁-C₄. Cette fraction gazeuse peut être séparée de l'effluent hydrocarboné à l'aide des dispositifs de séparations 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 généralement une ou plusieurs colonnes de distillation.

[0101] L'effluent obtenu à l'issue de l'étape c) d'hydrocraquage est avantageusement séparé dans au moins un ballon séparateur en au moins une fraction gazeuse et au moins une fraction liquide. Ces séparateurs peuvent, par exemple,

être des séparateurs haute pression haute température (HPHT) et/ou des séparateurs haute pression basse température (HPBT).

[0102] Après un éventuel refroidissement, cette fraction gazeuse est de préférence traitée dans un moyen de purification d'hydrogène de façon à récupérer l'hydrogène non consommé lors des réactions d'hydrotraitement et d'hydrocraquage.

[0103] Le moyen de purification d'hydrogène peut être 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. L'hydrogène purifié peut alors avantageusement être recyclé dans le procédé selon l'invention, après une éventuelle recompression. L'hydrogène peut être introduit en entrée de l'étape (a) d'hydrotraitement et/ou à différents endroits au cours de l'étape a) d'hydrotraitement et/ou en entrée de l'étape (c) d'hydrocraquage et/ou à différents endroits au cours de l'étape c) d'hydrocraquage.

[0104] L'étape d) de séparation peut comprendre également une étape de stripage à la vapeur ou à l'hydrogène, généralement à la vapeur, afin d'éliminer au moins une fraction gaz riche en hydrogène sulfuré (H₂S).

[0105] L'étape d) de séparation peut comprendre également une distillation atmosphérique et/ou une distillation sous vide. Avantageusement, l'étape de séparation (d) comprend en outre 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 et au moins une fraction résidu atmosphérique.

[0106] La fraction distillat atmosphérique peut contenir des bases carburants (naphta, kérosène et/ou diesel) valorisables commercialement, par exemple en raffinerie pour la production de carburants automobile et d'aviation.

[0107] En outre, l'étape de séparation (d) du procédé selon l'invention peut avantageusement comprendre en outre au moins une distillation sous vide dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation et/ou la fraction résidu atmosphérique obtenue après distillation atmosphérique est (sont) fractionnée(s) par distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide et au moins une fraction résidu sous vide.

[0108] L'étape d) de séparation de l'effluent issu de l'étape d'hydrocraquage peut être réalisée soit de manière sommaire, permettant l'obtention d'une ou deux fractions liquides, soit de manière plus complète et permettant l'obtention d'au moins trois fractions liquides. La séparation d) réalisée de manière plus complète permet ainsi d'obtenir des coupes distillats atmosphériques et/ou sous vide bien séparées (naphtha, kérosène, gazole, gazole sous vide par exemple) du résidu atmosphérique et/ou sous vide. La manière dont cette étape de séparation est réalisée conditionne la suite des étapes facultatives e) et f).

[0109] Selon un premier mode de réalisation correspondant à une séparation plutôt complète, l'étape (d) de séparation comprend un ballon chaud haute pression, un ballon froid haute pression, un ballon chaud basse pression, un ballon froid basse pression, puis sur une fraction liquide issus des ballons séparateur, 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 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. La fraction distillat sous vide contient typiquement des fractions de type gazole sous vide. Au moins une partie de la fraction résidu atmosphérique et/ou de la fraction distillat sous vide, et/ou de la fraction résidu sous vide, peut (peuvent) être recyclée(s) dans l'étape c) d'hydrocraquage ou dans l'étape a) d'hydrotraitement ou être envoyée(s) vers des bacs de produits ou encore être traitée(s) dans une autre unité de raffinage (craquage catalytique ou hydrocraquage de distillat sous vide par exemple).

[0110] Selon un deuxième mode de réalisation correspondant à une séparation sommaire, l'étape (d) de séparation comprend un ballon chaud haute pression, un ballon froid haute pression, un ballon chaud basse pression, un ballon froid basse pression, puis sur une fraction liquide issus des ballons séparateur, une colonne de stripage à la vapeur permettant d'éliminer au moins une fraction légère riche en hydrogène sulfuré. Ce deuxième mode de réalisation peut s'avérer avantageux lors de la mise en oeuvre des étapes facultatives e) de traitement des sédiments et résidus de catalyseurs et f) de séparation de la fraction liquide issue de l'étape d). Ainsi, les colonnes de distillation de l'étape f) sont moins sujettes à l'encrassement puisqu'elles traitent une fraction liquide dont la teneur en sédiments a été réduite lors de l'étape e). Il est donc avantageux de réaliser l'étape d) de façon sommaire en mettant en oeuvre un minimum d'équipement qui traite une fraction hydrocarbonée pouvant contenir des sédiments.

[0111] A l'issue de l'étape (d) de séparation, on obtient au moins une fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% en poids, préférentiellement inférieure ou égale à 0,3% en poids, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en poids. Cette fraction hydrocarbonée liquide peut avantageusement servir comme base de fioul ou comme fioul, notamment comme base de fioul de soute ou comme fioul de soute, à basse teneur en soufre répondant aux nouvelles recommandations de l'Organisation Maritime Internationale. Avantageusement, la totalité de l'effluent hydrocarboné liquide obtenu à l'issue de l'étape (d) de séparation peut avoir une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% en poids, et préférentiellement inférieure ou égale à 0,3% en poids.

[0112] Cet effluent hydrocarboné liquide peut, au moins en partie, avantageusement être utilisé comme bases de fioul

ou comme fioul, notamment comme base de fioul de soute ou comme fioul de soute, à basse teneur en soufre répondant aux nouvelles recommandations de l'Organisation Maritime Internationale.

[0113] Par « fioul », on entend dans l'invention une charge hydrocarbonée utilisable comme combustible. Par « base de fioul », on entend dans l'invention une charge hydrocarbonée qui, mélangée à d'autres bases, constitue un fioul. En fonction de l'origine de ces bases, notamment en fonction du type de pétrole brut et du type de raffinage, les propriétés de ces bases, en particulier leur teneur en soufre et leur viscosité, sont très diverses.

[0114] Un des intérêts de l'enchaînement d'un hydrotraitement en lit fixe, puis d'une hydrocraquage dans au moins un réacteur contenant un catalyseur "dispersé" réside dans le fait que la charge du réacteur d'hydrocraquage en lit hybride est déjà au moins partiellement hydrotraitée. De cette façon, il est possible d'obtenir à conversion équivalente des effluents hydrocarbonés de meilleure qualité, en particulier avec des teneurs en soufre plus faibles. De plus, la consommation en catalyseurs, supporté et dispersé, dans l'étape d'hydrocraquage en lit hybride est fortement réduite par rapport à un procédé sans hydrotraitement en lit fixe préalable.

Étape e) de traitement des sédiments

[0115] L'effluent hydrocarboné obtenu à l'issue de l'étape d) de séparation de l'effluent d'hydrocraquage, et notamment la fraction liquide la plus lourde obtenue, généralement une fraction de type résidu atmosphérique ou résidu sous vide, peut contenir des sédiments et des résidus de catalyseurs. Au moins une partie des sédiments peut être constituée d'asphaltènes précipités résultant d'un hydrocraquage poussé d'une charge de type résidu pétrolier.

[0116] Les résidus de catalyseurs peuvent être des fines issues de l'attrition de catalyseurs de type extrudés dans la mise en oeuvre de réacteur d'hydrocraquage en lit bouillonnant. Le phénomène d'attrition de catalyseurs de type extrudés peut également se présenter en lit hybride. Une autre partie des résidus de catalyseurs provient du catalyseur "dispersé".

[0117] Afin d'obtenir un fioul ou une base de fioul répondant aux recommandations d'une teneur en sédiments après vieillissement (IP390) inférieure ou égale à 0,1%, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape additionnelle consistant à séparer les sédiments et les résidus de catalyseurs de l'effluent hydrocarboné liquide après l'étape d) de séparation.

[0118] En fonction des conditions hydrocraquage, la teneur en sédiments dans la fraction lourde varie. D'un point de vue analytique, on distingue les sédiments existants (IP375) et les sédiments après vieillissement (IP390) qui incluent les sédiments potentiels. En fonction des conditions d'hydrocraquage, il peut donc être nécessaire d'effectuer lors de l'étape e) de traitement des sédiments, une étape de maturation en amont des techniques de séparation solide-liquide citées précédemment. Cette étape de maturation permet de convertir les sédiments potentiels en sédiments existants de manière à ce que l'ensemble des sédiments existants après la traitement puisse être séparé plus efficacement et ainsi respecter, après traitement la teneur en sédiments après vieillissement (IP390) de 0.1% pds maximum. L'étape de maturation consiste à appliquer un certain temps de séjour, entre 1 et 1500 minutes, de préférence entre 30 et 300 minutes, plus préférentiellement entre 60 et 180 minutes, à la fraction lourde préalablement chauffée à une température entre 100 et 500°C, de préférence entre 150 et 350°C, et plus préférentiellement entre 200 et 300°C.

[0119] La pression de l'étape de maturation est inférieure à 200 bar, de préférence inférieure à 100 bar, plus préférentiellement inférieure à 30 bar, et encore plus préférentiellement inférieure à 15 bar.

[0120] Cette étape de maturation peut se faire, par exemple avec un échangeur ou un four de chauffe puis une ou plusieurs capacité(s) en série ou en parallèle telle(s) qu'un ballon horizontal ou vertical, éventuellement avec une fonction de décantation pour éliminer une partie des solides les plus lourds, et/ou un réacteur piston. Une cuve agitée et chauffée peut également être utilisée, et peut éventuellement être munis d'un soutirage en fond pour éliminer une partie des solides les plus lourds. De manière optionnelle, l'étape de maturation peut être réalisé en présence d'un gaz inerte (azote par exemple) ou oxydant (oxygène, air ou air appauvri par de l'azote). La mise en oeuvre d'un gaz oxydant permet d'accélérer le processus de maturation. Selon cette option, il y a donc introduction d'un gaz en mélange avec la fraction liquide issue de l'étape d) avant la maturation puis séparation de ce gaz après la maturation de manière à obtenir une fraction liquide en sortie de l'étape de maturation et de l'envoyé dans l'étape de séparation physique des sédiments.

[0121] Un des enjeux de la mise en oeuvre de catalyseurs "dispersés" dans les procédés d'hydrocraquage est le coût de ce catalyseur "dispersé". La présente invention limite le coût de catalyseurs d'hydrocraquage du fait de l'étape d'hydrotraitement en amont. Il peut toutefois être avantageux de récupérer au moins partiellement le catalyseur "dispersé" présents dans les coupes lourdes. Cette étape de récupération du catalyseur "dispersé" peut donc être effectuée de manière consécutive ou de manière simultanée à l'étape de séparation des sédiments et des résidus de catalyseurs.

[0122] Le procédé selon l'invention peut donc comprendre en outre une étape e) de traitement permettant la séparation des sédiments et des résidus de catalyseurs, éventuellement couplée de manière simultanée ou consécutive, à une étape de récupération du catalyseur "dispersé". Lors de cette étape e), au moins une partie des fractions résidu atmosphérique et/ou résidu sous vide est soumise à une séparation des sédiments et des résidus de catalyseurs, éventuellement couplée de manière simultanée ou consécutive, à une étape de récupération du catalyseur "dispersé",

en utilisant lors de l'étape e), après la maturation permettant de convertir les sédiments potentiels en sédiments existants, au moins un filtre, une séparation sur membranes, un lit de solides filtrant de type organique ou inorganique, une précipitation électrostatique, un système de centrifugation, une décantation en ligne, un soutirage par vis sans fin. L'étape e) de traitement des sédiments est donc un couplage astucieux d'une première étape de maturation permettant de convertir les sédiments potentiels en sédiments existants puis une deuxième étape de séparation physique solide-liquide permettant de retirer au moins en partie de l'ensemble des sédiments existants.

[0123] A l'issue de l'étape e) de traitement des sédiments, on obtient au moins une fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% en poids, préférentiellement inférieure ou égale à 0,3% en poids, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en poids. De plus, la fraction hydrocarbonée liquide issue de l'étape e) de traitement de sédiments se caractérise par une teneur en sédiments après vieillissement (IP390) inférieure à 0,1% en poids.

[0124] Cette fraction hydrocarbonée liquide peut avantageusement servir comme base de fioul ou comme fioul, notamment comme base de fioul de soute ou comme fioul de soute, à basse teneur en soufre et à basse teneur en sédiments après vieillissement répondant aux nouvelles recommandations de l'Organisation Maritime Internationale et de la norme ISO8217 pour les combustibles marins.

[0125] Avantageusement, la totalité de l'effluent hydrocarboné liquide obtenu à l'issue de l'étape e) de traitement des sédiments a une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% en poids, et préférentiellement inférieure ou égale à 0,3% en poids.

[0126] Avantageusement, la totalité de l'effluent hydrocarboné liquide obtenu à l'issue de l'étape e) de traitement des sédiments a une teneur en sédiments après vieillissement (IP390) inférieure à 0,1% en poids.

Étape f) de séparation de l'effluent de l'étape de traitement des sédiments

[0127] Le procédé selon l'invention comprend une étape f) de séparation permettant l'obtention d'au moins une fraction hydrocarbonée liquide. L'effluent obtenu à l'issue de l'étape d) de traitement des sédiments comprend au moins une fraction liquide. La composition de cette fraction liquide dépend de la manière dont a été conduite l'étape d) de séparation de l'effluent d'hydrocraquage. Si l'étape d) a été conduite de manière sommaire, l'effluent issu de l'étape e) contient donc un mélange de distillats et de résidus qu'il convient de séparer en vue la valorisation de chacune des coupes, en mettant en oeuvre au moins une colonne de distillation. Si l'étape d) a été conduite de manière plus complète, seule une fraction liquide de type résidu sous vide et/ou résidu atmosphérique a été envoyée à l'étape e) de traitement des sédiments. Dans le cas d'une séparation d) plus complète, la fraction liquide issue de l'étape e) peut donc ne pas nécessiter d'étape f) optionnelle.

[0128] On ne reprendra pas l'ensemble des équipements de séparations pouvant être mise en oeuvre lors de l'étape f) de séparation puisque ils sont bien connus de l'homme du métier et déjà cités lors des étapes b) et d) de séparations (ballons séparateurs, colonnes, etc.)

[0129] A l'issue de l'étape (f) de séparation, on obtient au moins une fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% en poids, préférentiellement inférieure ou égale à 0,3% en poids, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en poids. De plus, la fraction hydrocarbonée liquide issue de l'étape f) de séparation se caractérise par une teneur en sédiments après vieillissement (IP390) inférieure à 0,1% en poids.

[0130] Cette fraction hydrocarbonée liquide peut avantageusement servir comme base de fioul ou comme fioul, notamment comme base de fioul de soute ou comme fioul de soute, à basse teneur en soufre et à basse teneur en sédiments après vieillissement répondant aux nouvelles recommandations de l'Organisation Maritime Internationale et de la norme ISO8217 pour les combustibles marins.

[0131] Par « fioul », on entend dans l'invention une charge hydrocarbonée utilisable comme combustible. Par « base de fioul », on entend dans l'invention une charge hydrocarbonée qui, mélangée à d'autres bases, constitue un fioul. En fonction de l'origine de ces bases, notamment en fonction du type de pétrole brut et du type de raffinage, les propriétés de ces bases, en particulier leur teneur en soufre et leur viscosité, sont très diverses.

DESCRIPTION DETAILLÉE DES FIGURES

[0132] La figure 1 représente un procédé selon l'invention avec séparation intermédiaire avec décompression. L'introduction de la charge (10) jusqu'à la sortie de l'effluent (42) représente la zone d'hydrotraitement et cette zone est décrite sommairement car elle peut connaître de nombreuses variantes connues de l'homme du métier.

[0133] Dans la figure 1, la charge (10), préchauffée dans l'enceinte (12), mélangée avec de l'hydrogène recyclé (14) et de l'hydrogène d'appoint (24) préchauffée dans l'enceinte (16), est introduite par la conduite (18) dans la zone de garde représentée par les deux réacteurs Ra et Rb. Ces réacteurs sont généralement des réacteurs permutables au sens où ils fonctionnent selon une série de cycles comportant chacun quatre étapes successives :

- une première étape (étape i) au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur Ra, puis le réacteur Rb,
- une deuxième étape (étape ii) au cours de laquelle la charge traverse uniquement le réacteur Rb, le réacteur Ra étant court-circuité pour régénération et/ou remplacement du catalyseur,
- 5 - une troisième étape (étape iii) au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur Rb, puis le réacteur Ra,
- une quatrième étape (étape iv) au cours de laquelle la charge traverse uniquement le réacteur Ra, le réacteur Rb étant court-circuité pour régénération et/ou remplacement du catalyseur. Le cycle peut ensuite recommencer.

10 **[0134]** Revenant à la figure 1, l'effluent sortant du ou des réacteurs de garde (Ra, Rb) est optionnellement remélangé avec de l'hydrogène arrivant par la conduite (65) dans un réacteur d'HDM (32) qui renferme un lit fixe de catalyseur. Pour des raisons de lisibilité, un seul réacteur d'HDM (32) et un seul réacteur d'HDS (38) sont représentés sur la figure, mais la section d'HDM et d'HDS peut comporter plusieurs réacteurs d'HDM et d'HDS en série. L'effluent du réacteur d'HDM est soutiré par la conduite (34), puis envoyé dans le premier réacteur d'HDS (38) où il traverse un lit fixe de catalyseur.

15 **[0135]** L'effluent issu de l'étape d'hydrotraitement est envoyé par la ligne (42) dans un séparateur haute pression haute température (HPHT) (44) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (46) et une fraction liquide (48). Le point de coupe se situe généralement entre 200 et 400°C. La fraction gazeuse (46) est envoyée, généralement via un échangeur (non représenté) ou un aérorefrigérant (50) pour refroidissement à un séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (54) contenant les gaz (H₂, H₂S, NH₃, hydrocarbures C₁-C₄, ...) et une fraction liquide (56).

20 **[0136]** La fraction gazeuse (54) issue du séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) est traitée dans l'unité de purification d'hydrogène (58) à partir de laquelle on récupère l'hydrogène (60) pour le recycler via le compresseur (62) et la ligne (65) aux réacteurs (32) et/ou (38) ou via la ligne (14) aux réacteurs permutables (Ra, Rb).

25 **[0137]** Les gaz contenant des composés azotés et soufrés indésirables sont évacués de l'installation (flux (66)).

[0138] La fraction liquide (56) issue du séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) est détendue dans le dispositif (68) puis envoyée vers le système de fractionnement (70). Optionnellement, un séparateur moyenne pression (non représenté) après le détendeur (68) peut être installé pour récupérer une fraction gazeuse qui est envoyée à l'unité de purification (58), et une phase liquide qui est amenée à la section de fractionnement (70).

30 **[0139]** La fraction liquide (48) issue du séparateur haute pression haute température (HPHT) (44) est détendue dans le dispositif (72) puis envoyée vers le système de fractionnement (70).

[0140] Les fractions (56) et (48) peuvent être envoyées ensemble, après détente, au fractionnement (70).

35 **[0141]** Le système de fractionnement (70) comprend un système de distillation atmosphérique pour produire un effluent gazeux (74), au moins une fraction dite légère (76) et contenant notamment du naphta, du kérosène et du diesel et une fraction résidu atmosphérique (78). Une partie de la fraction résidu atmosphérique peut être envoyée par la ligne (80) dans les réacteurs d'hydrocraquage (98, 102).

[0142] Tout ou partie de la fraction résidu atmosphérique (78) est envoyée à une colonne de distillation sous vide (82) pour récupérer une fraction (84) contenant le résidu sous vide et une fraction distillat sous vide (86) contenant du gazole sous vide.

40 **[0143]** La fraction résidu sous vide (84), éventuellement mélangée avec une partie de la fraction résidu atmosphérique (80) et/ou avec une partie de la fraction distillat sous vide (86), est mélangée avec de l'hydrogène recyclé (88) éventuellement complété par de l'hydrogène d'appoint (90) préchauffée dans le four (91). Elle traverse optionnellement un four (92).

[0144] Optionnellement, une co-charge (94) peut être introduite.

45 **[0145]** La fraction lourde est ensuite introduite via la ligne (96) dans l'étape d'hydrocraquage en bas du premier réacteur (98) en lit hybride fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz et contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage de type « dispersé » et un catalyseur supporté. Rappelons que dans le contexte de la présente invention, un lit hybride est un lit bouillonnant qui contient un catalyseur supporté auquel on a rajouté un catalyseur « dispersé ».

50 **[0146]** Le catalyseur de type "dispersé" est introduit via la conduite (100) en amont du premier réacteur d'hydrocraquage (98). Éventuellement, l'effluent converti (104) issu du réacteur (98) peut être soumis à une séparation de la fraction légère (106) dans un séparateur inter-étage (108).

[0147] Tout ou partie de l'effluent issu (110) du séparateur inter-étage (108) est avantageusement mélangé avec de l'hydrogène supplémentaire (157), si besoin préalablement préchauffé (non représenté).

55 **[0148]** Ce mélange est ensuite injecté par la conduite (112) dans un deuxième réacteur d'hydrocraquage (102) également en lit hybride fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage de type "dispersé" et un catalyseur supporté.

[0149] Ce catalyseur de type "dispersé" a été injecté en amont du premier réacteur (98), mais un appoint en amont du deuxième réacteur (102) pourrait également être réalisé via une conduite non représentée.

[0150] Les conditions opératoires, notamment la température, dans ce réacteur sont choisies pour atteindre le niveau de conversion recherché, tel que cela a été préalablement décrit. L'effluent des réacteurs d'hydrocraquage est envoyé par la ligne (134) dans un séparateur haute pression haute température (HPHT) (136) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (138) et une fraction liquide (140).

[0151] La fraction gazeuse (138) est envoyée généralement via un échangeur (non représenté) ou un aëroréfrigérant (142) pour refroidissement à un séparateur haute pression basse température (HPBT) (144) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (146) contenant les gaz (H₂, H₂S, NH₃, hydrocarbures en C₁-C₄...) et une fraction liquide (148).

[0152] La fraction gazeuse (146) du séparateur haute pression basse température (HPBT) (144) est traitée dans l'unité de purification d'hydrogène (150) à partir de laquelle on récupère l'hydrogène (152) pour le recycler via le compresseur (154) et la ligne (156) et/ou la ligne (157) à la section d'hydrocraquage.

[0153] L'unité de purification d'hydrogène peut être constituée d'un lavage aux amines, d'une membrane, d'un système de type PSA.

[0154] Les gaz contenant des composés azotés et soufrés indésirables sont évacués de l'installation (flux (158) qui peut représenter plusieurs flux, notamment un flux riche en H₂S et une ou plusieurs purges contenant des hydrocarbures légers (C₁ et C₂) qui peut (peuvent) être utilisée(s) en gaz combustible de raffinerie).

[0155] La fraction liquide (148) du séparateur haute pression basse température (HPBT) (144) est détendue dans le dispositif (160) puis envoyée vers le système de fractionnement (172).

[0156] Optionnellement, un séparateur moyenne pression (non représenté) après le détendeur (160) peut être installé pour récupérer une phase vapeur qui est envoyée à l'unité de purification (150) et/ou à une unité de purification moyenne pression dédiée (non représenté), et une phase liquide qui est amenée à la section de fractionnement (172).

[0157] La fraction liquide (140) issue de la séparation haute pression haute température (HPHT) (136) est détendue dans le dispositif (174) puis envoyée vers le système de fractionnement (172). Optionnellement, un séparateur moyenne pression (non représenté) après le détendeur (174) peut être installé pour récupérer une phase vapeur qui est envoyée à l'unité de purification (150) et/ou à une unité de purification moyenne pression dédiée (non représentée), et une phase liquide qui est amenée à la section de fractionnement (172).

[0158] Bien évidemment, les fractions (148) et (140) peuvent être envoyées ensemble, après détente, au système (172). Le système de fractionnement (172) comprend un système de distillation atmosphérique pour produire un effluent gazeux (176), au moins une fraction dite légère (178), contenant notamment du naphta, du kérosène et du diesel, et une fraction résidu atmosphérique (180).

[0159] Une partie de la fraction résidu atmosphérique (180) peut être soutirée par la ligne (182) pour constituer une base de fioul recherchée. Tout ou partie de la fraction résidu atmosphérique (180) peut être envoyée à une colonne de distillation sous vide (184) pour récupérer une fraction contenant le résidu sous vide (186) et une fraction distillat sous vide (188) contenant du gazole sous vide. Optionnellement, la fraction résidu atmosphérique (182) et/ou la fraction résidu sous vide (186) peuvent être soumises à une étape de traitement et de séparation des sédiments et des résidus de catalyseurs.

[0160] Une fraction lourde de type résidu atmosphérique (182) est éventuellement préchauffée dans un four ou un échangeur (205) de manière à atteindre la température nécessaire à la maturation (conversion des sédiments potentiels en sédiments existants) qui a lieu dans la capacité (207). La capacité (207) a pour fonction d'assurer un temps de séjour nécessaire à la maturation, il peut donc s'agir d'un ballon horizontal ou vertical, d'un bac tampon, d'une cuve agitée ou d'un réacteur piston. La fonction chauffe peut être intégrée à la capacité dans le cas d'une cuve agitée chauffée selon un mode de réalisation non représentée. La capacité (207) peut également permettre une décantation de manière à évacuer une partie des solides (208). Le flux (209) issue de la maturation est ensuite soumis à une séparation solide-liquide (191) de manière à obtenir une fraction (212) à teneur réduite en sédiments et une fraction (211) riche en sédiments. De manière similaire, une fraction lourde de type résidu sous vide (186) est éventuellement préchauffée dans un four ou un échangeur (213) de manière à atteindre la température nécessaire à la maturation qui a lieu dans la capacité (215). La capacité (215) a pour fonction d'assurer un temps de séjour nécessaire à la maturation, il peut donc s'agir d'un ballon horizontal ou vertical, d'un bac tampon, d'une cuve agitée ou d'un réacteur piston. La fonction chauffe peut être intégrée à la capacité dans le cas d'une cuve agitée chauffée selon un mode de réalisation non représentée. La capacité (215) peut également permettre une décantation de manière à évacuer une partie des solides (216). Le flux (217) issue de la maturation est ensuite soumis à une séparation solide-liquide (192) de manière à obtenir une fraction (219) à teneur réduite en sédiments et une fraction (218) riche en sédiments.

[0161] Selon un mode non représenté, les dispositifs de maturation (207) et (215) peuvent opérer en présence d'un gaz, notamment un gaz oxydant.

[0162] Selon un mode non représenté, il est également possible d'effectuer une étape de traitement et de séparation des sédiments et des résidus de catalyseurs sur une fraction lourde issue de l'étape de séparation de l'effluent, par exemple sur une coupe lourde issue d'un séparateur, par exemple sur le flux (140) avant ou après la détente (174). Un mode avantageux non représenté peut consister à opérer l'étape de traitement et de séparation des sédiments sur le flux récupéré en fond d'une colonne de stripage. Lorsque l'étape de traitement et de séparation des sédiments et des

résidus de catalyseurs est opéré en amont d'une colonne de distillation, cette colonne est moins sujette à l'encrassement.

[0163] Au moins une partie des flux (188) et/ou (212) et/ou (219) constitue une ou des bases de fiouls recherchées, notamment des bases pour fiouls de soutes à basse teneur en soufre. Une partie des flux (188) et/ou (212) et/ou (219), avant ou après l'étape optionnelle de traitement et de séparation des sédiments, peut être recyclée via la ligne (190) à l'étape d'hydrocraquage, ou en amont de l'étape d'hydrotraitement (ligne non représentée).

[0164] Le recyclage d'une coupe de type gazole sous vide (188) en amont de l'hydrotraitement peut permettre d'abaisser la viscosité de la charge et ainsi faciliter le pompage. Le recyclage d'une coupe de type résidu atmosphérique (212) ou de type résidu sous vide (219) en amont de l'hydrotraitement ou de l'hydrocraquage peut permettre d'augmenter la conversion globale.

[0165] La figure 2 représente un autre procédé selon l'invention avec séparation intermédiaire sans décompression. On ne décrit ci-dessous essentiellement que les différences entre le procédé selon la figure 2 et le procédé selon la figure 1, les étapes d'hydrotraitement, d'hydrocraquage et de séparation après l'hydrocraquage (et leurs signes de références) étant par ailleurs strictement identiques.

[0166] L'effluent traité dans les réacteurs d'hydrotraitement est envoyé par la ligne (42) dans un séparateur haute pression haute température (HPHT) (44) à partir duquel on récupère une fraction plus légère (46) et une fraction résiduelle (48). Le point de coupe entre ces deux fractions se situe généralement entre 200 et 450°C, et préférentiellement entre 250°C et 350°C.

[0167] La fraction résiduelle (48) est envoyée directement après un éventuel passage dans un four (92) dans la section d'hydrocraquage.

[0168] La fraction plus légère (46) est envoyée, généralement via un échangeur (non représenté) ou un aéroréfrigérant (50) pour refroidissement à un séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (54) contenant les gaz (H₂, H₂S, NH₃, hydrocarbures C₁-C₄...) et une fraction liquide (56).

[0169] La fraction gazeuse (54) du séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) est traitée dans l'unité de purification d'hydrogène (58) à partir de laquelle on récupère l'hydrogène (60) pour le recycler via le compresseur (154) et les lignes (64) et (156) à la section d'hydrotraitement et/ou à la section d'hydrocraquage.

[0170] Les gaz contenant des composés azotés, soufrés et oxygénés indésirables sont évacués de l'installation (flux (66)). Dans cette configuration, un seul compresseur (154) est utilisé pour alimenter l'intégralité des réacteurs nécessitant de l'hydrogène.

[0171] La fraction liquide (56) issue du séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) est détendue dans le dispositif (68) puis envoyée vers le système de fractionnement (70).

[0172] Le système de fractionnement (70) comprend un système de distillation atmosphérique pour produire un effluent gazeux (74), au moins une fraction dite légère (76) et contenant notamment du naphta, du kérosène et du diesel et une fraction résidu atmosphérique (195). Une partie de la fraction résidu atmosphérique peut être envoyée, au moyen d'une pompe non représentée, par la ligne (195) dans les réacteurs d'hydrocraquage (98, 102), alors qu'une autre partie de la fraction résidu atmosphérique (194) peut être envoyée vers un autre procédé (hydrocraquage ou FCC ou hydrotraitement).

[0173] Une variante non représentée mais proche du schéma de la figure 2 peut consister à ne pas utiliser de système de fractionnement (70) ni à détendre la fraction liquide (56) issu du séparateur froid (52). La fraction liquide (56) est alors envoyée vers la section d'hydrocraquage éventuellement au moyen d'une pompe en mélange avec la fraction lourde (48) issue du séparateur (44).

[0174] On ne sort pas du domaine de l'invention, que l'étape de séparation soit avec ou sans décompression, avec des variantes de la section d'hydrocraquage dès lors que cette section d'hydrocraquage comporte au moins un réacteur d'hydrocraquage de type hybride.

[0175] Ces déclinaisons de l'invention incluent notamment pour la section d'hydrocraquage en lieu et place des deux réacteurs en lit hybride (98) et (102) :

- un réacteur d'hydrocraquage de type lit bouillonnant suivi d'un réacteur d'hydrocraquage de type lit hybride
- un réacteur d'hydrocraquage de type lit hybride suivi d'un réacteur d'hydrocraquage de type lit hybride
- un réacteur d'hydrocraquage de type lit hybride seul.

[0176] Dans les variantes concernant le type de réacteurs d'hydrocraquage décrites ci-dessus, il est également possible d'insérer un séparateur inter-étage permettant l'élimination d'au moins une fraction gaz entre deux réacteurs d'hydrocraquage.

EXEMPLE COMPARATIF SELON L'ART ANTERIEUR ET SELON L'INVENTION

[0177] L'exemple suivant illustre l'invention sans toutefois en limiter la portée.

[0178] On a traité un résidu sous vide (RSV Oural) contenant 87,0% en poids de composés bouillant à une température

EP 3 026 097 A1

MPa) et de séparation physique des sédiments et résidus de catalyseurs comportant un filtre (conforme à l'invention)

[0185] Les rendements et les teneurs en soufre de chaque fraction obtenue dans les effluents sortant des enchaînements globaux sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous:

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

	(Non conforme) a)Hydrotraitement lit fixe + b)séparation + c)Hydrocraquage 2 lits bouillonnants (423/431°C)		(Conforme) a)Hydrotraitement lit fixe + b)séparation + c)Hydrocraquage 2 lits bouillonnants hybrides (423/431°C)	
Produits	Rdt (%pds)	S (%pds)	Rdt (%pds)	S (%pds)
NH3	0,7	0	0,7	0
H2S	2,7	94,12	2,7	94,12
C1-C4 (gaz)	4,0	0	4,1	0
Naphta (PI - 150°C)	9,3	0,02	9,9	0,02
Diesel (150°C - 350°C)	24,6	0,05	25,5	0,05
Distillat sous vide (350°C - 520°C)	31,5	0,28	32,4	0,29
Résidu sous vide (520°C+)	29,3	0,47	26,7	0,49

[0186] Il est possible de calculer les taux de conversion (différence entre la quantité de composants bouillant au-delà de 520°C dans la charge et celle dans l'effluent, divisée par la celle de charge) et le taux d'hydrodésulfuration (différence entre la quantité de soufre dans la charge et celle dans l'effluent liquide, divisée par la celle de charge).

[0187] Enfin, les conditions opératoires de l'étape d'hydrocraquage couplées aux différentes variantes de traitement (séparation des sédiments avec ou sans traitement) de la phase lourde issue de la distillation atmosphérique ont un impact sur la stabilité des effluents obtenus. Ceci est illustré par les teneurs en sédiments après vieillissement mesurées dans les résidus atmosphériques (coupe 350°C+) après séparation ou après l'étape de traitement des sédiments.

[0188] Les performances des trois schémas de traitement sont résumées dans le tableau 4 ci-dessous:

Tableau 4 : Résumé des performances procédé selon l'art antérieur et selon l'invention

	(Non conforme) Hydrotraitement lit fixe + séparation + Hydrocraquage 2 lits bouillonnants (423/431°C)	(Conforme) Hydrotraitement lit fixe + séparation + Hydrocraquage 2 lits bouillonnants hybrides (423/431°C)	
Consommation H2 (%pds/charge)	1,8	2,0	
Taux Hydrodésulfuration (%)	91	91	
Taux Conversion (%)	66	69	
Traitement	Non	Non	Oui
Séparation des sédiments	Oui	Oui	Oui
Teneur en sédiments après vieillissement (IP390) dans la coupe 350°C+ issue de la séparation des sédiments	0,4	0,5	<0,1

[0189] Les résultats montrent le gain significatif obtenu en conversion dans le cas des deux schémas conformes à l'invention (2 lit bouillonnants hybrides). Ces taux de conversion particulièrement élevés illustrent la production de produits de conversion (distillats principalement) en quantité significative.

[0190] L'étape de traitement des sédiments e) mettant en oeuvre une maturation préalablement à la séparation physique des sédiments s'avère indispensable pour former l'ensemble des sédiments potentiels et permettre ainsi leur séparation efficace. Sans le traitement, au-delà d'un certain niveau de conversion qui conduit à obtenir beaucoup de sédiments potentiels, l'étape de séparation des sédiments n'est pas suffisamment efficace pour que la teneur en sédiments après vieillissement (IP390) soit inférieure à 0,1% poids, soit la teneur maximale exigée pour les fiouls de soute de type résiduel.

[0191] En revanche, dans le cas d'application moins noble (fioul pour produire des utilités de raffinerie par exemple), l'étape de traitement e) des sédiments peut être optionnelle, la teneur en sédiments sera alors supérieure à 0,1% poids.

[0192] Par la suite, on prépare un mélange à partir de coupes 350°C-520°C et 520°C+ issues de l'enchaînement a) hydrotraitement en lit fixe + b) séparation + c) hydrocraquage à 2 lits bouillonnants hybrides + d) séparation de l'effluent + e) traitement des sédiments, dans les proportions suivantes :

coupe 150°C-350°C : 2% en poids du mélange, et

coupe 350°C-520°C : 41% en poids du mélange, et

coupe 520°C+ : 57% en poids du mélange.

[0193] On a ainsi obtenu un fioul ayant une teneur en soufre de 0,40% en poids, et ayant une viscosité de 375 cSt à 50°C. De plus, sa teneur en sédiments après vieillissement est inférieure à 0,1% en poids. Au regard de ces analyses, ce fioul est particulièrement adapté pour constituer un fioul de soute de type résiduel apparenté au grade RMG 380 tel que recommandé par l'IMO en dehors des ZCES à l'horizon 2020-2025.

[0194] En plus du premier mélange conduisant à un fioul à 0,40% de soufre, on a réalisé un second mélange composé de 85% en poids d'une fraction issue de la coupe diesel et de 15% en poids d'une fraction issue de la coupe distillat sous vide. Dans ces proportions, le mélange a une teneur en soufre de 0,08% et une viscosité de 6 cSt à 40°C. Ce mélange constitue ainsi un combustible marin de type distillat (« marine gas-oil » ou « marine diesel » selon la terminologie anglo-saxonne) pouvant s'apparenter au grade DMB (dont la spécification de viscosité est comprise entre 2 cSt et 11 cSt à 40°C) par exemple.

[0195] Du fait de sa teneur en soufre inférieure à 0,1%, ce mélange constitue un combustible de choix pour les ZCES à l'horizon 2015.

Revendications

1. Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde ayant une teneur en soufre d'au moins 0,5% en poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 350°C et une température finale d'ébullition d'au moins 450°C permettant d'obtenir au moins une fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% en poids, ladite fraction hydrocarbonée liquide étant un combustible de type fuel lourd pouvant éventuellement devenir un combustible marin, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

a) une étape d'hydrotraitement en lit fixe, dans laquelle la charge hydrocarbonée et de l'hydrogène sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrotraitement,

b) une étape de séparation de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a) d'hydrotraitement en au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde,

c) une étape d'hydrocraquage d'au moins une partie de la fraction lourde de l'effluent issu de l'étape (b), prise seule ou en mélange avec d'autres coupes résiduelles ou fluxantes, dans au moins un réacteur fonctionnant en mode hybride, c'est-à-dire fonctionnant en lit bouillonnant avec un catalyseur supporté associé à un catalyseur "dispersé" constitué de particules de catalyseur très fines constituant une suspension avec la phase liquide hydrocarbonée à traiter,

d) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape (c) pour obtenir au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde,

e) une étape de traitement des sédiments permettant de réduire la teneur en sédiments de la fraction lourde issue de l'étape de séparation d),

f) une étape de séparation finale de l'effluent de l'étape de traitement e) pour obtenir ladite fraction hydrocarbonée liquide à teneur réduite en sédiments (c'est-à-dire inférieur à 0,1% poids).

2. Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'hydrocraquage est opérée avec les conditions opératoires suivantes :

- une pression partielle d'hydrogène variant de 2 à 35 MPa, et préférentiellement de 10 à 25 MPa,

EP 3 026 097 A1

- une température comprise entre 330°C et 550°C, de préférence de 350°C à 500°C, encore plus préférentiellement entre 370°C et 480°C,
- une vitesse spatiale horaire (VVH réacteur, soit ratio entre le débit volumique de charge et le volume de réacteur) comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹, de préférence de 0,1 h à 5 h⁻¹ et de manière plus préférée entre 0,1 et 2 h⁻¹,
- une vitesse spatiale horaire "catalyseurs lit bouillonnant" pour les réacteurs lit bouillonnant ou hybride comprise entre 0,1 et 5 h⁻¹, de préférence de 0,1 h à 3 h⁻¹ et de manière plus préférée entre 0,1 et 1 h⁻¹, la VVH « catalyseur lit bouillonnant étant définie comme le ratio entre le débit volumique de charge en m³/h et le volume en m³ de catalyseur lit bouillonnant au repos, c'est à dire lorsque le taux d'expansion du lit bouillonnant est nul,
- une teneur en composés métalliques dans les catalyseurs utilisés en lit hybride comprise entre 0 et 10% pds, de préférence entre 0 et 1% pds, ladite teneur étant exprimée en pourcentage poids d'éléments métalliques du groupe VIII et/ou du groupe VIB,
- un rapport hydrogène/charge compris entre 50 et 5000 Nm³/m³, préférentiellement compris entre 100 et 1500 Nm³/m³, avec une gamme encore préférée entre 500 et 1300 Nm³/m³.

3. Procédé de de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'hydrocraquage comporte deux réacteurs, l'un fonctionnant en lit bouillonnant, l'autre en lit hybride.
4. Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'hydrocraquage comporte deux réacteurs, les deux réacteurs fonctionnant en lit hybride.
5. Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'hydrocraquage comporte un seul réacteur fonctionnant en lit hybride.
6. Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde selon la revendication 1, dans lequel les particules constituant le catalyseur « dispersé » du lit hybride ont une taille comprise entre 10 et 80 microns.
7. Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée lourde selon la revendication 1, dans lequel l'étape e) de traitement des sédiments est effectuée sur l'effluent lourd issu de l'étape de séparation d), ladite étape de séparation d) étant une séparation sommaire de type « flash », et étant complétée par une étape de séparation finale f) placée en aval de l'étape de traitement e).

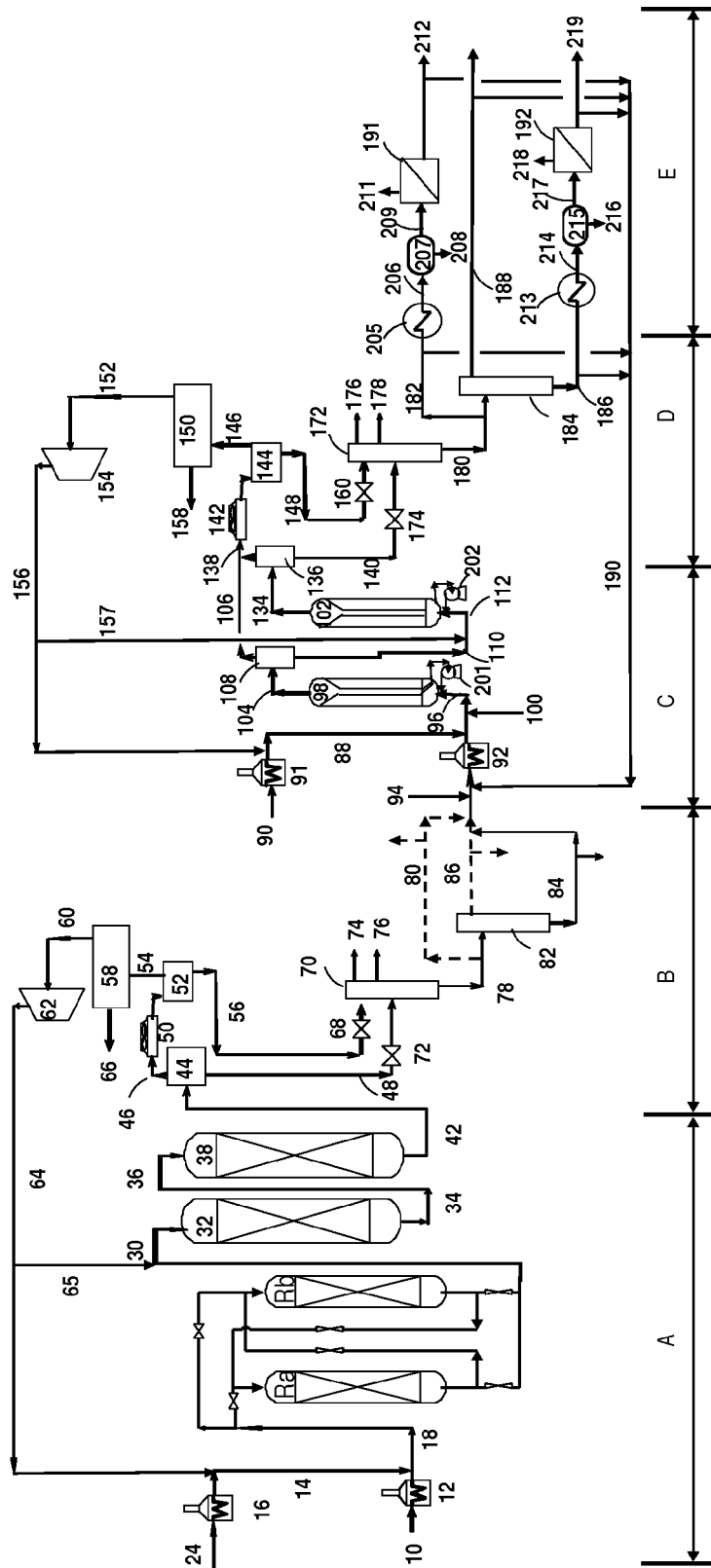


FIGURE 1

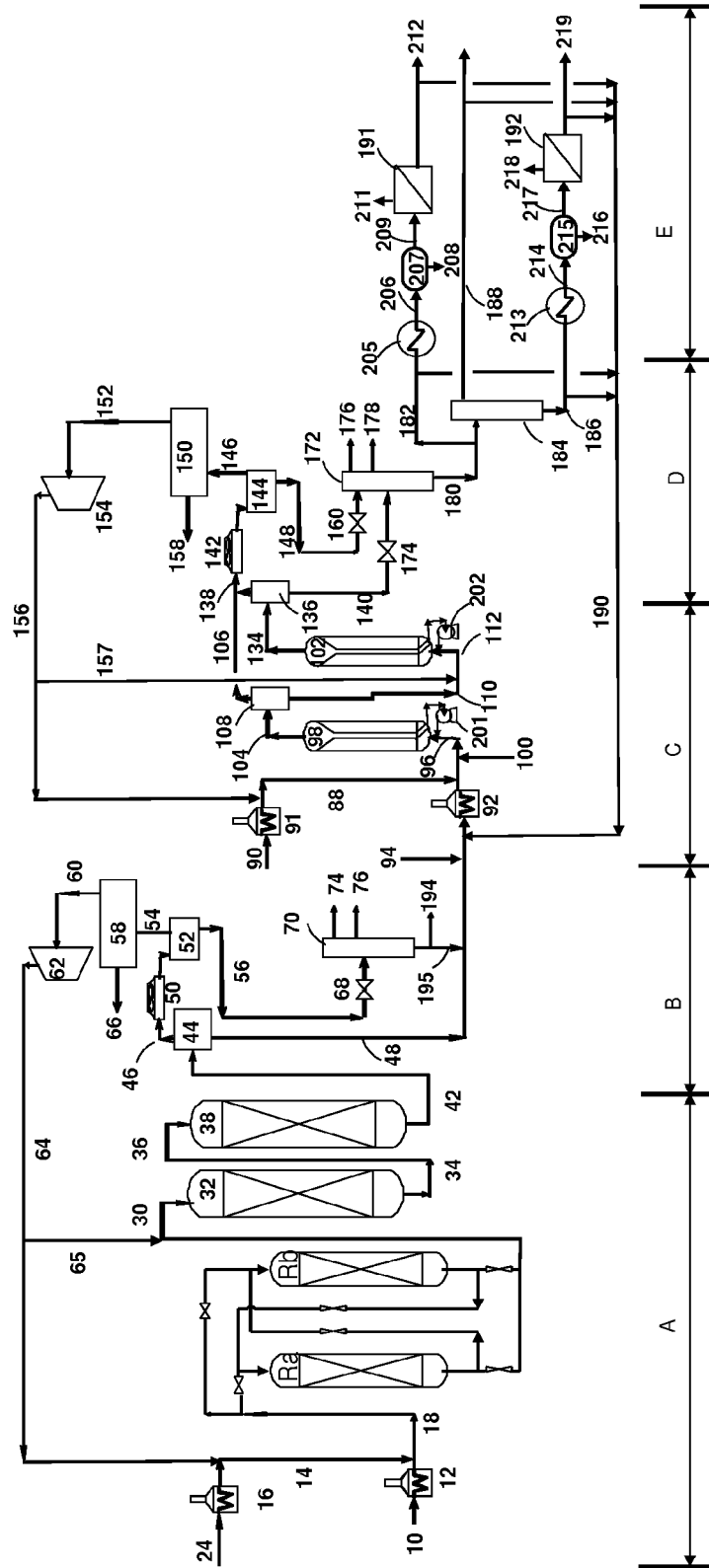


FIGURE 2



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 15 30 6619

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	WO 2014/096704 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 26 juin 2014 (2014-06-26) * page 1, ligne 7 - ligne 8 * * page 3, ligne 7 - ligne 29 * * page 4, ligne 1 - ligne 2 * * page 17, ligne 16 - page 18, ligne 5 * * page 19, ligne 4 - ligne 5 * * page 22, ligne 15 - ligne 27 *	1-7	INV. C10G49/00 C10G65/12
Y,D	US 7 815 870 B2 (LOTT ROGER K [CA] ET AL) 19 octobre 2010 (2010-10-19) * colonne 4, ligne 9 - ligne 19 * * colonne 5, ligne 16 - ligne 27 *	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10G
2 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 24 mars 2016	Examineur Chau, Thoi Dai
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 15 30 6619

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

24-03-2016

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014096704 A1	26-06-2014	CA 2894610 A1	26-06-2014
		FR 3000098 A1	27-06-2014
		KR 20150096778 A	25-08-2015
		SG 11201504854X A	30-07-2015
		TW 201432042 A	16-08-2014
		WO 2014096704 A1	26-06-2014

US 7815870 B2	19-10-2010	CA 2564346 A1	10-11-2005
		CA 2855431 A1	10-11-2005
		EP 1753846 A2	21-02-2007
		EP 2650346 A1	16-10-2013
		EP 2811006 A1	10-12-2014
		JP 5318410 B2	16-10-2013
		JP 2007535604 A	06-12-2007
		KR 20070018923 A	14-02-2007
		KR 20130090420 A	13-08-2013
		US 2005241991 A1	03-11-2005
		US 2008193345 A1	14-08-2008
		US 2010294701 A1	25-11-2010
		US 2011220553 A1	15-09-2011
		US 2011226667 A1	22-09-2011
		US 2013228494 A1	05-09-2013
		US 2013233765 A1	12-09-2013
		US 2014093433 A1	03-04-2014
WO 2005104752 A2	10-11-2005		

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 7815870 B [0004]
- US 5358629 A [0004]
- US 5622616 A [0004] [0059]
- US 5868923 A [0004]
- US 5417846 A [0051]
- EP 0113297 A [0059] [0060]
- EP 0113284 A [0059] [0060]
- US 5221656 A [0059]
- US 5827421 A [0059]
- US 7119045 B [0059]
- US 5089463 A [0059]
- US 6589908 B [0060]
- US 4818743 A [0060]
- US 6332976 B [0060]
- FR 2940143 [0061]
- FR 2957607 [0077]
- US 2008177124 A [0087]
- US 6270654 B [0095]