

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① **N° de publication :** **3 027 911**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① **N° d'enregistrement national :** **14 60628**
⑤① Int Cl⁸ : **C 10 G 67/02** (2017.01), C 10 G 47/10, 45/00

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ **PROCÉDE DE CONVERSION DE CHARGES PÉTROLIÈRES COMPRENANT UNE ÉTAPE D'HYDROCRAQUAGE EN LIT BOUILLONNANT, UNE ÉTAPE DE MATURATION ET UNE ÉTAPE DE SÉPARATION DES SÉDIMENTS POUR LA PRODUCTION DE FIOULS À BASSE TENEUR EN SÉDIMENTS.**

②② **Date de dépôt :** 04.11.14.

③③ **Priorité :**

④③ **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 06.05.16 Bulletin 16/18.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 27.04.18 Bulletin 18/17.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

○ **Demande(s) d'extension :**

⑦① **Demandeur(s) :** IFP ENERGIES NOUVELLES
Etablissement public — FR.

⑦② **Inventeur(s) :** WEISS WILFRIED et BARBIER
JEREMIE.

⑦③ **Titulaire(s) :** IFP ENERGIES NOUVELLES
Etablissement public.

⑦④ **Mandataire(s) :** IFP ENERGIES NOUVELLES.

FR 3 027 911 - B1



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

10 Les exigences de qualité des combustibles marins sont décrites dans la norme ISO 8217. La spécification concernant le soufre s'attache désormais aux émissions de SO_x (Annexe VI de la convention MARPOL de l'Organisation Maritime Internationale) et se traduit par une recommandation en teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% poids en dehors des Zones de Contrôle des Emissions de Soufre (ZCES ou
15 Emissions Control Areas / ECA en anglais) à l'horizon 2020-2025, et inférieure ou égale à 0,1% poids dans les ZCES. Selon l'Annexe VI de la convention MARPOL, les teneurs en soufre mentionnées précédemment sont des teneurs équivalentes conduisant à des émissions de SO_x . Un navire pourra donc utiliser un fioul soufré dès lors que le navire est équipé d'un système de traitement des fumées permettant
20 de réduire des émissions d'oxydes de soufre.

Une autre recommandation très contraignante est la teneur en sédiments après vieillissement selon ISO 10307-2 (également connue sous le nom d'IP390) qui doit être inférieure ou égale à 0,1%.

25 La teneur en sédiments selon ISO 10307-1 (également connue sous le nom d'IP375) est différente de la teneur en sédiments après vieillissement selon ISO 10307-2 (également connue sous le nom d'IP390). La teneur en sédiments après vieillissement selon ISO 10307-2 est une spécification beaucoup plus contraignante
30 et correspond à la spécification s'appliquant aux fiouls de soute.

D'autre part, les fiouls terrestres, notamment des fiouls utilisables pour la production de chaleur et/ou d'électricité peuvent également être soumis à des spécifications de

stabilité, notamment des teneurs maximales en sédiments dont les seuils varient en fonction des lieux de production car il n'y a pas d'harmonisation internationale comme dans le cas du transport maritime. Il y a toutefois un intérêt à réduire la teneur en sédiments des fiouls terrestres.

5

Les procédés d'hydrocraquage de résidus permettent de convertir des résidus à faible valeur en des distillats à plus forte valeur ajoutée. La fraction lourde qui en résulte correspondant à la coupe résiduelle non convertie est généralement instable. Elle contient des sédiments qui sont principalement des asphaltènes précipités.

10

Cette coupe résiduelle instable ne peut donc pas être valorisée comme fioul, notamment comme fioul de soute sans un traitement spécifique dès lors que l'hydrocraquage est opéré dans des conditions sévères conduisant à un taux de conversion élevée.

15

Le brevet US6447671 décrit un procédé de conversion de fractions lourdes pétrolières comprenant une première étape d'hydrocraquage en lit bouillonnant, une étape d'élimination des particules de catalyseur contenues dans l'effluent de l'hydrocraquage, puis une étape d'hydrotraitement en lit fixe.

20

La demande US2014/0034549 décrit un procédé de conversion de résidus mettant en œuvre une étape d'hydrocraquage en lit bouillonnant et une étape avec un réacteur dit « upflow » associé à un réacteur dit « stripper ». La teneur en sédiments de l'effluent final est réduite par rapport à l'effluent de l'étape en lit bouillonnant. Toutefois, la teneur en sédiment après vieillissement n'est pas inférieure à 0,1%

25

poids, telle qu'exigée pour la commercialisation comme combustible marin de type résiduel.

30

Le brevet FR2981659 décrit un procédé de conversion de fractions lourdes pétrolières comprenant une première étape d'hydrocraquage en lit bouillonnant et une étape d'hydrotraitement en lit fixe comprenant des réacteurs permutables.

Le procédé d'hydrocraquage permet de convertir partiellement les charges lourdes afin de produire des distillats atmosphériques et/ou de distillats sous vide. Bien que la technologie en lit bouillonnant soit connue pour être adaptée à des charges

lourdes chargées en impuretés, le lit bouillonnant produit de par sa nature des fines de catalyseurs et des sédiments qui doivent être enlevés pour satisfaire une qualité de produit tel que le fioul de soute. Les fines proviennent principalement de l'attrition du catalyseur dans le lit bouillonnant.

- 5 Les sédiments peuvent être des asphaltènes précipités. Initialement dans la charge, les conditions d'hydrocraquage et notamment la température font qu'ils subissent des réactions (déalkylation, polymérisation...) conduisant à leur précipitation. Indépendamment de la nature de la charge, ces phénomènes interviennent généralement lors de mise en œuvre de conditions sévères donnant lieu à des taux
- 10 de conversion (pour les composés bouillant à plus de 540 °C : 540+ °C) élevés, c'est-à-dire supérieurs à 30, 40 ou 50% en fonction de la nature de la charge.

La demanderesse dans ses recherches a mis au point un nouveau procédé intégrant une étape de maturation et de séparation des sédiments en aval d'une étape d'hydrocraquage. De manière surprenante, il a été trouvé qu'un tel procédé

15 permettait d'obtenir des fractions lourdes présentant une basse teneur en sédiments après vieillissement, lesdites fractions lourdes pouvant avantageusement être utilisées totalement ou en partie comme fioul ou comme base de fioul, notamment comme fioul de soute ou base de fioul de soute répondant aux spécifications, à

20 savoir et une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids.

Un avantage du procédé selon l'invention est d'éviter notamment les risques d'encrassement des moteurs de bateaux et dans le cas d'éventuelles étapes de traitement mises en œuvre en aval de l'étape d'hydrocraquage d'éviter un bouchage du ou des lit(s) catalytique(s) mis en œuvre.

25

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée contenant au moins une fraction d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 340 °C et une température finale d'ébullition d'au moins 440 °C permettant d'obtenir une

fraction lourde ayant une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) une étape d'hydrocraquage de la charge en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant,
 - 5 b) une étape de séparation de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape a) en au moins une fraction légère d'hydrocarbures contenant des bases carburants et une fraction lourde contenant des composés bouillant à au moins 350 °C,
 - c) une étape de maturation de la fraction lourde issue de l'étape b) de séparation permettant la transformation d'une partie des sédiments potentiels en sédiments existants, réalisée pendant une durée comprise entre 1 et 1500 minutes, à une
10 température comprise entre 50 et 350 °C, et une pression inférieure à 20 MPa,
 - d) une étape de séparation des sédiments de la fraction lourde issue de l'étape c) de maturation pour obtenir ladite fraction lourde.
- 15 Afin de constituer le fioul répondant aux recommandations de la viscosité, les fractions lourdes obtenues par le présent procédé peuvent être mélangées avec des bases fluxantes de manière à atteindre la viscosité cible du grade de fioul désiré.
- 20 Un autre point d'intérêt du procédé est la conversion partielle de la charge permettant de produire, notamment par l'hydrocraquage, des distillats atmosphériques ou des distillats sous vide (naphta, kérosène, diesel, distillat sous vide), valorisables comme bases dans les pools carburants directement ou après passage dans un autre procédé de raffinage tel que l'hydrotraitement, le reformage,
25 l'isomérisation, l'hydrocraquage ou le craquage catalytique.

Description sommaire de la figure 1

La figure 1 illustre une vue schématique du procédé selon l'invention faisant
30 apparaître une zone d'hydrocraquage, une zone de séparation, une zone de maturation et de séparation des sédiments.

Description détaillée

La charge

Les charges traitées dans le procédé selon l'invention sont avantageusement choisies parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation
5 directe, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, les huiles désasphaltées, des résines de désasphaltage, les asphaltes ou brais de désasphaltage, les résidus issus des procédés de conversion, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, pris seuls ou en mélange.

10

Ces charges peuvent avantageusement être utilisées telles quelles ou encore diluées par une fraction hydrocarbonée ou un mélange de fractions hydrocarbonées pouvant être choisies parmi les produits issus d'un procédé de craquage catalytique en lit fluide (FCC selon les initiales de la dénomination anglo-saxonne de « Fluid
15 Catalytic Cracking »), une huile de coupe légère (LCO), une huile de coupe lourde (HCO), une huile décantée (DO selon les initiales de la dénomination anglo-saxonne de « Decanted Oil »), un résidu de FCC, ou pouvant venir de la distillation, les fractions gazoles notamment celles obtenues par distillation atmosphérique ou sous vide, comme par exemple le gazole sous vide. Les charges lourdes peuvent aussi
20 avantageusement comprendre des coupes issues du procédé de liquéfaction du charbon ou de la biomasse, des extraits aromatiques, ou toutes autres coupes hydrocarbonées ou encore des charges non pétrolières comme de l'huile de pyrolyse.

25 Les charges selon l'invention ont généralement une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C et une température finale d'ébullition d'au moins 440°C, de manière préférée une température finale d'ébullition d'au moins 540°C. Avantagement, la charge peut contenir au moins 1% d'asphaltènes C7 et au moins 5 ppm de métaux, de préférence au moins 2%
30 d'asphaltènes C7 et au moins 25 ppm de métaux.

Les charges selon l'invention sont de préférence des résidus atmosphériques ou des résidus sous vide, ou des mélanges de ces résidus.

Etape a) : Hydrocraquage

5 La charge selon l'invention est soumise à une étape d'hydrocraquage qui est réalisée dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant et de préférence fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz. L'objectif de l'étape d'hydrocraquage est de convertir la fraction lourde en coupes plus légères tout en raffinant partiellement la charge.

10 La technologie en lit bouillonnant étant largement connue, on ne reprendra ici que les principales conditions opératoires.

Les technologies à lits bouillonnants utilisent des catalyseurs à lits bouillonnants supportés sous forme d'extrudés dont le diamètre est généralement de l'ordre de 1mm ou inférieur à 1mm. Les catalyseurs restent à l'intérieur des réacteurs et ne
15 sont pas évacués avec les produits. Les niveaux de température sont élevés afin d'obtenir des conversions élevées tout en minimisant les quantités de catalyseurs mises en œuvre. L'activité catalytique peut être maintenue constante grâce au remplacement en ligne du catalyseur. Il n'est donc pas nécessaire d'arrêter l'unité pour changer le catalyseur usagé, ni d'augmenter les températures de réaction le
20 long du cycle pour compenser la désactivation. De plus, le fait de travailler à des conditions opératoires constantes permet d'obtenir des rendements et des qualités de produits constants le long du cycle. Aussi, du fait que le catalyseur est maintenu en agitation par un recyclage important de liquide, la perte de charge sur le réacteur reste faible et constante.

25 Les conditions de l'étape a) d'hydrocraquage de la charge en présence d'hydrogène sont habituellement des conditions classiques d'hydrocraquage en lit bouillonnant d'une fraction hydrocarbonée liquide. On opère avantageusement sous une pression partielle d'hydrogène de 5 à 35 MPa, souvent de 8 à 25 MPa et le plus souvent de 12 à 20 MPa à une température de 330 à 500 °C et souvent de 350 à 450 °C. La vitesse
30 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. La VVH, défini comme étant le débit volumétrique de la charge divisée par le volume total du réacteur, se situe généralement dans une gamme allant de $0,05 \text{ h}^{-1}$ à 5 h^{-1} , de préférence de $0,1 \text{ h}^{-1}$ à 2 h^{-1} et de manière plus préférée de $0,2 \text{ h}^{-1}$ à 1 h^{-1} . La quantité d'hydrogène mélangé à la charge est habituellement de 50 à $5000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ (normaux mètres cube (Nm^3) par mètre cube (m^3) de charge liquide) et le plus souvent de 100 à $1000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ et de préférence de 200 à $500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

On peut utiliser un catalyseur granulaire classique d'hydrocraquage comprenant, sur un support amorphe, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante. 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 MoO_3) sur un support minéral amorphe. Ce support sera par exemple choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ce support peut également renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe formé 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. Lorsque l'anhydride phosphorique P_2O_5 est présent, sa concentration est habituellement inférieure à 20 % en poids et le plus souvent inférieure à 10 % en poids. La concentration du trioxyde de bore B_2O_3 est habituellement de 0 à 10 % en poids. L'alumine utilisée est habituellement une alumine gamma ou éta. Ce catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudés. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est souvent de 5 à 40 % en poids et en général de 7 à 30 % en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde

métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est en général de 20 à 1 et le plus souvent de 10 à 2.

Le catalyseur usagé est en partie remplacé par du catalyseur frais, généralement par soutirage en bas du réacteur et introduction en haut du réacteur de catalyseur
5 frais ou neuf à intervalle de temps régulier c'est-à-dire par exemple par bouffée ou de façon quasi continue. On peut également introduire le catalyseur par le bas et le soutiré 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
10 peut être par exemple d'environ 0,05 kilogramme à environ 10 kilogrammes par mètre cube de charge. Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de cette étape d'hydrocraquage. L'unité 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
15 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 son réinjection dans l'étape a) d'hydrocraquage.

Le plus souvent l'étape a) d'hydrocraquage est mise en œuvre dans les conditions
20 du procédé H-OIL® tel que décrit par exemple dans US6270654.

L'hydrocraquage peut se faire dans un seul réacteur ou dans plusieurs réacteurs (généralement deux) disposées en série. L'utilisation d'au moins deux réacteurs en lit bouillonnant en série permet d'obtenir des produits de meilleure qualité et avec un
25 meilleur rendement, limitant ainsi les besoins d'énergie et d'hydrogène dans des post-traitements éventuels. En plus, l'hydrocraquage en deux réacteurs permet d'avoir une opérabilité améliorée au niveau de la flexibilité des conditions opératoires et du système catalytique. Généralement, la température du deuxième réacteur est de préférence au moins 5°C plus élevée que celle du premier réacteur en lit
30 bouillonnant. La pression du deuxième réacteur est de 0,1 à 1 MPa plus faible que pour le premier réacteur pour permettre l'écoulement d'au moins une partie de l'effluent issue de la première étape sans qu'un pompage soit nécessaire. Les

différentes conditions opératoires en termes de température dans les deux réacteurs d'hydrocraquage sont sélectionnées pour pouvoir contrôler l'hydrogénation et la conversion de la charge en produits souhaités dans chaque réacteur. Éventuellement, l'effluent obtenu à l'issue du premier réacteur d'hydrocraquage est
5 soumis à une séparation de la fraction légère et au moins une partie, de préférence la totalité, de l'effluent résiduel est traitée dans le deuxième réacteur d'hydrocraquage.

Cette séparation peut être réalisée dans un séparateur inter-étage tel que décrit dans
10 le brevet US 6270654 et permet notamment d'éviter un hydrocraquage trop poussé de la fraction légère dans le deuxième réacteur d'hydrocraquage.

Il est également possible de transférer en totalité ou en partie le catalyseur usagé soutiré du premier réacteur d'hydrocraquage, opérant à plus basse température,
15 directement dans le deuxième réacteur d'hydrocraquage, opérant à température plus élevée ou de transférer en totalité ou en partie le catalyseur usagé soutiré du deuxième réacteur d'hydrocraquage directement au premier réacteur d'hydrocraquage. Ce système de cascade est décrit dans le brevet US4816841.

20 L'étape d'hydrocraquage peut aussi se faire dans au moins un réacteur fonctionnant en mode lit 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 le tout formant une suspension avec la charge à traiter.

25 Un lit hybride comporte deux populations de catalyseur, une population de catalyseur de type lit bouillonnant à laquelle s'ajoute une population de catalyseur de type "dispersé". Le terme "dispersé" désigne une mise en œuvre du réacteur dans laquelle le catalyseur est sous forme de particules très fines, c'est à dire généralement une taille comprise entre 1 nanomètre (soit 10^{-9} m) et 150
30 micromètres, de manière préférée entre 0,1 et 100 micromètres, et de manière encore plus préférée entre 10 et 80 microns.

Dans une première variante, l'étape d'hydrocraquage peut comporter 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").

- 5 Dans une seconde variante, l'étape d'hydrocraquage peut comporter un premier réacteur de type lit hybride suivi d'un second réacteur de type hybride

Dans une troisième variante, l'étape d'hydrocraquage peut comporter un seul réacteur de type lit hybride.

10

Le catalyseur "dispersé" utilisé dans le réacteur en lit hybride peut être 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
15 (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. De préférence, les catalyseurs utilisés sont
20 issus de précurseurs solubles dans une phase organique (catalyseurs solubles dans l'huile).

Les précurseurs sont généralement des composés organométalliques tels que les naphthénates de Mo, de Co, de Fe, ou de Ni, ou les octoates de Mo, ou des
25 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
30 tels précurseurs et catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention sont largement décrits dans la littérature.

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.

5

Pour le cas des catalyseurs dits solubles dans l'huile, le précurseur est avantageusement 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.

20 Des additifs peuvent être ajoutés lors de la préparation du catalyseur ou au catalyseur en "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

30

600 microns. La teneur en éventuel additif solide présent à l'entrée de la zone réactionnelle du procédé d'hydrocraquage en "dispersé" 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% poids, de préférence entre 0 et 1% poids.

5 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

10 seconde population de catalyseur de type « dispersé » dont il a été question plus haut.

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

15 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 supportés 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

20 taille). Dans le cas d'un lit hybride, le catalyseur de type « dispersé » est également entraîné avec le liquide puisque le catalyseur de type « dispersé » est constitué de particules de très petite taille.

Etape b) : Séparation de l'effluent d'hydrocraquage

25 L'effluent obtenu à l'issue de l'étape a) d'hydrocraquage subit au moins une étape de séparation, éventuellement complétée par d'autres étapes de séparation supplémentaires, permettant de séparer au moins une fraction légère d'hydrocarbures contenant des bases carburants et une fraction lourde contenant des composés bouillants à au moins 350°C.

30 L'étape de séparation peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple la combinaison d'un ou plusieurs

séparateurs haute et/ou basse pression, et/ou d'étapes de distillation et/ou de stripping haute et/ou basse pression. De préférence, l'étape de séparation b) permet d'obtenir une phase gazeuse, au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel, une fraction distillat sous vide et une fraction résidu sous vide et/ou une fraction résidu atmosphérique.

La séparation peut être 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), et/ou une distillation atmosphérique et/ou une distillation sous vide. L'effluent obtenu à l'issue de l'étape a) est séparé (généralement dans un séparateur HPHT) en une fraction légère et une fraction lourde contenant majoritairement des composés bouillants à au moins 350 °C. Le point de coupe de la séparation se situe avantageusement entre 200 et 400 °C.

Dans une variante du procédé de l'invention, lors de l'étape b), l'effluent issu de l'hydrocraquage peut également subir une succession de flash comprenant au moins un ballon haute pression haute température (HPHT) et un ballon basse pression haute température (BPHT) pour séparer une fraction lourde qui est envoyée dans une étape de stripage à la vapeur permettant d'éliminer de ladite fraction lourde au moins une fraction légère riche en hydrogène sulfuré. La fraction lourde récupérée en fond de colonne de stripage contient des composés bouillants à au moins 350 °C mais aussi des distillats atmosphériques. Selon le procédé de l'invention, ladite fraction lourde séparée de la fraction légère riche en hydrogène sulfuré est ensuite envoyée dans l'étape de maturation c) puis dans l'étape de séparation de sédiments d).

Dans une variante, au moins une partie de la fraction dite lourde issue de l'étape b) est fractionnée par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique contenant au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel et une fraction résidu atmosphérique. Au moins une partie de la fraction résidu atmosphérique peut être envoyée dans l'étape de maturation c) puis dans l'étape de séparation de sédiments d).

Le résidu atmosphérique peut également au moins en partie être fractionné par distillation sous vide en une fraction distillat sous vide contenant du gazole sous vide et une fraction résidu sous vide. Ladite fraction résidu sous vide est avantagement envoyée au moins en partie dans l'étape de maturation c) puis
5 dans l'étape de séparation de sédiments d).

Au moins une partie du distillat sous vide et/ou du résidu sous vide peut également être recyclée dans l'étape d'hydrocraquage a).

Quelle que soit la méthode de séparation mise en œuvre, la ou les fraction(s)
10 légère(s) obtenue(s) peut(peuvent) subir d'autres étapes de séparation, éventuellement en présence de la fraction légère issue du séparateur inter-étage entre les deux réacteurs d'hydrocraquage. Avantagement, elle(s) est(sont) soumise(s) à une distillation atmosphérique permettant d'obtenir une fraction gazeuse, au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène
15 et/ou diesel et une fraction distillat sous vide.

Une partie du distillat atmosphérique et/ou du distillat sous vide issue de l'étape de séparation b) peut constituer une partie d'un fioul comme fluxant. Ces coupes peuvent également constituer des combustibles marins à faible viscosité (MGO ou
20 MGO, Marine Diesel Oil ou Marine Gas Oil selon les terminologies anglo-saxonnes). Une autre partie du distillat sous vide peut encore être valorisée par hydrocraquage et/ou par craquage catalytique en lit fluidisé.

Les fractions gazeuses issues de l'étape de séparation subissent de préférence un
25 traitement de purification pour récupérer l'hydrogène et le recycler vers les réacteurs d'hydrocraquage (étape a)).

La valorisation des différentes coupes de bases carburants (GPL, naphta, kérosène, diesel et/ou gazole sous vide) obtenues de la présente invention est bien connue de
30 carburants (aussi appelé "pools" carburants selon la terminologie anglo-saxonne) ou

subir des étapes de raffinage supplémentaires. Le(s) fraction(s) naphta, kérosène, gazole et le gazole sous vide peuvent être soumises à un ou plusieurs traitements (hydrotraitement, hydrocraquage, alkylation, isomérisation, reformage catalytique, craquage catalytique ou thermique ou autres) pour les amener aux spécifications
5 requises (teneur en soufre, point de fumée, octane, cétane, etc...) de façon séparée ou en mélange.

Avantageusement, le distillat sous vide sortant du lit bouillonnant après séparation peut subir un hydrotraitement. Ce distillat sous vide hydrotraité peut être utilisé
10 comme fluxant au pool fioul ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5 % poids ou être valorisé directement comme fioul ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,1 % pds.

Une partie du résidu atmosphérique, du distillat sous vide et/ou du résidu sous vide peut subir d'autres étapes de raffinage supplémentaire, telles qu'un hydrotraitement,
15 un hydrocraquage, ou un craquage catalytique en lit fluidisé.

Etape c) : Maturation des sédiments

La fraction lourde obtenue à l'issue de l'étape b) de séparation contient des sédiments organiques qui résultent des conditions d'hydrocraquage et des résidus
20 de catalyseurs. Une partie des sédiments est constituée d'asphaltènes précipités dans les conditions d'hydrocraquage et sont analysés comme des sédiments existants (IP375).

En fonction des conditions d'hydrocraquage, la teneur en sédiments dans la fraction
25 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. Or, des conditions d'hydrocraquage poussées, c'est-à-dire lorsque le taux de conversion est par exemple supérieur à 30, 40 ou 50% en fonction de la charge, provoquent la formation de sédiments existants et de sédiments potentiels.

Afin d'obtenir un fioul ou une base de fioul à teneur réduite en sédiments, notamment un fioul de soute ou une base de fioul de soute répondant aux recommandations d'une teneur en sédiments après vieillissement (IP390) inférieure ou égale à 0,1%, le procédé selon l'invention comprend une étape de maturation permettant d'améliorer
5 l'efficacité de séparation des sédiments et ainsi d'obtenir des fiouls ou des bases de fiouls stables, c'est à dire une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids.

L'étape de maturation selon l'invention permet de former l'ensemble des sédiments
10 existants et potentiels (en convertissant les sédiments potentiels en sédiments existants) de manière à les séparer plus efficacement et ainsi respecter la teneur en sédiments après vieillissement (IP390) de 0,1% poids maximum.

L'étape de maturation selon l'invention est avantageusement mise en œuvre
15 pendant un temps de séjour compris entre 1 et 1500 minutes, de préférence entre 25 et 300 minutes, de manière plus préférée entre 60 et 240 minutes, à une température entre 50 et 350°C, de préférence entre 75 et 300°C et de manière plus préférée entre 100 et 250°C, une pression avantageusement inférieure à 20 MPa, de préférence inférieure à 10 MPa, plus préférentiellement inférieure à 3 MPa et encore plus
20 préférentiellement inférieure à 1,5 MPa.

L'étape de maturation peut être réalisée à l'aide d'un échangeur ou d'un four de
chauffe suivi d'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
25 éliminer une partie des solides les plus lourds, et/ou un réacteur piston. Une cuve agitée et chauffée peut également être utilisée, et peut être munie d'un soutirage en fond pour éliminer une partie des solides les plus lourds.

Avantageusement, l'étape c) de maturation de la fraction lourde issue de l'étape b) est réalisée en présence d'un gaz inerte et/ou d'un gaz oxydant.

L'étape c) de maturation est réalisée en présence d'un gaz inerte tel que l'azote, ou en présence d'un gaz oxydant tel que l'oxygène, ou en présence d'un mélange contenant un gaz inerte et un gaz oxydant tel que l'air ou l'air appauvri par de l'azote. La mise en œuvre d'un gaz oxydant permet d'accélérer le processus de maturation.

5

Dans le cas où l'étape de maturation est réalisée en présence d'un gaz inerte et/ou oxydant, ledit gaz est mis en mélange avec la fraction lourde issue de l'étape b) avant l'étape de maturation puis séparation de ce gaz après la maturation de manière à obtenir une fraction liquide en sortie de l'étape c) de maturation. Une telle mise en œuvre gaz/liquide peut par exemple être réalisée dans une colonne à bulles. Selon une autre mise en œuvre, le gaz inerte et/ou oxydant peut aussi être introduit pendant l'étape d) de maturation, par exemple au moyen d'un barbotage (injection de gaz par le bas) dans une cuve agitée ce qui permet de favoriser le contact gaz/liquide.

10

A l'issue de l'étape c) de maturation, on obtient au moins une fraction hydrocarbonée à teneur enrichie en sédiments existants qui est envoyée dans l'étape d) de séparation des sédiments.

20 **Etape d) : Séparation des sédiments**

Le procédé selon l'invention comprend en outre une étape d) de séparation des sédiments et des résidus de catalyseurs.

La fraction lourde obtenue à l'issue de l'étape c) de maturation contient des sédiments organiques de type asphaltènes précipités qui résultent des conditions d'hydrocraquage et de maturation. Cette fraction lourde peut aussi contenir des fines de catalyseurs issues de l'attrition de catalyseurs de type extrudés dans la mise en œuvre de réacteur d'hydrocraquage. Cette fraction lourde peut éventuellement contenir des résidus de catalyseur « dispersés » dans le cas de la mise en œuvre d'un réacteur hybride.

25

30

Ainsi, au moins une partie de la fraction lourde issue de l'étape c) de maturation est soumise à une séparation des sédiments et des résidus de catalyseurs, au moyen d'au moins un moyen de séparation physique choisi parmi un filtre, une membrane de séparation, un lit de solides filtrant de type organique ou inorganique, une
5 précipitation électrostatique, un système de centrifugation, une décantation, un soutirage par vis sans fin. Une combinaison, en série et/ou en parallèle, de plusieurs moyens de séparation du même type ou de type différent peut être utilisée lors de cette étape d) de séparation des sédiments et résidus de catalyseurs. Une de ces techniques de séparation solide-liquide peut nécessiter l'utilisation périodique d'une
10 fraction légère de rinçage, issue du procédé ou non, permettant par exemple le nettoyage d'un filtre et l'évacuation des sédiments.

La fraction lourde issue de l'étape d) à teneur réduite en sédiments peut avantageusement servir comme base de fioul ou comme fioul, notamment comme
15 base de fioul de soute ou comme fioul de soute, ayant une teneur en sédiments après vieillissement inférieure à 0,1% poids. Avantagusement, ladite fraction lourde est mélangée avec une ou plusieurs bases fluxantes choisies dans le groupe constitué par les huiles de coupe légère d'un craquage catalytique, les huiles de coupe lourde d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, un
20 kérosène, un gazole, un distillat sous vide et/ou une huile décantée.

Etape e) optionnelle : étape optionnelle de séparation

L'effluent obtenu à l'issue de l'étape d) de séparation des sédiments peut subir une étape de séparation optionnelle permettant de séparer au moins une fraction légère
25 d'hydrocarbures contenant des bases carburants et une fraction lourde contenant majoritairement des composés bouillants à au moins 350 °C.

Cette étape de séparation peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple la combinaison d'un ou
30 plusieurs séparateurs haute et/ou basse pression, et/ou d'étapes de distillation et/ou

de stripping haute et/ou basse pression. Cette étape optionnelle e) de séparation est similaire à l'étape b) de séparation et ne sera pas décrite davantage.

De préférence, cette étape de séparation permet d'obtenir au moins une fraction
5 légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel, une fraction distillat sous vide et une fraction résidu sous vide et/ou une fraction résidu atmosphérique.

Une partie du résidu atmosphérique et/ou du résidu sous vide peut également être recyclée dans l'étape d'hydrocraquage a).

10 **Etape f) : Etape optionnelle d'hydrotraitement**

La teneur en soufre de la fraction lourde issue de l'étape d) ou e) lorsque cette dernière est mise en œuvre, et contenant majoritairement des composés bouillant à au moins 350°C, est fonction des conditions opératoires de l'étape d'hydrocraquage
15 mais aussi de la teneur en soufre de la charge d'origine.

Ainsi, pour les charges à faible teneur en soufre, généralement inférieure à 1,5% poids, il est possible d'obtenir directement une fraction lourde avec moins de 0,5% poids en soufre telle qu'exigée pour les navires dépourvus de traitement des fumées
20 et opérant en dehors des ZCES à l'horizon 2020-2025.

Pour les charges plus soufrées, dont la teneur en soufre est généralement supérieure à 1,5% poids, la teneur en soufre de la fraction lourde peut excéder 0,5% poids. Dans un tel cas, une étape f) d'hydrotraitement en lit fixe est rendue
25 nécessaire dans le cas où le raffineur souhaite diminuer la teneur en soufre, notamment pour une base de fioul de soute ou un fioul de soute destiné à être brûlé sur un navire dépourvu de traitement de fumées.

L'étape f) d'hydrotraitement en lit fixe est mise en œuvre sur une partie au moins de
30 la fraction lourde issue de l'étape d) ou e) lorsque l'étape e) est mise en œuvre. La fraction lourde issue de l'étape f) peut avantageusement servir comme base de fioul

ou comme fioul, notamment comme base de fioul de soute ou comme fioul de soute, ayant une teneur en sédiments après vieillissement inférieure à 0,1% poids. Avantageusement, ladite fraction lourde est mélangée avec une ou plusieurs bases fluxantes choisies dans le groupe constitué par les huiles de coupe légère d'un craquage catalytique, les huiles de coupe lourde d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, un kérosène, un gazole, un distillat sous vide et/ou une huile décantée.

La fraction lourde issue de l'étape de séparation des sédiments d) ou e) lorsque l'étape e) est mise en œuvre est envoyée dans l'étape f) d'hydrotraitement comprenant une ou plusieurs zones d'hydrotraitement en lits fixes. L'envoi dans un lit fixe d'une fraction lourde dépourvue de sédiments constitue un avantage de la présente invention puisque le lit fixe sera moins sujet au bouchage et à l'augmentation de la perte de charge.

On entend par hydrotraitement (HDT) notamment des réactions d'hydrodésulfuration (HDS), des réactions d'hydrodésazotation (HDN) et des réactions d'hydrodémétallation (HDM), mais aussi l'hydrogénation, l'hydrodéoxygénation, l'hydrodéaromatisation, l'hydroisomérisation, l'hydrodéalkylation, hydrocraquage, l'hydrodésasphaltage la réduction du carbone Conradson.

Un tel procédé d'hydrotraitement de coupes lourdes est largement connu et peut s'apparenter au procédé connu sous le nom de HYVAHL-FTM décrit dans le brevet US5417846.

L'homme du métier comprend aisément que dans l'étape d'hydrodémétallation, on effectue majoritairement des réactions d'hydrodémétallation mais parallèlement aussi une partie des réactions d'hydrodésulfuration. De même, dans l'étape d'hydrodésulfuration, on effectue majoritairement des réactions d'hydrodésulfuration mais parallèlement aussi une partie des réactions d'hydrodémétallation.

Selon une variante, une co-charge peut être introduite avec la fraction lourde dans l'étape d'hydrotraitement f). Cette co-charge peut être choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, les huiles désasphaltées, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des fractions hydrocarbonées ou un mélange de fractions hydrocarbonées pouvant être choisies parmi les produits issus d'un procédé de craquage catalytique en lit fluide : une huile de coupe légère (LCO), une huile de coupe lourde (HCO), une huile décantée, ou pouvant venir de la distillation, les fractions gazoles notamment celles obtenues par distillation atmosphérique ou sous vide, comme par exemple le gazole sous vide.

L'étape d'hydrotraitement peut avantageusement être mise en œuvre à une température comprise entre 300 et 500 °C, de préférence 350 °C à 420 °C et sous une pression partielle d'hydrogène avantageusement comprise entre 2 MPa et 25 MPa, de préférence entre 10 et 20 MPa, une vitesse spatiale horaire globale (VVH) se situant dans une gamme allant de 0,1 h⁻¹ à 5 h⁻¹ et de préférence de 0.1 h⁻¹ à 2 h⁻¹, une quantité d'hydrogène mélangée à la charge habituellement de 100 à 5000 Nm³/m³ (normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide), le plus souvent de 200 à 2000 Nm³/m³ et de préférence de 300 à 1500 Nm³/m³.

Habituellement, l'étape d'hydrotraitement est effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs à courant descendant de liquide. La température d'hydrotraitement est généralement ajustée en fonction du niveau souhaité d'hydrotraitement.

Les catalyseurs d'hydrotraitement utilisés sont de préférence des catalyseurs connus et sont généralement des catalyseurs granulaires comprenant, sur un support, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydrodéshydrogénante. Ces catalyseurs sont avantageusement des catalyseurs comprenant au moins un métal du groupe VIII, choisi généralement dans le groupe formé par le nickel et/ou le cobalt, et/ou au moins un métal du groupe VIB, de préférence du molybdène et/ou du tungstène. On emploiera par exemple 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. Ce support sera, par exemple, choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Avantageusement, ce support renferme d'autres composés dopants, notamment des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore. La concentration en anhydride phosphorique P₂O₅ est habituellement comprise entre 0 ou 0,1 % et 10% poids. La concentration en trioxyde de bore B₂O₃ est habituellement comprise entre 0 ou 0,1 % et 10 % en poids. L'alumine utilisée est habituellement une alumine γ ou η . Ce catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudés. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est souvent de 5 à 40 % en poids et en général de 7 à 30 % en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est en général de 20 à 1 et le plus souvent de 10 à 2.

20 Dans le cas d'une étape d'hydrotraitement incluant une étape d'hydrodémétallation (HDM), puis une étape d'hydrodésulfuration (HDS), on utilise le plus souvent des catalyseurs spécifiques adaptés à chaque étape.

Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'hydrodémétallation (HDM) sont par exemple indiqués dans les brevets EP113297, EP113284, US5221656, US5827421, US7119045, US5622616 et US5089463. On utilise de préférence des catalyseurs d'hydrodémétallation (HDM) dans les réacteurs permutables. Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'hydrodésulfuration (HDS) sont par exemple indiqués dans les brevets EP113297, EP113284, US6589908, US4818743 ou US6332976. On peut également utiliser un catalyseur mixte étant actifs en hydrodémétallation et en hydrodésulfuration à la fois pour la section hydrodémétallation (HDM) et pour la section hydrodésulfuration (HDS) tel que décrit dans le brevet FR2940143.

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*.

5 **Etape g) : Etape optionnelle de séparation de l'effluent d'hydrotraitement**

10 L'étape g) optionnelle de séparation peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple la combinaison d'un ou plusieurs séparateurs haute et/ou basse pression, et/ou d'étapes de distillation et/ou de strippage haute et/ou basse pression. Cette étape optionnelle g) de séparation est similaire à l'étape b) de séparation et ne sera pas décrite davantage.

15 Dans une variante de mise en œuvre de l'invention l'effluent obtenu à l'étape f) peut au moins en partie, et souvent en totalité, être envoyé dans une étape de séparation g), comprenant une distillation atmosphérique et/ou une distillation sous vide. L'effluent de l'étape d'hydrotraitement est fractionné par distillation atmosphérique en une fraction gazeuse, au moins une fraction distillat atmosphérique contenant les bases carburants (naphta, kérosène et/ou diesel) et une fraction résidu
20 atmosphérique. Au moins une partie du résidu atmosphérique peut ensuite être fractionnée par distillation sous vide en une fraction distillat sous vide contenant du gazole sous vide et une fraction résidu sous vide.

25 La fraction résidu sous vide et/ou la fraction distillat sous vide et/ou la fraction résidu atmosphérique peuvent constituer en partie au moins les bases de fiouls à basse teneur en soufre ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5 % poids et une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1%. La fraction distillat sous vide peut constituer une base de fioul ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,1 % poids.

30 Une partie du résidu sous vide et/ou du résidu atmosphérique peut également être recyclée dans l'étape d'hydrocraquage a).

Fluxage

Pour obtenir un fioul, les fractions lourdes issues des étapes d) et/ou e) et/ou f) et/ou g) peuvent être mélangées avec une ou plusieurs bases fluxantes choisies dans le groupe constitué par les huiles de coupe légère d'un craquage catalytique, les huiles de coupe lourde d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, un kérosène, un gazole, un distillat sous vide et/ou une huile décantée. De préférence, on utilisera du kérosène, du gazole et/ou du distillat sous vide produit dans le procédé de l'invention. Avantageusement, on utilisera du kérosène, du gazole et/ou du distillat sous vide obtenu(s) dans les étapes de séparation b) ou g) du procédé.

10 **Description détaillée de la figure 1**

La figure 1 représente un exemple de mise en œuvre selon l'invention sans en limiter la portée.

15 Dans la figure 1, la charge (10), préchauffée dans l'enceinte (92), mélangée avec de l'hydrogène recyclé (14) et de l'hydrogène d'appoint (90) préchauffée dans l'enceinte (91), est introduite par la conduite (96) dans l'étape d'hydrocraquage en bas du premier réacteur (98) en lit bouillonnant fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz et contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage de type supporté.

20 Avantageusement, une co-charge (94) peut être introduite. Avantageusement, le premier réacteur en lit bouillonnant fonctionne en mode hybride, le catalyseur de type "dispersé" est alors introduit via la conduite (100) en amont du premier réacteur d'hydrocraquage (98).

25 Avantageusement, 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). 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).

30

Ce mélange est ensuite injecté par la conduite (112) dans un deuxième réacteur d'hydrocraquage (102) également en lit bouillonnant fonctionnant à courant

ascendant de liquide et de gaz contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage de type supporté. Avantageusement, le deuxième réacteur en lit bouillonnant fonctionne en mode hybride, le catalyseur de type "dispersé" est alors injecté en amont du premier réacteur (98) dans le cas de deux réacteurs hybrides en série, ou
5 bien le catalyseur de type "dispersé" est injecté en amont du deuxième réacteur (102) via une conduite non représentée dans le cas d'un premier réacteur en lit bouillonnant suivi dans deuxième réacteur hybride.

Les conditions opératoires, notamment la température, dans ce réacteur sont
10 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
15 récupère une fraction gazeuse (138) et une fraction lourde (140). La fraction gazeuse (138) est envoyé généralement via un échangeur (non représenté) ou un aéroréfrigérant (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
20 (148).

La fraction gazeuse (146) du séparateur haute pression basse température (HPBT) (144) peut être traitée dans une unité de purification d'hydrogène (150) à partir de laquelle on récupère l'hydrogène (152) pour le recycler via le compresseur (154) et la
25 ligne (156) et/ou la ligne (157) à la section d'hydrocraquage. 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. La fraction liquide (148) du séparateur haute pression basse température (HPBT) (144) est avantageusement détendue
30 dans le dispositif (160) pour être envoyée vers le système de fractionnement (172).

La fraction lourde (140) issue de la séparation haute pression haute température (HPHT) (136) est avantageusement 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
5 une phase vapeur qui est envoyé 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).

Les fractions (148) et (140) peuvent être envoyées ensemble, après détente, au
10 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). Tout ou partie de la fraction résidu atmosphérique (180) peut être envoyée à une colonne de distillation sous vide (184)
15 pour récupérer une fraction contenant le résidu sous vide (186) et une fraction distillat sous vide (188) contenant du gazole sous vide.

La fraction résidu atmosphérique (182) et/ou la fraction résidu sous vide (186) sont
20 soumises à une étape de maturation et de séparation des sédiments et des résidus de catalyseurs en vue de constituer des bases de fioul recherchées.

Une fraction 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
25 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)
30 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 de type résidu sous vide (186) est éventuellement préchauffée dans un four ou un échangeur
5 (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
10 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
15 réduite en sédiments et une fraction (218) riche en sédiments.

Selon un mode non représenté, les dispositifs de maturation (207) et (215) peuvent opérer en présence d'un gaz, notamment un gaz inerte ou oxydant, ou un mélange de gaz inerte et de gaz oxydant. En cas de mis en œuvre de gaz lors de la
20 maturation, un dispositif non représenté permettra de séparer le gaz du liquide. Selon un mode non représenté, il est également possible d'effectuer une étape de maturation et de séparation des sédiments et des résidus de catalyseurs sur une fraction lourde issue de l'étape de séparation de l'effluent issu de l'hydrocraquage, par exemple sur une coupe lourde issue d'un séparateur, par exemple sur le flux
25 (140) avant ou après la détente (174). Un mode avantageux non représenté peut consister à opérer l'étape de maturation et de séparation des sédiments sur le flux récupéré en fond d'une colonne de stripage. Lorsque l'étape de maturation 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.
30 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 sédiments. Une partie des flux (188) et/ou (212) et/ou (219), avant ou

après l'étape optionnelle de maturation et de séparation des sédiments, peut être recyclée via la ligne (190) à l'étape d'hydrocraquage.

EXEMPLES:

5

L'exemple suivant illustre l'invention sans toutefois en limiter la portée. La charge traitée est un résidu sous vide (RSV Oural) dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau 1.

10

Tableau 1: Caractéristiques de la charge

Coupe	RSV Oural
Densité 15/4	1,018
Soufre % masse	2,60
Carbone Conradson	14
Asphaltènes C7 (% masse)	4,1
NI+V ppm	172
350 °C+ (% masse de composés bouillant au-delà de 350 °C)	97,5
540 °C+ (% masse de composés bouillant au-delà de 540 °C)	70,3

La charge est soumise à une étape d'hydrocraquage dans deux réacteurs successifs en lit bouillonnants.

15 Selon une variante réalisée dans une deuxième expérience, les deux réacteurs en lit bouillonnants sont opérés en mode hybride, c'est-à-dire en utilisant un catalyseur dispersé injecté en entrée du premier réacteur en complément des catalyseurs supportés. Les conditions opératoires de la section d'hydrocraquage sont données dans le tableau 2.

20

Le catalyseur NiMo sur Alumine utilisé est commercialisé par la société Axens sous la référence HOC458.

Tableau 2 : Conditions opératoires section hydrocraquage

	2 lits bouillonnants	2 lits bouillonnants hybrides
Catalyseur	NiMo sur Alumine	NiMo sur alumine + Naphténate de Mo
Température lit bouillonnant R1 (°C)	420	420
Température lit bouillonnant R2 (°C)	425	425
Pression partielle d'hydrogène, MPa	15	15
VVH _C (Sm ³ /h charge / m ³ catalyseurs supportés), h ⁻¹	0,55	0,55
VVH _R (Sm ³ /h charge / m ³ réacteurs), h ⁻¹	0,3	0,3
Concentration de catalyseur dispersé (ppm de précurseur dans la charge entrée lits hybrides)	0	100
H ₂ entrée (Nm ³ / m ³ charge)	600	600

5 VVH_C : ratio entre le débit volumique horaire de charge et le volume de catalyseurs supportés sans ébullition

VVH_R : ratio entre le débit volumique horaire de charge et le volume des réacteurs

10 Les effluents d'hydrocraquage sont ensuite soumis à une séparation comportant une distillation atmosphérique et permettant de récupérer une fraction gazeuse et une fraction lourde. La fraction lourde (fraction 350°C+) est ensuite traitée selon deux variantes :

A) Pas de traitement supplémentaire (non-conforme à l'invention)

15 B) Une étape de maturation des sédiments (4h à 150°C réalisée dans une cuve agitée chauffée en présence d'un mélange air/azote 50/50 sous une pression de 0,5 MPa) puis une étape de séparation physique des sédiments à l'aide d'un filtre (conforme à l'invention)

Selon les deux variantes précédentes A) et B), les fractions 350 °C+ sont distillées au laboratoire en vue de connaître les qualités et les rendements en distillat sous vide et en résidu sous vide. Les rendements ainsi que la teneur en soufre et la viscosité (pour les coupes lourdes) selon les deux modes de réalisation de l'étape d'hydrocraquage (lits bouillonnants ou lits hybrides) sont indiqués dans le tableau 3.

Tableau 3 : Rendements, teneur en soufre et viscosité section lit bouillonnant (% poids / charge)

Produits	2 lits bouillonnants			2 lits bouillonnants hybrides		
	Rdt (%pds)	S (%pds)	Viscosité à 100 °C (Cst)	Rdt (%pds)	S (%pds)	Viscosité à 100 °C (Cst)
NH ₃	0,08			0,08		
H ₂ S	2,29			2,30		
C1-C4 (gaz)	3,94			4,62		
Naphta (PI-180 °C)	9,53	0,07		11,70	0,12	
Diesel (180-350 °C)	24,81	0,17		28,87	0,20	
Distillats sous vide (350-540 °C)	39,73	0,45	7,4	36,12	0,51	7,2
Résidu sous vide (540+ °C)	21,13	0,76	277	17,93	0,88	579
Somme	101,51			101,61		
H ₂ consommé (% poids / charge)	1,51			1,61		
Charge étape de maturation : somme des rendements Distillats sous vide (350-540 °C) et Résidu sous vide (540+ °C)	60,86	0,56		54,05	0,63	

Rdt= Rendement, pds= poids

- 5 Les conditions opératoires de l'étape d'hydrocraquage couplées une étape de maturation et de séparation des sédiments selon l'invention réalisée sur la fraction 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+). Les performances sont résumées dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : Résumé des performances avec ou sans maturation et séparation des sédiments

	Hydrocraquage 2 lits bouillonnants (420/425°C)		Hydrocraquage 2 lits bouillonnants hybrides (420/425°C)	
Taux Hydrodésulfuration (%)	78,5		75,8	
Taux Conversion (%)	70		74,5	
Maturation	Non	Oui	Non	Oui
Séparation des sédiments	Non	Oui	Non	Oui
Teneur en sédiments après vieillissement (IP390) dans la coupe 350°C+	0,8	<0,1	0,7	<0,1

Taux de conversion = ((quantité de coupe 540°C+ de la charge – quantité de coupe 540°C+ de l'effluent)/(quantité de coupe 540°C+ de la charge))

Taux de Hydrodésulfuration = ((quantité de soufre de la charge – quantité de soufre de l'effluent)/quantité de soufre de la charge)

Selon l'invention, que l'étape d'hydrocraquage soit réalisée avec deux lit bouillonnants ou deux lits hybrides, il est possible d'obtenir des effluents stables et à faible teneur en sédiments dès lors qu'une étape de maturation puis une étape de séparation des sédiments sont mises en œuvre.

Il est également possible de soumettre les effluents issus des étapes de maturation et de séparation des sédiments à une étape d'hydrotraitement en lit fixe. Les conditions opératoires de l'étape d'hydrotraitement sont indiquées dans le Tableau 5.

Les catalyseurs CoMoNi sur Alumine utilisés sont commercialisés par la société Axens sous les références HF858, HM848 et HT438.

Tableau 5 : Conditions opératoires de l'étape d'hydrotraitement réalisé sur les coupes 350+ issues de l'étape d'hydrocraquage après leur passage à l'étape de maturation et de séparation des sédiments

Catalyseurs HDM et HDS	CoMoNi sur alumine
Température début de cycle (°C)	370
Pression partielle H2 (MPa)	15
VVH (h-1, Sm ³ /h charge fraîche /m ³ de catalyseur lit fixe)	0,21
H2 / HC entrée section lit fixe hors consommation H2 (Nm ³ / m ³ de charge fraîche)	1000

5

Les effluents issus de l'étape d'hydrotraitement sont ensuite séparés et analysés. Les fractions distillats sous vide contiennent moins de 0,2% poids de soufre. Les fractions résidus sous vides contiennent moins de 0,5% poids de soufre. On obtient ainsi des fractions distillats sous vide et des résidus sous vide (ou des fractions résidus atmosphériques) à basse teneur en soufre et basse teneur en sédiments après vieillissement. Ces fractions constituent ainsi d'excellentes bases de fiouls et notamment d'excellentes bases de fiouls de soute.

10

REVENDEICATIONS

- 1) Procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée contenant au moins une fraction d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C et une température finale d'ébullition d'au moins 440°C permettant d'obtenir une fraction lourde ayant une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- 5
- a) une étape d'hydrocraquage de la charge en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant,
- 10
- b) une étape de séparation de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape a) en au moins une fraction légère d'hydrocarbures contenant des bases carburants et une fraction lourde contenant des composés bouillant à au moins 350°C,
- c) une étape de maturation de la fraction lourde issue de l'étape b) de séparation permettant la transformation d'une partie des sédiments potentiels en sédiments existants, réalisée pendant une durée comprise entre 1 et 1500 minutes, à une température comprise entre 50 et 350°C, et une pression inférieure à 20 MPa,
- 15
- d) une étape de séparation des sédiments de la fraction lourde issue de l'étape c) de maturation pour obtenir ladite fraction lourde.
- 20
- 2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape a) d'hydrocraquage est opérée sous une pression partielle d'hydrogène de 5 à 35 MPa, à une température de 330 à 500 °C, une vitesse spatiale allant de 0,05 h⁻¹ à 5 h⁻¹ et la quantité d'hydrogène mélangé à la charge est de 50 à 5000 Nm³/m³.
- 25
- 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'étape d'hydrocraquage est réalisée dans au moins un réacteur fonctionnant en mode lit 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 le tout formant une suspension avec la charge à traiter.
- 30

4) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de maturation de la fraction lourde issue de l'étape b) est réalisée en présence d'un gaz inerte et/ou d'un gaz oxydant.

5

5) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d) de séparation est réalisée au moyen d' au moins un moyen de séparation choisi parmi un filtre, une membrane de séparation, un lit de solides filtrant de type organique ou inorganique, une précipitation électrostatique, un système de centrifugation, une
10 décantation, un soutirage par vis sans fin.

6) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une partie de la fraction dite lourde issue de l'étape b) est fractionnée par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique contenant au moins
15 une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel et une fraction résidu atmosphérique.

7) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent obtenu à l'issue de l'étape d) de séparation des sédiments subit une étape de séparation e),
20 permettant de séparer au moins une fraction légère d'hydrocarbures contenant des bases carburants et une fraction lourde contenant majoritairement des composés bouillants à au moins 350°C.

8) Procédé selon la revendication 7 comprenant en outre une étape f)
25 d'hydrotraitement en lit fixe mise en œuvre sur une partie au moins de la fraction lourde issue de l'étape e) dans laquelle on fait passer, dans des conditions d'hydrotraitement, la fraction lourde et de l'hydrogène sur un catalyseur d'hydrotraitement.

9) Procédé selon la revendication 8 dans lequel l'étape d'hydrotraitement est effectuée à une température comprise entre 300 et 500°C, une pression partielle d'hydrogène comprise entre 2 MPa et 25 MPa, une vitesse spatiale horaire globale (VVH) se situant dans une gamme allant de 0,1 h⁻¹ à 5 h⁻¹, une quantité d'hydrogène
5 mélangée à la charge de 100 à 5000 Nm³/m³.

10) Procédé selon la revendication 8 ou 9 dans laquelle une co-charge est introduite avec la fraction lourde dans l'étape d'hydrotraitement f).

10 11) Procédé selon la revendication 10 dans laquelle la co-charge est choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, les huiles désasphaltées, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des fractions hydrocarbonées ou un mélange de fractions hydrocarbonées pouvant être choisies parmi les produits issus d'un procédé de
15 craquage catalytique en lit fluide : une huile de coupe légère (LCO), une huile de coupe lourde (HCO), une huile décantée, ou pouvant venir de la distillation, les fractions gazoles notamment celles obtenues par distillation atmosphérique ou sous vide, comme par exemple le gazole sous vide.

20 12) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge traitée est choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, les huiles désasphaltées, des résines de désasphaltage, les asphaltes ou brais de désasphaltage, les résidus issus des procédés de conversion, des extraits
25 aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, pris seuls ou en mélange.

30 13) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la température finale d'ébullition de la charge est d'au moins 540°C.

14) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge contient au moins 1% d'asphaltènes C7 et au moins 5 ppm de métaux.

5 15) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les fractions lourdes issues des étapes d) et/ou e) et/ou f) sont mélangées avec une ou plusieurs bases fluxantes choisies dans le groupe constitué par les huiles de coupe légère d'un craquage catalytique, les huiles de coupe lourde d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, un kérosène, un gazole, un distillat sous vide et/ou une huile décantée.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

FR 2 981 659 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR])
26 avril 2013 (2013-04-26)

US 2013/026074 A1 (KOSEOGLU OMER REFA [SA] ET AL)
31 janvier 2013 (2013-01-31)

US 2 988 501 A (INWOOD TEXAS V [US])
13 juin 1961 (1961-06-13)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT