

(19)



(11)

EP 2 947 133 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

25.11.2015 Bulletin 2015/48

(51) Int Cl.:

C10G 67/04 (2006.01)

C10G 21/00 (2006.01)

C10C 3/08 (2006.01)

C10G 65/10 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **15305574.4**

(22) Date de dépôt: **16.04.2015**

(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

(30) Priorité: **21.05.2014 FR 1454576**

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

(72) Inventeurs:

- **Majcher, Jerome**
69008 Lyon (FR)
- **Merdrignac, Isabelle**
69970 Chaponnay (FR)
- **Feugnet, Frédéric**
69004 Lyon (FR)

(54) **PROCEDE DE CONVERSION D'UNE CHARGE HYDROCARBONÉE LOURDE INTEGRANT UN DESASPALTAGE SELECTIF EN AMONT DE L'ETAPE DE CONVERSION**

(57) L'invention concerne un procédé de conversion d'une charge lourde d'hydrocarbures comprenant les étapes suivantes :a) au moins une étape de désasphaltage sélectif de la charge lourde d'hydrocarbures par extraction liquide/liquide permettant de séparer au moins une fraction asphalte, au moins une fraction d'huile désasphaltée, b) une étape d'hydroconversion de la fraction huile désasphaltée en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur triphasique, dans des conditions per-

mettant d'obtenir un effluent comprenant une fraction gazeuse contenant majoritairement les composés H₂ et H₂S, et une fraction liquide à teneur réduite en carbone Conradson, en métaux, en soufre et en azote, c) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape b) pour obtenir une fraction gazeuse contenant majoritairement les composés H₂ et H₂S et une fraction liquide à teneur réduite en carbone Conradson, en métaux, en soufre et en azote.

EP 2 947 133 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un nouveau procédé de conversion d'une charge lourde d'hydrocarbures, notamment issue de la distillation atmosphérique ou de la distillation sous-vide de pétrole brut.

[0002] Il est connu que les performances des procédés de valorisation et de conversion se heurtent généralement à des limitations qui sont principalement liées à la présence de structures moléculaires dites réfractaires. En effet, ces structures moléculaires (hétéro-éléments, molécules polyaromatiques et molécules polaires présentes dans les résines et les asphaltènes) sont responsables de la formation de sédiments provoquant un bouchage des équipements des unités d'hydroconversion de charges lourdes et par voie de conséquence nuit à l'opérabilité de l'ensemble du procédé par des arrêts fréquents lors du fonctionnement de ces équipements.

[0003] Aussi, afin de réduire la fréquence des arrêts de fonctionnement, les unités d'hydroconversion de charges lourdes sont souvent mises en oeuvre dans des conditions opératoires plus douces, limitant par conséquent le taux de conversion et donc leur rentabilité.

[0004] Afin de se libérer de ces contraintes, une étape de prétraitement en amont de l'unité d'hydroconversion est souvent requise permettant ainsi d'éliminer les structures les plus réfractaires, non seulement difficiles, mais également essentiellement précurseurs de sédiments. Ces étapes de prétraitement bien connues de l'homme du métier, peuvent être de manière non exhaustive un procédé de viscoréduction, d'hydroviscoréduction, de cokéfaction ou une unité de désasphaltage (appelé dans la suite du texte SDA classique ou conventionnel).

[0005] Le principe du désasphaltage repose sur une séparation par précipitation d'un résidu pétrolier en deux phases: i) une phase dite "huile désasphaltée", encore appelée "matrice huile" ou "phase huile" ou DAO (De-Asphalted Oil selon la terminologie anglo-saxonne); et ii) une phase dite "asphalte" ou parfois "pitch" (selon la terminologie anglo-saxonne) contenant entre autres les structures moléculaires réfractaires.

[0006] Le brevet FR 2.906.814 de la demanderesse décrit un procédé comprenant l'enchaînement d'une étape de désasphaltage classique produisant une huile désasphaltée, une étape d'hydroconversion réalisée sur ladite huile désasphaltée pour produire un effluent, et une étape de distillation dudit effluent pour produire un résidu qui est renvoyé avec la charge à l'étape de désasphaltage classique.

[0007] Ce brevet décrit un désasphaltage classique qui, de par son principe, souffre d'une limitation du rendement en huile désasphaltée DAO qui augmente avec le poids moléculaire du solvant (jusqu'au solvant C6/C7), puis plafonne à un seuil propre à chaque charge et chaque solvant.

[0008] Par ailleurs, le désasphaltage classique souffre d'une sélectivité très faible entraînant l'extraction d'une huile désasphaltée de « surqualité ». En effet, une bonne partie des structures moléculaires encore valorisables restent contenues dans la fraction asphalte.

[0009] Un des objectifs de la présente invention est de maximiser au mieux le rendement en huile désasphaltée envoyée dans l'unité de lit bouillonnant tout en se plaçant à la limite d'opérabilité de l'unité de lit bouillonnant, c'est-à-dire à la limite des spécifications en termes de teneur en asphaltènes C7 présents dans la charge entrant dans l'unité de lit bouillonnant.

[0010] La présente invention vise à augmenter le niveau de conversion de la charge valorisable tout en minimisant la formation des sédiments dans les unités d'hydroconversion, afin d'en limiter les arrêts fréquents et donc l'opérabilité.

[0011] La demanderesse dans ses recherches a mis au point un nouveau procédé de conversion d'une charge lourde d'hydrocarbures permettant de pallier les inconvénients précités, par l'intégration d'au moins une étape de désasphaltage sélectif permettant de séparer au moins une fraction asphalte, au moins une fraction d'huile désasphaltée. Il a été constaté que la mise en oeuvre du procédé selon l'invention permettait d'améliorer la flexibilité et l'opérabilité du schéma de conversion de la charge selon l'invention.

Objet de l'invention

[0012] La présente invention concerne un procédé de conversion d'une charge lourde d'hydrocarbures ayant une température initiale d'ébullition d'au moins 300°C comprenant les étapes suivantes :

a) au moins une étape de désasphaltage sélectif de la charge lourde d'hydrocarbures par extraction liquide/liquide permettant de séparer au moins une fraction asphalte, au moins une fraction d'huile désasphaltée, au moins une desdites étapes de désasphaltage étant réalisée au moyen d'un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire du mélange de solvant étant ajustées selon les propriétés de la charge traitée et selon le rendement en asphalte et/ou la qualité de l'huile désasphaltée souhaité (e)(s), lesdites étapes de désasphaltage étant mises en oeuvre dans les conditions subcritiques du mélange des solvants utilisé,

b) une étape d'hydroconversion de la fraction huile désasphaltée en présence d'hydrogène dans au moins un

réacteur triphasique, ledit réacteur contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion et fonctionnant en lit bouillonnant, à courant ascendant de liquide et de gaz et comportant au moins un moyen de soutirage dudit catalyseur hors dudit réacteur et au moins un moyen d'appoint de catalyseur frais dans ledit réacteur, dans des conditions permettant d'obtenir un effluent comprenant une fraction gazeuse contenant majoritairement les composés H_2 et H_2S , et une fraction liquide à teneur réduite en carbone Conradson, en métaux, en soufre et en azote,

c) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape b) pour obtenir une fraction gazeuse contenant majoritairement les composés H_2 et H_2S et une fraction liquide à teneur réduite en carbone Conradson, en métaux, en soufre et en azote.

[0013] Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape d) de séparation de la fraction liquide issue de l'étape c) en une fraction liquide légère bouillant à une température inférieure à $360^\circ C$ et une fraction liquide lourde bouillant à une température supérieure à $360^\circ C$.

[0014] Avantageusement selon l'invention, l'étape b) d'hydroconversion opère sous une pression absolue comprise entre 2 et 35 MPa, à une température comprise entre 300 et $550^\circ C$, à une vitesse spatiale horaire (VVH) comprise entre $0,1\ h^{-1}$ et $10\ h^{-1}$ et sous une quantité d'hydrogène mélangée à la charge comprise entre 50 et 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide.

[0015] Avantageusement selon l'invention, le catalyseur d'hydroconversion est un catalyseur comprenant un support alumine et au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt, ledit élément du groupe VIII étant utilisé en association avec au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène.

[0016] Avantageusement selon l'invention, le solvant polaire utilisé à l'étape a) de désasphaltage est choisi parmi les solvants aromatiques purs ou naphthéno-aromatiques, les solvants polaires comportant des hétéro-éléments, ou leur mélange ou des coupes riches en aromatiques telles des coupes issues du FCC (Fluid Catalytic Cracking), des coupes dérivées du charbon, de la biomasse ou de mélange biomasse/charbon.

[0017] Avantageusement selon l'invention, le solvant apolaire utilisé à l'étape a) de désasphaltage comprend un solvant composé d'hydrocarbure saturé comprenant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 9.

[0018] Avantageusement selon l'invention, l'étape a) est mise en oeuvre avec un rapport de volume du mélange de solvants polaire et apolaire sur la masse de la charge compris entre 1/1 et 10/1 exprimé en litres par kilogrammes.

[0019] Avantageusement selon l'invention, la charge est du pétrole brut ou une charge issue de la distillation atmosphérique ou de la distillation sous-vide de pétrole brut, ou une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de charbon ou encore un distillat sous-vide ou encore une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de la biomasse ligno-cellulosique seule ou en mélange avec du charbon et/ou une fraction pétrolière résiduelle.

[0020] Le procédé selon l'invention présente l'avantage de maximiser le rendement en huile désasphaltée envoyée dans l'unité d'hydroconversion en se plaçant au plus proche des spécifications limitantes de ladite unité à savoir la teneur en asphaltènes. Le procédé selon l'invention permet aussi d'améliorer la flexibilité du schéma de procédé en permettant de traiter un panel de charges plus large, et par voie de conséquence sa rentabilité.

Description détaillée de l'invention

La charge

[0021] La charge lourde d'hydrocarbures selon le procédé de l'invention est avantageusement une charge lourde issue de la distillation atmosphérique ou de la distillation sous-vide de pétrole brut, présentant typiquement des températures d'ébullition d'au moins $300^\circ C$, de préférence supérieur à $450^\circ C$, et contenant des impuretés, notamment du soufre, de l'azote et des métaux. La charge peut être du pétrole brut.

[0022] La charge selon le procédé de l'invention peut être d'origine pétrolière de type résidu atmosphérique ou résidu sous-vide issu de brut dit conventionnel (degré API $>20^\circ$), lourd (degré API compris entre 10 et 20°) ou extra lourd (degré API $<10^\circ$).

[0023] La charge peut provenir d'origine géographique et géochimique (type I, II, IIS ou III) différentes, de degré de maturité et de biodégradation également différents.

[0024] La charge peut également être une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de charbon (résidu atmosphérique ou résidu sous-vide issu par exemple du procédé H-Coal™) ou encore un distillat sous-vide H-Coal™ ou encore une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de la biomasse ligno-cellulosique seule ou en mélange avec du charbon et/ou une fraction pétrolière résiduelle.

[0025] Ce type de charge est généralement riche en impuretés avec des taux en métaux supérieurs à 20 ppm, de préférence supérieurs à 100 ppm. La teneur en soufre est supérieure à 0,5%, préférentiellement supérieure à 1%, et de préférence supérieure à 2% poids. Le taux d'asphaltènes C7 est avantageusement supérieur à 1%, de préférence

le taux d'asphaltènes C7 est compris entre 1 et 40% et de manière plus préférée entre 2 et 30% poids. Les asphaltènes C7 sont des composés connus pour inhiber la conversion de coupes résiduelles, à la fois par leur aptitude à former des résidus hydrocarbonés lourds, communément appelés coke, et par leur tendance à produire des sédiments qui limitent fortement l'opérabilité des unités d'hydrotraitement et d'hydroconversion. La teneur en carbone Conradson est supérieure à 5%, voire 35% poids. La teneur en carbone Conradson est définie par la norme ASTM D 482 et représente pour l'homme du métier une évaluation bien connue de la quantité de résidus de carbone produit après une combustion sous des conditions standards de température et de pression.

Etape a) de désasphaltage sélectif de la charge lourde d'hydrocarbures

[0026] Conformément à l'étape a) du procédé selon l'invention, la charge subit au moins une étape de désasphaltage sélectif par extraction liquide/liquide permettant de séparer au moins une fraction asphalte, au moins une fraction d'huile désasphaltée, au moins une desdites étapes de désasphaltage étant réalisée au moyen d'un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire du mélange de solvant étant ajustées selon les propriétés de la charge traitée et selon le rendement en asphalte et/ou la qualité de l'huile désasphaltée souhaitée (e)(s), lesdites étapes de désasphaltage étant mises en oeuvre dans les conditions sub-critiques du mélange des solvants utilisé

[0027] Les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire du mélange de solvant sont ajustées selon les propriétés de la charge traitée et selon le rendement en asphalte et/ou la qualité de la DAO souhaitée(e)(s).

[0028] Dans la suite du texte et dans ce qui précède, l'expression "mélange de solvants selon l'invention" est entendue comme signifiant un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire selon l'invention.

[0029] Le désasphaltage sélectif mis en oeuvre dans l'étape a) permet d'aller plus loin dans le maintien de la solubilisation dans la matrice huile de tout ou partie des structures polaires des résines lourdes et des asphaltènes qui sont les principaux constituants de la phase asphalte dans le cas du désasphaltage classique. L'invention permet ainsi de choisir quels types de structures polaires restent solubilisées dans la matrice huile. Par conséquent, le désasphaltage sélectif mis en oeuvre dans l'invention permet de n'extraire sélectivement de la charge qu'une partie de cet asphalte, c'est à dire les structures les plus polaires et les plus réfractaires dans les procédés de conversion et de raffinage. Le procédé selon l'invention permet, grâce à des conditions de désasphaltage spécifiques, une plus grande flexibilité dans le traitement des charges en fonction de leur nature mais également en fonction de la qualité et/ou le rendement en huile désasphaltée destinée à être traitée dans l'unité d'hydroconversion. Par ailleurs, les conditions de désasphaltage selon l'invention permettent de s'affranchir des limitations de rendement en huile désasphaltée DAO imposées par l'utilisation de solvants paraffiniques.

[0030] L'asphalte extrait lors du désasphaltage selon l'invention correspond à l'asphalte ultime composé essentiellement de structures moléculaires polyaromatiques et/ou hétéroatomiques réfractaires en raffinage. Il en résulte un rendement en huile désasphaltée valorisable amélioré.

[0031] L'étape a) de désasphaltage sélectif peut-être réalisée dans une colonne d'extraction, ou dans un mélangeur-décanteur. De préférence, le mélange de solvants selon l'invention est introduit dans une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, à deux niveaux différents. De préférence, le mélange de solvants selon l'invention est introduit dans une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, à un seul niveau d'introduction. Cette étape est réalisée par extraction liquide/liquide en au moins une étape de désasphaltage, de préférence en deux étapes de désasphaltage successives.

[0032] Selon l'invention, l'extraction liquide/liquide de(s) étape(s) de désasphaltage est mise en oeuvre en conditions subcritiques pour le mélange de solvants utilisé, c'est-à-dire à une température inférieure à la température critique du mélange de solvants. Lorsqu'un seul solvant, de préférence un solvant apolaire, est mis en oeuvre, l'étape de désasphaltage est mise en oeuvre en conditions subcritiques pour ledit solvant, c'est-à-dire à une température inférieure à la température critique dudit solvant. La température d'extraction est avantageusement comprise entre 50 et 350°C, de préférence entre 90 et 320°C, de manière plus préférée entre 100 et 310°C, de manière encore plus préférée entre 120 et 310°C, de manière encore plus préférée entre 150 et 310°C et la pression est avantageusement comprise entre 0,1 et 6 MPa, de préférence entre 2 et 6 MPa.

[0033] Le rapport de volume du mélange de solvants selon l'invention (volume de solvant polaire + volume de solvant apolaire) sur la masse de charge est généralement compris entre 1/1 et 10/1, de préférence entre 2/1 à 8/1 exprimé en litres par kilogrammes.

[0034] Avantageusement selon le procédé de l'invention, le point d'ébullition du solvant polaire du mélange de solvants selon l'invention est supérieur au point d'ébullition du solvant apolaire.

[0035] Le solvant polaire utilisé peut être choisi parmi les solvants aromatiques purs ou naphthéno-aromatiques, les solvants polaires comportant des hétéro-éléments, ou leur mélange. Le solvant aromatique est avantageusement choisi parmi les hydrocarbures monoaromatiques, de préférence le benzène, le toluène ou les xylènes seuls ou en mélange; les diaromatiques ou polyaromatiques; les hydrocarbures naphthéno-hydrocarbures aromatiques tels que la tétraline ou

l'indane; les hydrocarbures aromatiques hétéroatomiques (oxygénés, azotés, soufrés) ou tout autre famille de composés présentant un caractère plus polaire que les hydrocarbures saturés comme par exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthyl le formamide (DMF), le tétrahydrofurane (THF). Le solvant polaire utilisé dans le procédé selon l'invention peut être également une coupe riche en aromatiques. Les coupes riches en aromatiques selon l'invention peuvent être par exemple des coupes issues du FCC (Fluid Catalytic Cracking) telles que l'essence lourde ou le LCO (LCO (light cycle oil)). Citons également les coupes dérivées du charbon, de la biomasse ou de mélange biomasse/charbon avec éventuellement une charge pétrolière résiduelle après conversion thermochimique avec ou sans hydrogène, avec ou sans catalyseur. On peut également utiliser des coupes pétrolières légères type naphta, de préférence des coupes pétrolières légères type naphta straight-run. De manière préférée, le solvant polaire utilisé est un hydrocarbure monoa-

[0036] Le solvant apolaire utilisé dans le procédé selon l'invention est de préférence un solvant composé d'hydrocarbure(s) saturé(s) comprenant un nombre de carbone supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 9. Ces solvants sont utilisés purs ou en mélange (par exemple: mélange d'alcane et /ou de cycloalcane ou bien de coupes pétrolières légères type naphta, de préférence des coupes pétrolières légères type naphta straight-run).

[0037] Le choix des conditions de température et de pression de l'extraction selon l'invention combiné au choix de la nature des solvants et au choix de la combinaison de solvants apolaire et polaire dans au moins une des étapes de désasphaltage permettent d'ajuster les performances du procédé selon l'invention pour accéder notamment à un domaine de sélectivité jusque-là inaccessible avec le désasphaltage classique.

[0038] Dans le cas de la présente invention, l'optimisation de ces clefs de réglage (nature des solvants, proportions relatives des solvants polaire et apolaire et conditions subcritiques du solvant ou du mélange de solvant utilisé) permet de séparer la charge en au moins deux fractions: une fraction asphalte dite ultime enrichie en impuretés et en composés réfractaires à la valorisation, une fraction huile désasphaltée enrichie en structures des résines et des asphaltènes les moins polaires non réfractaires. De ce fait, il est possible d'imposer des conditions opératoires plus sévères dans l'étape d'hydroconversion, et d'atteindre ainsi des niveaux de conversions supérieurs tout en réduisant la fréquence des arrêts lors du fonctionnement des unités d'hydroconversion.

[0039] Avantagusement, la proportion de solvant polaire dans le mélange de solvant polaire et de solvant apolaire est comprise entre 0,1 et 99,9% volume/volume, de préférence entre 0,1 et 95%, de manière préférée entre 1 et 95%, de manière plus préférée entre 1 et 90%, de manière encore plus préférée entre 1 et 85%, et de manière très préférée entre 1 et 80%.

[0040] La proportion de solvant polaire dans le mélange de solvant polaire et apolaire est fonction de la nature de la charge lourde d'hydrocarbures, les structures moléculaires composant ladite charge variant d'une charge à une autre. Toutes les charges ne présentent pas un caractère réfractaire identique. Le taux d'asphalte à extraire n'est donc pas forcément le même selon la nature de la charge.

[0041] La nature de la charge dépend également de son origine qui peut être pétrolière, d'origine du charbon ou d'origine biomasse.

[0042] L'étape a) de désasphaltage sélectif présente l'avantage de permettre une amélioration considérable du rendement total en huile désasphaltée DAO sur toute une gamme jusque-là inexplorée par le désasphaltage classique. Pour une charge donnée dont le rendement total en huile désasphaltée obtenu est plafonné à 75% (extraction au normal heptane), le désasphaltage sélectif permet de couvrir par ajustement de la proportion solvant polaire et de solvant apolaire, combiné aux conditions d'extraction, la gamme 75-99,9% de rendement en huile désasphaltée.

[0043] Le rendement total en huile désasphaltée de l'étape a) est avantagusement compris entre 50 et 99,9%, de préférence entre 75 et 99,9%, de manière plus préférée entre 80 et 99,9%.

[0044] Un autre avantage selon l'invention est de permettre, grâce au désasphaltage sélectif selon l'étape a), la réduction de la fraction asphalte dont le rendement peut être largement plus bas par rapport à une mise en oeuvre par désasphaltage classique, pour une charge donnée. Selon le procédé selon l'invention, ce rendement est réduit à la fourchette 0,1 à 30% en fonction du rapport solvant apolaire/polaire. Il est d'autant plus réduit que la proportion en solvant polaire dans le mélange est élevée. En conséquence, le domaine d'extraction de l'asphalte avec un rendement dans la gamme 0,1-50%, particulièrement 0,1-30%, de manière préférée 0,1-25%, de manière plus préférée 0,1-15% est désormais couvert. Il est fonction de la sélectivité désirée pour une charge donnée ainsi que de la nature de la charge. Ceci est un point d'intérêt sachant la valorisation de l'asphalte (fraction pénalisante) constitue toujours une véritable limitation pour les schémas incluant ce type de procédé. Selon le procédé de l'invention, l'étape a) peut être réalisée en deux étapes. En effet, la nature du solvant et/ou la proportion et/ou la polarité intrinsèque du solvant polaire dans le mélange de solvant peut être ajustée suivant que l'on désire extraire l'asphalte lors d'une première étape de désasphaltage ou lors d'une deuxième étape de désasphaltage.

[0045] Dans un premier mode de réalisation, l'étape a) du procédé selon l'invention est mise en oeuvre dans une configuration dite de polarité décroissante, c'est-à-dire que la polarité du mélange de solvants utilisé lors de la première étape de désasphaltage est supérieure à celle du solvant ou mélange de solvants utilisé lors de la deuxième étape de désasphaltage. Cette configuration permet d'extraire lors de la première étape de désasphaltage une fraction de phase

asphalte dite ultime et une fraction d'huile désasphaltée complète dite DAO complète; deux fractions dites huile désasphaltée lourde et huile désasphaltée légère étant extraites de la DAO complète lors de la deuxième étape de désasphaltage.

[0046] Dans un second mode de réalisation, l'étape a) du procédé selon l'invention est mise en oeuvre dans une configuration dite de polarité croissante, c'est-à-dire que la polarité du solvant ou mélange de solvants utilisé lors de la première étape de désasphaltage est inférieure à celle du mélange de solvants utilisé lors de la deuxième étape de désasphaltage. Dans une telle configuration, on extrait lors de la première étape une fraction d'huile désasphaltée dite légère et un effluent comprenant une phase huile et une phase asphalte; ledit effluent étant soumis à une deuxième étape de désasphaltage pour extraire une fraction de phase asphalte et une fraction d'huile désasphaltée lourde dite DAO lourde.

Premier mode de réalisation

[0047] Selon ce mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend au moins :

a1) une première étape de désasphaltage sélectif comprenant la mise en contact de la charge lourde d'hydrocarbures avec un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire étant ajustées de manière à obtenir au moins une fraction de phase asphalte et une fraction d'huile désasphaltée complète dite DAO complète; et

a2) une deuxième étape de désasphaltage comprenant la mise en contact de la fraction d'huile désasphaltée complète dite DAO complète issue de l'étape a1) avec soit un solvant apolaire soit un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire dans le mélange étant ajustées de manière à obtenir au moins une fraction d'huile désasphaltée légère dite DAO légère et une fraction d'huile désasphaltée lourde dite DAO lourde,

dans lequel lesdites étapes de désasphaltage sont mises en oeuvre dans les conditions subcritiques du solvant ou du mélange de solvants utilisé et dans lequel la fraction d'huile désasphaltée lourde dite DAO lourde est envoyée dans l'étape b).

[0048] La première étape de désasphaltage permet ainsi d'extraire sélectivement et ce, de manière optimale et adaptée à chaque charge, une fraction de phase asphalte dite ultime, enrichie en impuretés et en composés réfractaires à la valorisation, tout en laissant solubilisée dans la fraction huile désasphaltée complète dite DAO complète tout ou partie des structures polaires des résines lourdes et des asphaltènes les moins polaires, qui elles, ne sont pas réfractaires pour les étapes de conversion et raffinage en aval. Ainsi, selon la proportion de solvant apolaire/polaire, le rendement en huile désasphaltée DAO peut être considérablement amélioré et de fait le rendement en asphalte considérablement minimisé. Ceci est un point d'intérêt sachant que la valorisation de l'asphalte (fraction pénalisante) constitue toujours une véritable limitation pour les schémas incluant ce type de procédé.

[0049] L'huile désasphaltée DAO complète issue de l'étape a1) avec au moins en partie le mélange de solvants est de préférence soumise à au moins une étape de séparation dans laquelle l'huile désasphaltée complète dite DAO complète est séparée d'au moins une partie du mélange de solvants, ou au moins une étape de séparation dans laquelle l'huile désasphaltée complète dite DAO complète est séparée uniquement du solvant apolaire ou uniquement du solvant polaire, avant d'être envoyée dans l'étape a2).

[0050] Dans une variante du procédé, l'huile désasphaltée complète dite DAO complète issue de l'étape a1) avec au moins en partie le mélange de solvants selon l'invention est soumise à au moins deux étapes de séparation successives permettant de séparer individuellement les solvants dans chaque étape. Ainsi, par exemple, dans une première étape de séparation le solvant apolaire est séparé du mélange d'huile désasphaltée complète dite DAO complète et de solvant polaire; et dans une deuxième étape de séparation le solvant polaire est séparé de l'huile désasphaltée complète dite DAO complète.

[0051] Les étapes de séparation sont avantageusement réalisées dans des conditions supercritiques ou subcritiques.

[0052] A l'issue de l'étape de séparation, l'huile désasphaltée complète dite DAO complète séparée des solvants peut être envoyée préalablement dans au moins une colonne de stripping avant d'être envoyée dans la deuxième étape (étape a2) de désasphaltage.

[0053] Le mélange de solvants polaire et apolaire ou les solvants individuellement séparés sont avantageusement recyclés dans le procédé en mélange ou par le biais de deux bacs contenant individuellement le solvant polaire et le solvant apolaire. Dans une variante du procédé seul le solvant apolaire est recyclé dans son bac d'appoint. Lorsque les solvants recyclés sont en mélange, la proportion apolaire/polaire est vérifiée en ligne dans le procédé et réajustée au besoin via les bacs d'appoint contenant individuellement le solvant polaire et le solvant apolaire. Lorsque les solvants sont individuellement séparés, lesdits solvants sont individuellement recyclés vers les bacs d'appoint respectifs.

[0054] La phase asphalte séparée de la première étape de désasphaltage est de préférence à l'état liquide et est généralement diluée au moins en partie avec une portion du mélange de solvants selon l'invention, dont la quantité peut aller jusqu'à 200%, de préférence entre 30 et 80% du volume d'asphalte soutiré. L'asphalte extrait avec au moins en partie le mélange de solvants polaire et apolaire à l'issue de l'étape d'extraction peut être mélangé avec au moins un fluxant de manière à être soutiré plus facilement. Le fluxant utilisé peut être tout solvant ou mélange de solvant pouvant solubiliser ou disperser l'asphalte. Le fluxant peut être un solvant polaire choisi parmi les hydrocarbures monoaromatiques, de préférence le benzène, le toluène ou le xylène; les diaromatiques ou polyaromatiques; les hydrocarbures naphthéno-hydrocarbures aromatiques tels que la tétraline ou l'indane; les hydrocarbures aromatiques hétéroatomiques; les solvants polaires à poids moléculaire correspondant à des températures d'ébullition comprises par exemple entre 200°C et 600°C telles que un LCO (light cycle oil de FCC), un HCO (Heavy cycle oil de FCC), slurry de FCC, HCGO (heavy coker gas-oil), ou un extrait aromatique ou une coupe extra-aromatique extraite d'une chaîne huile, les coupes VGO issues d'une conversion de fractions résiduelles et/ou de charbon et/ou de biomasse. Le rapport de volume de fluxant sur la masse de l'asphalte est déterminé de manière à ce que le mélange puisse être facilement soutiré.

[0055] La deuxième étape de désasphaltage peut être mise en oeuvre sur au moins une partie, de préférence la totalité de l'huile désasphaltée complète dite DAO complète issue de la première étape de désasphaltage en présence d'un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire dans les conditions subcritiques pour le mélange de solvants utilisé. La deuxième étape de désasphaltage peut être également mise en oeuvre sur au moins une partie, de préférence la totalité de l'huile désasphaltée complète dite DAO complète issue de la première étape de désasphaltage en présence d'un solvant apolaire dans les conditions subcritiques pour le solvant utilisé. La polarité dudit solvant ou mélange de solvants est de préférence inférieure à celle du mélange de solvant utilisé dans la première étape de désasphaltage. Cette extraction est effectuée de manière à obtenir une fraction d'huile désasphaltée lourde dite DAO lourde comprenant majoritairement la famille des résines et des asphaltènes les moins polaires, et une fraction d'huile désasphaltée légère dite DAO légère comprenant majoritairement la famille des hydrocarbures saturés et la famille des hydrocarbures aromatiques.

[0056] Au moins une partie, de préférence la totalité de ladite fraction d'huile désasphaltée lourde dite DAO lourde est envoyée dans l'étape b) d'hydroconversion.

[0057] Au moins une partie de la fraction huile désasphaltée légère dite DAO légère seule ou en mélange avec au moins une partie de ladite fraction distillat sous-vide bouillant à une température comprise entre 360 et 520°C voire 540°C issue de l'étape de séparation de la fraction liquide lourde issue de l'étape d) est avantageusement envoyée vers des unités de post-traitement telles qu'une unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ou de craquage catalytique.

Second mode de réalisation

[0058] Dans un second mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend au moins :

a'1) une première étape de désasphaltage comprenant la mise en contact de la charge lourde d'hydrocarbures avec soit un solvant apolaire, soit un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire du mélange étant ajustées de manière à obtenir au moins une fraction huile désasphaltée légère dite DAO légère et un effluent comprenant une phase huile et une phase asphalte; et

a'2) une deuxième étape de désasphaltage comprenant la mise en contact de l'effluent issu de l'étape a'1) avec un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire étant ajustées de manière à obtenir au moins une fraction de phase asphalte et une fraction d'huile désasphaltée dite DAO lourde,

dans lequel lesdites étapes de désasphaltage sont mises en oeuvre dans les conditions subcritiques du solvant ou du mélange de solvants utilisé et dans lequel la fraction d'huile désasphaltée lourde dite DAO lourde est envoyée dans l'étape b).

[0059] Dans le présent mode de réalisation, l'ordre d'extraction des catégories de produits est inversé: la polarité du solvant ou du mélange de solvant utilisé dans la première étape de désasphaltage est inférieure à celle du mélange de solvants utilisé dans la deuxième étape de désasphaltage.

[0060] La première étape de désasphaltage permet ainsi d'extraire sélectivement de la charge lourde d'hydrocarbures une fraction huile désasphaltée légère dite DAO légère et un effluent comprenant une phase huile et une phase asphalte. La première étape de désasphaltage (étape a'1) peut être mise en oeuvre aussi bien avec un solvant apolaire qu'avec un mélange de solvant selon l'invention. La nature, la proportion et/ou la polarité du solvant polaire dans le mélange de solvant est adaptée, dans les conditions subcritiques du solvant ou du mélange de solvants utilisé, de manière à extraire

une fraction d'huile désasphaltée légère comprenant majoritairement la famille des hydrocarbures saturés et la famille des hydrocarbures aromatiques.

[0061] Au moins une partie de la fraction huile désasphaltée légère dite DAO légère seule ou en mélange avec au moins une partie de ladite fraction distillat sous-vide bouillant à une température comprise entre 360 et 520°C voire 540°C issue de l'étape de séparation de la fraction liquide lourde issue de l'étape d) est avantageusement envoyée vers des unités de post-traitement telles que une unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ou de craquage catalytique.

[0062] L'effluent comprenant une phase huile et une phase asphalte, extrait de la première étape de désasphaltage peut contenir au moins en partie le solvant apolaire ou le mélange de solvants selon l'invention. Avantageusement selon l'invention, ledit effluent est soumis à au moins une étape de séparation dans laquelle il est séparé d'au moins une partie du solvant apolaire ou d'au moins une partie du mélange de solvants, ou au moins une étape de séparation dans lequel ledit effluent est séparé uniquement du solvant apolaire ou uniquement du solvant polaire contenu dans le mélange de solvants, avant d'être envoyé dans l'étape a'2).

[0063] Dans une variante du procédé selon l'invention, ledit effluent peut être soumis à au moins deux étapes de séparation successives permettant de séparer individuellement les solvants dans chaque étape de séparation, avant d'être envoyé dans l'étape a'2).

[0064] Les étapes de séparation sont avantageusement réalisées dans des conditions supercritiques ou subcritiques.

[0065] A l'issue de l'étape de séparation, l'effluent comprenant la phase huile et la phase asphalte séparé du solvant ou du mélange de solvants selon l'invention peut être envoyé préalablement dans au moins une colonne de stripping avant d'être envoyé dans la deuxième étape de désasphaltage.

[0066] Le mélange de solvants polaire et apolaire ou les solvants individuellement séparés sont avantageusement recyclés dans le procédé en mélange ou par le biais de deux bacs contenant individuellement le solvant polaire et le solvant apolaire. Dans une variante du procédé seul le solvant apolaire est recyclé dans son bac d'appoint. Lorsque les solvants recyclés sont en mélange, la proportion apolaire/polaire est vérifiée en ligne dans le procédé et réajustée au besoin via les bacs d'appoint contenant individuellement le solvant polaire et le solvant apolaire. Lorsque les solvants sont individuellement séparés, lesdits solvants sont individuellement recyclés vers les bacs d'appoint respectifs.

[0067] La deuxième étape de désasphaltage est mise en oeuvre sur l'effluent comprenant une phase huile et une phase asphalte issue de la première étape de désasphaltage a'1) en présence d'un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire dans les conditions subcritiques pour le mélange de solvants utilisé. La polarité dudit mélange de solvants est de préférence supérieure à celle du solvant ou du mélange de solvant utilisé dans la première étape de désasphaltage. Cette extraction est effectuée de manière à extraire sélectivement de l'effluent, une fraction asphalte dite ultime, enrichie en impuretés et en composés réfractaires à la valorisation, tout en laissant solubilisées dans une fraction d'huile désasphaltée lourde dite DAO lourde tout ou partie des structures polaires des résines et des asphaltènes les moins polaires restant généralement contenues dans la fraction asphalte dans le cas de désasphaltage classique.

[0068] Au moins une partie, de préférence la totalité de ladite fraction d'huile désasphaltée lourde dite DAO lourde est envoyée dans l'étape b) d'hydroconversion.

Etape b) d'hydroconversion de la fraction d'huile désasphaltée issue de l'étape a)

[0069] Conformément à l'étape b) du procédé selon l'invention, la fraction d'huile désasphaltée issue de l'étape a) subit une étape b) d'hydroconversion en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur triphasique, ledit réacteur contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion et fonctionnant en lit bouillonnant, à courant ascendant de liquide et de gaz et comportant au moins un moyen de soutirage dudit catalyseur hors dudit réacteur et au moins un moyen d'appoint de catalyseur frais dans ledit réacteur, dans des conditions permettant d'obtenir un effluent comprenant une fraction gazeuse contenant majoritairement les composés H_2 et H_2S , et une fraction liquide à teneur réduite en carbone Conradson, en métaux, en soufre et en azote,

[0070] L'étape b) d'hydroconversion de la charge selon l'invention est généralement effectuée dans des conditions classiques d'hydroconversion en lit bouillonnant d'une fraction hydrocarbonée liquide. On opère habituellement sous une pression absolue comprise entre 2 et 35 MPa, de préférence entre 5 et 25 MPa et de manière préférée, entre 6 et 20 MPa, à une température comprise entre 300 et 550°C et de préférence comprise entre 350 et 500°C. La vitesse spatiale horaire (VVH) et la pression partielle d'hydrogène sont des facteurs importants que l'on choisit en fonction des caractéristiques du produit à traiter et de la conversion souhaitée. De préférence, la VVH est comprise entre 0,1 h^{-1} et 10 h^{-1} et de manière préférée entre 0,15 h^{-1} et 5 h^{-1} . La quantité d'hydrogène mélangée à la charge est de préférence comprise entre 50 et 5000 normaux mètres cube (Nm^3) par mètre cube (m^3) de charge liquide et de manière préférée, entre 100 et 2000 Nm^3/m^3 , et de manière très préférée entre 200 et 1000 Nm^3/m^3 .

[0071] L'étape b) est avantageusement mise en oeuvre dans un ou plusieurs réacteurs triphasiques d'hydroconversion, de préférence un ou plusieurs réacteurs triphasiques d'hydroconversion avec des ballons décanteurs intermédiaires. Chaque réacteur comporte avantageusement une pompe de recirculation permettant le maintien du catalyseur en lit

bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie d'une fraction liquide avantageusement soutirée en tête du réacteur et réinjecté en bas du réacteur.

[0072] Le catalyseur d'hydroconversion utilisé dans l'étape b) du procédé selon l'invention est avantageusement un catalyseur granulaire de taille de l'ordre de 1 mm. Le catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudés ou de billes. Typiquement, le catalyseur comprend un support, dont la répartition poreuse est adaptée au traitement de la charge, de préférence amorphe et de manière très préférée de l'alumine, un support silice-alumine étant aussi envisageable dans certains cas et au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et de préférence le nickel, ledit élément du groupe VIII étant de préférence utilisé en association avec au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène et de préférence, le métal du groupe VIB est le molybdène.

[0073] De préférence, le catalyseur d'hydroconversion comprend le nickel en tant qu'élément du groupe VIII et le molybdène en tant qu'élément du groupe VIB. La teneur nickel est avantageusement comprise entre 0,5 à 15 % exprimée en poids d'oxyde de nickel (NiO) et de préférence entre 1 à 10 % poids et la teneur en molybdène est avantageusement comprise entre 1 et 40 % exprimée en poids de trioxyde de molybdène (MoO₃), et de préférence entre 4 et 20 % poids. Ledit catalyseur peut également avantageusement contenir du phosphore, la teneur en oxyde de phosphore étant de préférence inférieure à 20 % poids et de préférence inférieure à 10 % poids.

[0074] Avantageusement, on peut injecter un précurseur catalytique (ou additif catalytique) soit avec la charge de l'unité d'hydroconversion opérant en lit bouillonnant, soit au séparateur inter-étape entre deux réacteurs, soit à l'entrée d'un des autres réacteurs. Le terme "précurseur catalytique ou additif catalytique" se réfère ici à un catalyseur d'hydroconversion dont les propriétés de taille et de densité sont telles qu'il est entraîné par la charge en conversion dans les zones réactionnelle d'hydroconversion, par opposition au catalyseur décrit ci-dessus non circulant.

[0075] Le catalyseur d'hydroconversion usagé peut conformément au procédé selon l'invention être en partie remplacé par du catalyseur frais par soutirage, de préférence en bas du réacteur et par introduction, soit en haut soit en bas du réacteur, de catalyseur frais ou régénéré ou réjuvené, de préférence à intervalle de temps régulier et de manière préférée par bouffée ou de façon quasi continue. Le taux de remplacement du catalyseur d'hydroconversion usé par du catalyseur frais est avantageusement compris entre 0,01 kilogramme et 10 kilogrammes par mètre cube de charge traitée, et de préférence entre 0,3 kilogramme et 3 kilogrammes par mètre cube de charge traitée. Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant avantageusement le fonctionnement continu de cette étape d'hydroconversion.

[0076] Il est possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme puis de renvoyer ce catalyseur régénéré dans l'étape b) d'hydroconversion. Il est également possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de réjuvenation dans laquelle on élimine la majeure partie des métaux déposés, avant d'envoyer le catalyseur usé et réjuvené dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme puis de renvoyer ce catalyseur régénéré dans l'étape b) d'hydroconversion.

[0077] L'étape b) du procédé selon l'invention est avantageusement mise en oeuvre dans les conditions du procédé H-Oil™ tel que décrit par exemple dans les brevets US-A-4,521,295 ou US-A-4,495,060 ou US-A-4,457,831 ou US-A-4,354,852 ou dans l'article Aiche, March 19-23, 1995, HOUSTON, Texas, paper number 46d, Second génération ebullated bed technology.

[0078] Le catalyseur d'hydroconversion utilisé dans l'étape b) d'hydroconversion permet avantageusement d'assurer à la fois la déméthallation et la désulfuration, dans des conditions permettant d'obtenir un effluent comprenant une fraction gazeuse contenant majoritairement les composés H₂ et H₂S, et une fraction liquide à teneur réduite en carbone Conradson, en métaux, en soufre et en azote.

Etape c) de séparation de l'effluent issu de l'étape b)

[0079] L'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion subit ensuite conformément à l'étape c) du procédé selon l'invention, une séparation pour obtenir une fraction gazeuse contenant majoritairement les composés H₂ et H₂S et une fraction liquide à teneur réduite en carbone Conradson, en métaux, en soufre et en azote.

[0080] Cette séparation comprend tout moyen de séparation connu par l'homme du métier. De préférence, cette séparation est réalisée par un ou plusieurs ballons de flash en série, et de manière préférée par un enchaînement de deux ballons de flash successifs.

Etape d) optionnelle de séparation de la fraction liquide issue de l'étape c)

[0081] Avantageusement selon l'invention, la fraction liquide issue de l'étape c) subit ensuite conformément à l'étape d), une étape de séparation pour obtenir une fraction liquide légère bouillant à une température inférieure à 360°C, de préférence inférieure à 375°C et une fraction liquide lourde bouillant à une température supérieure à 360°C, de préférence supérieure à 375°C.

[0082] Dans l'étape d) de séparation, les conditions sont choisies de manière à ce que le point de coupe soit de 360°C, de préférence de 375°C permette d'obtenir deux fractions liquides, une fraction liquide dite légère, et une fraction liquide dite lourde.

[0083] La fraction liquide légère directement obtenue en sortie de l'étape d) de séparation seule ou en mélange avec la fraction gazeuse issue de l'étape c) est ensuite avantageusement séparée des gaz légers (H₂, H₂S, NH₃ et C₁-C₄) par tout moyen de séparation connu de l'homme du métier tel que par exemple par passage dans un ballon de flash, de manière à récupérer l'hydrogène gazeux qui est avantageusement recyclé après purification dans l'étape b) d'hydroconversion.

[0084] Ladite fraction liquide légère, avantageusement séparée desdits gaz légers et bouillant à une température inférieure à 360°C, de préférence inférieure à 375°C comprend majoritairement une fraction bouillant à une température inférieure à 180°C correspondant à la fraction essence, une fraction gazole bouillant à une température comprise entre 180 et 360°C voire entre 180 et 375°C.

[0085] Ladite fraction liquide légère est ensuite avantageusement envoyée dans une étape de séparation, de préférence dans une colonne de distillation atmosphérique pour en séparer lesdites fractions.

[0086] La fraction liquide lourde obtenue en sortie de l'étape d) et bouillant à une température supérieure à 360°C, de préférence supérieure à 375°C contient au moins une partie de la fraction gazole bouillant entre 250 et 375°C, une fraction bouillant entre 360 et 520°C voire 540°C, de préférence entre 375 et 520°C voire 540°C, appelée distillat sous-vide (ou VGO selon la terminologie anglo-saxonne) et une fraction non convertie bouillant à une température supérieure à 520°C voire 540°C, appelée résidu sous-vide. Ladite fraction distillat sous-vide (ou VGO selon la terminologie anglo-saxonne) comprend une fraction distillat sous-vide dite légère (ou VGO léger) bouillant entre 360 et 400°C voire 420°C et une fraction distillat sous-vide dite lourde (ou VGO lourd) bouillant entre 400 et 520 °C voire 540°C et de préférence entre 420 et 520 °C voire 540°C.

[0087] Ladite fraction liquide lourde est avantageusement envoyée dans une étape de séparation, de préférence dans une colonne de distillation sous-vide pour en séparer lesdites fractions. Les fractions distillats sous-vide légère (ou VGO léger) et lourde (ou VGO lourd) peuvent être individuellement séparées ou pas au cours de ladite étape de séparation.

[0088] Dans une variante du procédé selon l'invention, au moins une partie du résidu sous-vide bouillant à une température supérieure à 520°C voire 540°C est renvoyée dans l'étape a) de désasphaltage en mélange avec la charge.

[0089] Dans une variante du procédé selon l'invention, au moins une partie de la fraction distillat sous-vide (VGO), avantageusement issue de l'étape de séparation de la fraction liquide lourde issue de l'étape d), est renvoyée dans l'étape b) d'hydroconversion en mélange avec la fraction d'huile désasphaltée issue de l'étape a).

[0090] Ceci présente l'avantage d'améliorer la sélectivité en gazole, produit fini recherché dans le schéma du procédé, et ce en faisant subir une seconde passe au distillat sous-vide (VGO) dans l'étape b) d'hydroconversion.

[0091] Un autre intérêt d'un tel recyclage est de fournir un levier supplémentaire permettant d'aller plus loin dans la solubilisation dans la fraction d'huile désasphaltée (DAO) des structures polaires des résines lourdes et des asphaltènes.

[0092] Le recyclage du distillat sous-vide (VGO) essentiellement exempt d'asphaltènes permet de diluer les asphaltènes présents dans la fraction d'huile désasphaltée (DAO) envoyée dans l'étape b) d'hydroconversion. En conséquence, la phase d'asphalte s'en trouve réduite et la conversion globale du système améliorée.

[0093] D'autre part, le distillat sous-vide (VGO) de par son caractère aromatique prépondérant permet, lors de son recyclage dans le lit bouillonnant de stabiliser le milieu traité en solubilisant et/ou peptisant et/ou dispersant les structures moléculaires propices à la formation des sédiments et ainsi d'améliorer l'opérabilité du schéma.

[0094] Lorsque la fraction distillat sous-vide (VGO) bouillant entre 400 et 520 °C voire 540°C est renvoyée dans l'unité de lit bouillonnant une partie cette fraction correspondant à la fraction distillat sous-vide léger se vaporise et pénalise le temps de résidence du liquide dans l'unité de lit bouillonnant.

[0095] Ainsi, dans une autre variante du procédé selon l'invention, seule au moins une partie de la fraction distillat sous-vide lourd (ou VGO lourd) bouillant entre 400 et 520 °C voire 540°C et de préférence entre 420 et 520 °C voire 540°C, avantageusement issue de l'étape de séparation de la fraction liquide lourde issue de l'étape d), est renvoyée dans l'étape b) d'hydroconversion en mélange avec la fraction d'huile désasphaltée issue de l'étape a).

Exemples

Exemple 1 (comparatif) : SDA conventionnel suivi d'une étape d'hydroconversion

[0096] La charge, un résidu sous-vide Oural (VR Oural), est envoyée dans une unité de désasphaltage classique. Le solvant utilisé est du pentane. Les caractéristiques de la charge et de l'huile désasphaltée obtenue (DAO1) sont détaillées ci-dessous dans le tableau 1. Les conditions du désasphaltage sont :

- un taux de solvant/charge de 8/1,
- une pression dans l'unité de désasphaltage de 3,7 MPa (absolu : abrégé abs dans la suite des exemples)
- et une température d'extraction de 180°C.

Tableau 1 : Composition de la charge et de l'huile désasphaltée DAO1

	VR Oural	DAO 1
Densité	1.003	0.972
CCR (% pds)	14.5	9
C7 Asph (% pds)	5.2	0.05
Ni (ppm)	50	12
V (ppm)	170	42
N (ppm)	5300	4360
S (% pds)	2.72	2.45
%pds = pourcentage poids; ppm= partie par millions; C7 Asph = Asphaltènes C7, Ni = Nickel; V = Vanadium; N = Azote; S = Soufre.		

[0097] L'huile désasphaltée DAO1 est traitée dans une unité d'hydroconversion en lit bouillonnant dans les conditions opératoires :

- de 15 MPa (abs) de pression,
- une température de 435°C,
- et en présence d'un catalyseur du type NiMo sur alumine.

[0098] Les rendements (tableau 2) sont indiqués sur une base 100% poids par rapport à la charge d'entrée.

Tableau 2 : Rendements

H ₂ S + NH ₃	0.15
Gaz	2.49
Essence (PI-180°C)	10.87
Gazole(180°C-360°C)	23.56
VGO (360°C-540°C)	31.25
VR (540°C+)	10.83
DAO	0
Asphalte SDA	22.00
Total	101.15
Consommation H₂	1.15

[0099] La conversion globale de la fraction 540+ de la charge d'entrée est de 67%.

Exemple 2 (selon l'invention): SDA sélectif suivi d'une étape d'hydroconversion

[0100] La même charge que celle utilisée dans l'exemple 1 est envoyée dans une unité de désasphaltage sélectif. Le solvant utilisé est un mélange d'heptane(C7)/toluène dans un rapport 96/4 volume/volume. Les caractéristiques de la charge et de l'huile désasphaltée (DAO2) obtenue sont détaillées dans le tableau 3. Les conditions du désasphaltage sont :

- un taux de solvant/charge de 8/1,
- une pression dans l'unité de désasphaltage sélectif de 4 MPa (abs)
- et une température d'extraction de 240°C.

Tableau 3 : Composition de la charge et de l'huile désasphaltée DAO2

	VR Oural	DAO 2
Densité	1.003	0.988
CCR (% pds)	14.5	10.4
C7 Asph (% pds)	5.2	0.09
Ni (ppm)	50	18

(suite)

	VR Oural	DAO 2
V (ppm)	170	60
N (ppm)	5300	4611
S (% pds)	2.72	2.54
%pds = pourcentage poids; ppm= partie par millions; C7 Asph = Asphaltènes C7, Ni = Nickel; V = Vanadium; N = Azote; S = Soufre.		

[0101] L'huile désasphaltée (DAO2) représente par rapport à l'huile désasphaltée DAO1 de l'exemple 1 une coupe plus large de la charge d'entrée (85% pds contre 78% pds). Cette huile désasphaltée contient par ailleurs 0,1% d'asphaltènes C7 (C7 Asph) correspondant à la spécification maximum imposée en entrée de l'unité d'hydroconversion. L'unité d'hydroconversion en lit bouillonnant est mise en oeuvre dans les conditions opératoires :

- de 15 MPa (abs) de pression,
- une température de 435°C
- et en présence d'un catalyseur du type NiMo sur alumine.

[0102] Les rendements sont indiqués sur une base 100 poids par rapport à la charge d'entrée.

Tableau 4 : Rendements

H ₂ S + NH ₃	2.57
Gaz	6.98
Essence (PI-180°C)	11.54
Gazole(180°C-360°C)	39.24
VGO (360°C-540°C)	20.66
VR (540°C+)	6.08
DAO	0
Asphalte SDA	15.00
Total	102.07
Consommation H₂	2.07

[0103] La conversion globale de la fraction 540+ de la charge d'entrée a été améliorée et est dorénavant de 79%.

Exemple 3 (selon l'invention): SDA sélectif suivi d'une étape d'hydroconversion avec un recyclage de la coupe VGO

[0104] La même charge que celle utilisée dans l'exemple 1 est envoyée dans une unité de désasphaltage sélectif. Le solvant utilisé est un mélange d'heptane(C7)/toluène dans un rapport 95/5 volume/volume. Les caractéristiques de la charge et de l'huile désasphaltée (DAO3) obtenue sont détaillées ci-dessous dans le tableau 5. Les conditions du désasphaltage sont :

- un taux de solvant/charge de 8/1,
- une pression dans l'unité de désasphaltage sélectif de 4 MPa (abs)
- et une température d'extraction de 240°C.

[0105] Le rapport C7/toluène est diminué pour encore améliorer le rendement en huile désasphaltée (DAO3). La teneur en asphaltènes dans la DAO3 sélective dépasse la spécification maximum de 0,1% pds fixée à l'entrée de l'unité d'hydroconversion. Une partie du distillat sous-vide (VGO) issu de l'étape de séparation de la fraction liquide lourde séparée de l'étape d) du procédé est envoyé en mélange avec l'huile désasphaltée (DAO3) dans le lit-bouillonnant. Le rapport en poids VGO/DAO3 est fixé à 20/80 pour respecter la spécification maximum de 0,1% poids d'asphaltènes C7 (C7 Asph). Les caractéristiques du mélange sont présentées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Composition de la charge, de l'huile désasphaltée DAO3, du VGO et du mélange VGO/DAO3

	VR Oural	DAO 3	VGO	Mélange DAO3 /VGO
Densité	1.003	0.993	0.845	0.959
CCR (%pds)	14.5	11.9	0.2	9.6
C7 Asph (% pds)	5.2	0.12	0.0	0.10
Ni (ppm)	50	28	0.0	22
V (ppm)	170	94	0.0	75
N (ppm)	5300	4770	518	3920
S (% pds)	2.72	2.61	0.05	2.10
%pds = pourcentage poids; ppm= partie par millions; C7 Asph = Asphaltènes C7, Ni = Nickel; V = Vanadium; N = Azote; S = Soufre.				

[0106] Le mélange VGO/DAO3 est envoyé dans l'unité d'hydroconversion en lit bouillonnant dans les conditions opératoires :

- de 15 MPa (abs) de pression,
- une température de 435°C
- et en présence d'un catalyseur du type NiMo sur alumine.

[0107] Les rendements sont indiqués sur une base 100 poids par rapport à la charge d'entrée.

Tableau 6 : Rendements

H ₂ S + NH ₃	2.34
Gaz	7.52
Essence (PI-180°C)	12.34
Gazole(180°C-360°C)	42.00
VGO (360°C-540°C)	21.69
VR (540°C+)	6.33
DAO	0
Asphalte SDA	10
Total	102.22
Conso. H₂	2.22

[0108] La conversion globale de la fraction 540+ de la charge d'entrée est de 84%. La sélectivité en gazole et en essence a été améliorée respectivement de 2,76% pds et de 0,80% pds.

Revendications

1. Procédé de conversion d'une charge lourde d'hydrocarbures ayant une température initiale d'ébullition d'au moins 300°C comprenant les étapes suivantes :

- au moins une étape de désasphaltage sélectif de la charge lourde d'hydrocarbures par extraction liquide/liquide permettant de séparer au moins une fraction asphalte, au moins une fraction d'huile désasphaltée, au moins une desdites étapes de désasphaltage étant réalisée au moyen d'un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire du mélange de solvant étant ajustées selon les propriétés de la charge traitée et selon le rendement en asphalte et/ou la qualité de l'huile désasphaltée souhaité (e)(s), lesdites étapes de désasphaltage étant mises en oeuvre dans les conditions subcritiques du mélange des solvants utilisé,
- une étape d'hydroconversion de la fraction huile désasphaltée en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur triphasique, ledit réacteur contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion et fonctionnant en lit bouillonnant, à courant ascendant de liquide et de gaz et comportant au moins un moyen de soutirage dudit

catalyseur hors dudit réacteur et au moins un moyen d'appoint de catalyseur frais dans ledit réacteur, dans des conditions permettant d'obtenir un effluent comprenant une fraction gazeuse contenant majoritairement les composés H_2 et H_2S , et une fraction liquide à teneur réduite en carbone Conradson, en métaux, en soufre et en azote,

c) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape b) pour obtenir une fraction gazeuse contenant majoritairement les composés H_2 et H_2S et une fraction liquide à teneur réduite en carbone Conradson, en métaux, en soufre et en azote.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape a) comprend au moins :

a1) une première étape de désasphaltage sélectif comprenant la mise en contact de la charge lourde d'hydrocarbures avec un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire étant ajustées de manière à obtenir au moins une fraction de phase asphalte et une fraction d'huile désasphaltée complète dite DAO complète; et

a2) une deuxième étape de désasphaltage comprenant la mise en contact de la fraction d'huile désasphaltée complète dite DAO complète issue de l'étape a1) avec soit un solvant apolaire soit un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire dans le mélange étant ajustées de manière à obtenir au moins une fraction d'huile désasphaltée légère dite DAO légère et une fraction d'huile désasphaltée lourde dite DAO lourde,

dans lequel lesdites étapes de désasphaltage sont mises en oeuvre dans les conditions subcritiques du solvant ou du mélange de solvants utilisé et dans lequel la fraction d'huile désasphaltée lourde dite DAO lourde est envoyée dans l'étape b).

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel la fraction d'huile désasphaltée complète dite DAO complète issue de l'étape a1) avec au moins en partie le mélange de solvants est soumise à au moins une étape de séparation dans laquelle l'huile désasphaltée complète dite DAO complète est séparée d'au moins une partie du mélange de solvants, ou au moins une étape de séparation dans laquelle l'huile désasphaltée complète dite DAO complète est séparée uniquement du solvant apolaire ou uniquement du solvant polaire avant d'être envoyée dans l'étape a2).

4. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'huile désasphaltée complète dite DAO complète issue de l'étape a1) avec au moins en partie le mélange de solvants est soumise à au moins deux étapes de séparation successives permettant de séparer individuellement les solvants dans chaque étape, avant d'être envoyée dans l'étape a'2).

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape a) comprend au moins :

a'1) une première étape de désasphaltage comprenant la mise en contact de la charge lourde d'hydrocarbures avec soit un solvant apolaire, soit un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire du mélange étant ajustées de manière à obtenir au moins une fraction d'huile désasphaltée légère dite DAO légère et un effluent comprenant une phase huile et une phase asphalte; et

a'2) une deuxième étape de désasphaltage comprenant la mise en contact de l'effluent issu de l'étape a'1) avec un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire étant ajustées de manière à obtenir au moins une fraction de phase asphalte et une fraction d'huile désasphaltée dite DAO lourde,

dans lequel lesdites étapes de désasphaltage sont mises en oeuvre dans les conditions subcritiques du solvant ou du mélange de solvants utilisé et dans lequel la fraction d'huile désasphaltée lourde dite DAO lourde est envoyée dans l'étape b).

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel l'effluent issu de l'étape a'1) est soumis à au moins une étape de séparation dans laquelle il est séparé d'au moins une partie du solvant apolaire ou d'au moins une partie du mélange de solvants, ou au moins une étape de séparation dans lequel ledit effluent est séparée uniquement du solvant apolaire ou uniquement du solvant polaire contenu dans le mélange de solvants, avant d'être envoyé dans l'étape a'2).

7. Procédé selon la revendication 5 dans lequel l'effluent est soumis à au moins deux étapes de séparation successives permettant de séparer individuellement les solvants dans chaque étape de séparation, avant d'être envoyé dans

l'étape a'2).

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape b) est mise en oeuvre dans un ou plusieurs réacteurs triphasiques d'hydroconversion avec des ballons décanteurs intermédiaires.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape b) d'hydroconversion opère sous une pression absolue comprise entre 2 et 35 MPa, à une température comprise entre 300 et 550°C, à une vitesse spatiale horaire (VVH) comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹ et sous une quantité d'hydrogène mélangée à la charge comprise entre 50 et 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre une étape d) de séparation de la fraction liquide issue de l'étape c) en une fraction liquide légère bouillant à une température inférieure à 360°C et une fraction liquide lourde bouillant à une température supérieure à 360°C.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel au moins une partie de la fraction liquide légère issue de l'étape d) est envoyée dans une étape de séparation afin de produire une fraction essence bouillant à une température inférieure à 180°C, une fraction gazole bouillant à une température comprise entre 180 et 360°C voire entre 180 et 375°C.
12. Procédé selon la revendication 10 ou 11 dans lequel au moins une partie de la fraction liquide lourde issue de l'étape d) est envoyée dans une étape de séparation afin de produire une fraction distillat sous-vide bouillant à une température comprise entre 360 et 520°C et un résidu sous-vide bouillant au-dessus de 520°C.
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel au moins une partie de la fraction distillat sous-vide bouillant à une température comprise entre 360 et 520°C est renvoyée dans l'étape b) d'hydroconversion en mélange avec la fraction d'huile désasphaltée issue de l'étape a).
14. Procédé selon la revendication 12 dans lequel seule au moins une partie de la fraction distillat sous-vide lourde bouillant entre 400 et 520°C est renvoyée dans l'étape b) d'hydroconversion en mélange avec la fraction d'huile désasphaltée issue de l'étape a).
15. Procédé selon l'une des revendications 2 à 14 dans lequel au moins une partie de la fraction d'huile désasphaltée légère dite DAO légère, de préférence en mélange avec au moins une partie de ladite fraction distillat sous-vide bouillant à une température comprise entre 360 et 520°C est envoyée dans des unités de post-traitement telles qu'une unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ou de craquage catalytique.
16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15 dans lequel au moins une partie du résidu sous-vide bouillant à une température supérieure à 520°C est renvoyée dans l'étape a) de désasphaltage en mélange avec la charge.
17. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur d'hydroconversion est un catalyseur comprenant un support alumine et au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt, ledit élément du groupe VIII étant utilisé en association avec au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène.
18. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le solvant polaire utilisé à l'étape a) de désasphaltage est choisi parmi les solvants aromatiques purs ou naphthéno-aromatiques, les solvants polaires comportant des hétéro-éléments, ou leur mélange ou des coupes riches en aromatiques telles des coupes issues du FCC (Fluid Catalytic Cracking), des coupes dérivées du charbon, de la biomasse ou de mélange biomasse/charbon.
19. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le solvant apolaire utilisé à l'étape a) de désasphaltage comprend un solvant composé d'hydrocarbure saturé comprenant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 9.
20. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape a) est mise en oeuvre avec un rapport de volume du mélange de solvants polaire et apolaire sur la masse de la charge compris entre 1/1 et 10/1 exprimé en litres par kilogrammes.
21. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge est du pétrole brut ou une charge issue

de la distillation atmosphérique ou de la distillation sous-vide de pétrole brut, ou une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de charbon ou encore un distillat sous-vide ou encore une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de la biomasse ligno-cellulosique seule ou en mélange avec du charbon et/ou une fraction pétrolière résiduelle.

5

22. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on injecte un précurseur catalytique soit avec la charge de l'unité d'hydroconversion opérant en lit bouillonnant, soit au séparateur inter-étage entre deux réacteurs, soit à l'entrée d'un des autres réacteurs.

10

23. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la fraction légère obtenue en sortie de l'étape d) de séparation seule ou en mélange avec la fraction gazeuse issue de l'étape c) est séparée des gaz légers (H_2 , H_2S , NH_3 et C_1-C_4) de manière à récupérer l'hydrogène gazeux qui est recyclé après purification dans l'étape b) d'hydroconversion.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 15 30 5574

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)
X	US 4 493 765 A (LONG ROBERT B [US] ET AL) 15 janvier 1985 (1985-01-15)	1-7, 18-20	INV. C10G67/04 C10G21/00 C10C3/08
Y	* colonne 8, ligne 31 - colonne 9, ligne 33; figure 2 * * colonne 1, lignes 19-46 * * colonne 2, lignes 19-22,55-68 * * colonne 3, lignes 4-7,10-47 * * colonne 4, lignes 7-13,32-37,52-63 * * colonne 5, lignes 14-23,28-38,60-63 * * colonne 7, lignes 3-18,31-49,59-68 * * colonne 8, lignes 1-22 * * exemples 9,10,12 * -----	1-23	ADD. C10G65/10
Y	FR 2 964 388 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES) 9 mars 2012 (2012-03-09) * page 17, ligne 5 - page 18, ligne 6; figure 3 * * page 1, lignes 7-8 * * page 2, lignes 1-4,11-13,16-17 * * page 2, ligne 31 - page 3, ligne 3 * * page 3, lignes 8-19 * * page 4, lignes 4-10 * * page 5, lignes 19-21 * * page 5, ligne 35 - page 6, ligne 21 * * page 8, lignes 6-19,22-29 * * page 9, lignes 30-34 * * page 10, lignes 1-27 * * page 11, lignes 6-9 * * page 13, lignes 12-16 * ----- -/--	1-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C10G C10C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 22 septembre 2015	Examineur Marchand, Karin
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet 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	

1

EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 15 30 5574

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	FR 2 964 386 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 9 mars 2012 (2012-03-09) * page 11, ligne 31 - page 12, ligne 23; figure 1 * * page 1, lignes 1-4, 30-31 * * page 2, lignes 1-4, 19-34 * * page 3, lignes 8-21 * * page 5, ligne 20 - page 6, ligne 10 * * page 7, lignes 10-14, 25-29 *	1-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Y	GB 708 051 A (SOCONY VACUUM OIL CO INC) 28 avril 1954 (1954-04-28) * page 1, lignes 37-45 * * page 2, ligne 122 - page 3, ligne 3 * * page 3, lignes 53-58, 71-78, 97-104 * * tableaux VIII, IX * * page 9, lignes 10-19 * * page 10, lignes 37-41 *	1-23	
X	US 2008/093260 A1 (KOSEGLU OMER REFA [SA]) 24 avril 2008 (2008-04-24) * revendication 7 * * figure 1 *	1-7, 18-20 1-23	
X	US 2009/057195 A1 (POWERS CHRISTOPHER ALAN [US] ET AL) 5 mars 2009 (2009-03-05) * alinéas [0086] - [0091]; figures 3, 4 * * alinéa [0044] *	1,8,13, 15-23	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		22 septembre 2015	Marchand, Karin
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet 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			

EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)

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

EP 15 30 5574

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.

22-09-2015

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4493765 A	15-01-1985	EP 0128047 A1	12-12-1984
		US 4493765 A	15-01-1985
FR 2964388 A1	09-03-2012	FR 2964387 A1	09-03-2012
		FR 2964388 A1	09-03-2012
		US 2012061292 A1	15-03-2012
FR 2964386 A1	09-03-2012	FR 2964386 A1	09-03-2012
		US 2012061293 A1	15-03-2012
GB 708051 A	28-04-1954	AUCUN	
US 2008093260 A1	24-04-2008	BR PI0715996 A2	06-08-2013
		CA 2667240 A1	02-05-2008
		EA 200900565 A1	28-08-2009
		EP 2084244 A2	05-08-2009
		JP 4570685 B2	27-10-2010
		JP 2010512424 A	22-04-2010
		US 2008093260 A1	24-04-2008
		WO 2008051498 A2	02-05-2008
US 2009057195 A1	05-03-2009	AUCUN	

EPO FORM P0460

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

- FR 2906814 [0006]
- US 4521295 A [0077]
- US 4495060 A [0077]
- US 4457831 A [0077]
- US 4354852 A [0077]

Littérature non-brevet citée dans la description

- Aiche, 19 Mars 1995 [0077]