

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Procédé amélioré de production de distillats moyens par oligomérisation d'une charge oléfinique.

⑫② Date de dépôt : 05.04.22.

⑫③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *AXENS SOCIETE ANONYME* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.10.23 Bulletin 23/40.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 13.06.25 Bulletin 25/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : GEORG Pierre-Antoine.

⑦③ Titulaire(s) : *AXENS SOCIETE ANONYME*.

⑦④ Mandataire(s) : IFP Energies nouvelles.



Description

Titre de l'invention : Procédé amélioré de production de distillats moyens par oligomérisation d'une charge oléfinique

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de production de distillats moyens, en particulier kérosène et/ou gazole, répondant aux spécifications en vigueur, en particulier à celles définies dans la norme ASTM D1655 ou ASTM D7566 pour le kérosène et à celles définies dans la norme ASTM D975 ou la norme européenne 15940 pour le gazole, par oligomérisation hétérogène d'une charge oléfinique, en particulier une charge oléfinique biosourcée.

Technique antérieure

[0002] Les compagnies aériennes se sont engagées à une croissance neutre en carbone en particulier dans l'aviation commerciale à partir de 2021 et les compagnies aériennes américaines se sont fixé un objectif de réduction des émissions de CO₂ de 50% en 2050 par rapport aux niveaux de 2005. Cependant, les améliorations de l'efficacité des avions et des moteurs ne s'avèrent pas suffisantes pour atteindre la neutralité carbone. Les carburants d'aviation durables (ou selon la nomenclature anglosaxonne : Sustainable Aviation Fuel ou SAF), en apparaissent donc critiques pour atteindre cet objectif.

[0003] Il semble alors nécessaire de développer des méthodes de fabrication de kérosène synthétique, à partir de charges préférentiellement bio sourcées.

[0004] Le brevet FR 2926812 divulgue ainsi un procédé d'oligomérisation d'oléfines, permettant la production de carburant, par exemple la production d'essence et/ou de kérosène à partir de charges oléfiniques légères contenant entre 2 et 8 atomes de carbone (C₂-C₈), et en particulier à partir de charges oléfiniques légères contenant de fortes proportions de propylène et/ou de butènes et/ou de pentènes et utilisant un catalyseur d'oligomérisation à base, de préférence constitué uniquement, de silice-alumine à teneur réduite en macropores.

[0005] Le brevet EP 1 396 532 décrit quant à lui un procédé de valorisation d'une charge liquide d'hydrocarbures, comprenant : a) la séparation à partir de ladite charge d'hydrocarbures d'une fraction (O1) comprenant essentiellement des composés contenant 5 atomes de carbone C₅) dont au moins 2% poids de pentènes ; b) une mise en contact de ladite fraction (O1) avec une coupe d'hydrocarbures (O2) comprenant des hydrocarbures présentant un nombre d'atomes de carbone compris entre 6 et 10 (C₆-C₁₀), dont au moins 2 % poids d'oléfines, en présence d'un catalyseur acide favorisant les réactions de dimérisation et d'alkylation des espèces ; c) une séparation de

l'effluent obtenu en au moins deux coupes dont une coupe essence (α) dont le point supérieur de distillation est inférieur à 100°C et comprenant la majorité des réactifs n'ayant pas réagi, et une coupe kérosène (β) d'intervalle de distillation compris entre 100°C et 300°C.

- [0006] Le brevet EP 1 602 637 décrit un procédé permettant de façon simple et économique de moduler les productions respectives d'essence et de gazole, en transformant la charge initiale d'hydrocarbures comprenant de 4 à 15 atomes de carbone (C4-C15) en une fraction essence d'indice d'octane amélioré par rapport à celui de la charge et une fraction gazole à fort indice de cétane.
- [0007] Le brevet EP 1 739 069 décrit un procédé de préparation d'une coupe gazole à partir d'une charge oléfinique à 2-12 atomes de carbone (C2-C12), comprenant deux étapes d'oligomérisation entre lesquelles est intercalée une étape de séparation. L'étape intermédiaire de séparation permet d'obtenir une coupe légère d'hydrocarbures oléfiniques en C4-C5, une coupe intermédiaire présentant une T95 comprise entre 180°C et 240°C et une coupe lourde de T95 supérieure à 240°C. La coupe intermédiaire est alors mélangée avec au moins une fraction de la coupe légère dans un rapport massique (coupe intermédiaire / coupe légère) compris entre 60/40 et 80/20 et subit alors une deuxième oligomérisation
- [0008] Le brevet EP 2 385 092 décrit un procédé de production de bases hydrocarbonées distillats moyens à partir d'éthanol plus particulièrement de bioéthanol.
- [0009] Le brevet EP 2 707 462 divulgue un procédé d'oligomérisation d'oléfines comprenant de 4 à 6 atomes de carbone (C4-C6) en une coupe distillats moyens ayant majoritairement de 10 à 20 atomes de carbone (C10-C20). Dans le procédé du brevet EP 2 707 462, la charge oléfinique de départ doit comporter un minimum d'oléfines ramifiées (ou iso-oléfines), de préférence au moins 10% poids et préférentiellement à 20% poids d'iso-oléfines par rapport à l'ensemble des oléfines de la charge.
- [0010] Le brevet FR 2 959 750 décrit un procédé de production de bases hydrocarbonées distillats moyens, de préférence de base hydrocarbonée kérosène, à partir d'une charge éthanol issue de la biomasse, ledit procédé comprenant la déshydratation de l'éthanol en un effluent majoritairement éthylénique, deux étapes successives d'oligomérisation pour obtenir un effluent distillats moyens.
- [0011] Le brevet FR 3 053 355 décrit un procédé d'oligomérisation de charges oléfiniques légères contenant entre 2 et 10 atomes de carbone (C2-C10) par molécule, utilisant un système catalytique comprenant un catalyseur à base de silice alumine et un catalyseur à base de zéolithe ayant des ouvertures de pores de 10 ou 12 atomes d'oxygènes, et mis en œuvre à une température entre 130 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa et à une VVH (vitesse volumique horaire) comprise entre 0,1 et 5 h⁻¹. Le procédé de EP 3 053 355 permet d'améliorer le rendement en distillats moyens et en

particulier le rendement en gazole, par rapport à un procédé d'oligomérisation utilisant un seul des catalyseurs du système catalytique utilisé, à iso-volume de catalyseur.

- [0012] Le brevet US 6,372,949 décrit la transformation d'oxygénés en essence et distillats (coupe C4-C12) en une seule étape de déshydratation-oligomérisation utilisant un catalyseur composite comprenant une zéolithe monodimensionnelle 10 MR choisie dans le groupe formé par la ZSM 22, ZSM 23, ZSM 35, ZSM 48, ZSM 57 et ferrierite et leurs mélanges, avec une zéolithe multidimensionnelle ayant une taille de pores moyenne, comme la zéolithe ZSM-5.
- [0013] Cependant, aucun des procédés de l'état de la technique ne divulgue de moyen permettant de produire à partir d'oléfines légères C3 à C6, de préférence C3 à C4, notamment issues de charges biosourcées, des distillats moyens, en particulier du kérosène et/ou du gazole, de manière très spécifique et avec des rendements améliorés en distillats moyens, notamment en kérosène et/ou gazole, répondant aux spécifications en vigueur, en particulier aux spécifications de la norme ASTM D7566 et/ou de la norme européenne 15940, tout en maintenant une conversion de la charge oléfinique très satisfaisant, voire élevée.

Résumé de l'invention

- [0014] Ainsi, la présente invention concerne un procédé de préparation de distillats moyens à partir d'une charge oléfinique, comprenant :
- [0015] a) une étape d'oligomérisation alimentée en au moins la charge oléfinique, un premier recycle et un second recycle, et opérée en présence d'au moins un catalyseur d'oligomérisation, à une température entre 20 et 500°C, une pression comprise entre 1,0 et 10 MPa et une VVH entre 0,1 et 0,5 h⁻¹, pour produire un effluent réactionnel comprenant des dimères, trimères et des oligomères ;
- [0016] b) une étape de fractionnement de l'effluent réactionnel obtenu à l'issue de l'étape a), en au moins :
- une fraction légère comprenant au moins une partie de la charge oléfinique non convertie à l'étape a) ;
 - une fraction intermédiaire comprenant au moins une partie des dimères et trimères produits à l'étape a) ; et
 - une fraction lourde comprenant les oligomères ;
- [0017] c) une étape de recycle, comprenant la préparation d'un premier recycle comprenant au moins une partie de la fraction légère ; la préparation d'un second recycle comprenant au moins une partie de la fraction intermédiaire ; et le transfert du premier recycle et du second recycle vers l'étape a) d'oligomérisation ;
- d) une étape d'hydrogénation d'au moins une partie de la fraction lourde séparée à l'étape b) en présence d'hydrogène, pour obtenir une fraction lourde hydrogénée

comprenant des distillats moyens.

[0018] L'intérêt du procédé selon l'invention est de proposer un procédé de conversion efficace de charges oléfiniques légères, en particulier comprenant des oléfines à entre 3 et 6, de préférence entre 3 et 4, atomes de carbone, et plus particulièrement au moins en partie biosourcées, pour produire sélectivement une coupe distillats moyens, et plus particulièrement une coupe kérosène ou une coupe gazole, répondant aux spécifications en vigueur et notamment aux spécifications de la norme ASTM D7566 ou la norme européenne 15940 respectivement.

[0019] Le procédé selon l'invention permet aussi d'améliorer fortement la sélectivité en distillats moyens, voire plus particulièrement en kérosène ou gazole, par rapport aux procédés d'oligomérisation de l'état de la technique, et donc de maximiser les rendements en distillats moyens, plus particulièrement en kérosène ou gazole, tout en conservant une conversion globale de la charge oléfinique de départ satisfaisante, voire élevée.

[0020] Un autre avantage du procédé selon l'invention réside dans le fait que tout type de charge et en particulier des charges oléfiniques biosourcées qui typiquement comprennent une forte proportion d'oléfinas et sont donc très réactives, peuvent être converties en produits hydrocarbonés et en particulier avec des rendements élevés en distillats moyens, et plus particulièrement en kérosène ou gazole.

Description des modes de réalisation

[0021] Selon la présente invention, les expressions « compris entre ... et ... » et « entre ... et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'est pas le cas et que les valeurs limites ne sont pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

[0022] Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeurs préférées de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférées.

[0023] Dans la suite, des modes de réalisation particuliers de l'invention peuvent être décrits. Ils pourront être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaisons lorsque c'est techniquement réalisable.

[0024] Les termes « amont » et « aval » sont à comprendre en fonction de l'écoulement général du/des flux en question dans le procédé.

[0025] Le terme « biosourcé » signifie que le matériau/produit/composé qu'il qualifie est un matériau/produit/composé organique dont le carbone provient du CO₂ présent dans

l'atmosphère fixé récemment (à l'échelle humaine) grâce à l'énergie solaire (photosynthèse). Sur terre, ce CO₂ est capté ou fixé par la vie végétale (par exemple, les cultures agricoles ou les matériaux forestiers). Dans les océans, le CO₂ est capté ou fixé par des bactéries photosynthétisantes ou du phytoplancton. Par exemple, un matériau biosourcé a un rapport isotopique $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ supérieur à 0. A l'inverse, un matériau d'origine fossile a un rapport isotopique $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ d'environ 0. Les termes « renouvelable » ou « issu de renouvelable » peuvent aussi être utilisés. Pour déterminer si un matériau/produit/composé est biosourcé ou issu de renouvelable, sa teneur en carbone moderne (ou percent modern carbon, pMC, selon le terme anglosaxon) est mesurée selon la norme ASTM D 6866-21 (« Détermination du contenu biosourcé des matériaux de la gamme naturelle à l'aide d'une analyse par spectrométrie de masse au rapport radiocarbone et isotopique »). La méthode de cette norme mesure en effet le rapport isotopique $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans un échantillon et le compare au rapport isotopique $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ d'une référence biosourcée standard pour obtenir le pourcentage de contenu biosourcé de l'échantillon, la référence donnant une teneur en radiocarbone environ équivalent à la fraction de radiocarbone atmosphérique en 1950. Le pMC du matériau référence biosourcé standard est donc égal à 100%. Le pMC d'un matériau d'origine fossile est environ 0%. Un matériau biosourcé actuel peut donc aussi éventuellement présenter un pMC supérieur à 100%.

[0026] Dans la présente description, les termes « T95 » ou « température T95 » sont interchangeables et désignent la température à laquelle 95% en poids du produit considéré sont évaporés. Elle est déterminée selon la méthode normalisée ASTM D2887. Parallèlement, la « T5 » ou « température T5 » est la température à laquelle 5% en poids du produit considéré sont évaporés, déterminée selon la même méthode normalisée ASTM D2887.

[0027] Dans la présente description, la mention « Cx », désigne des composés comportant x atomes de carbone. Par exemple, un composé chimique C3 contient 3 atomes de carbone. La mention « Cx+ » désigne des composés ayant au moins x atomes de carbone. Par exemple, des composés C9+ sont des composés contenant au moins 9 atomes de carbone (c'est-à-dire 9 ou plus atomes de carbone). La mention « Cx- » désigne les composés ayant au plus x atomes de carbone.

[0028] Dans l'ensemble du présent texte, les groupes d'éléments chimiques sont décrits selon la nouvelle classification IUPAC. Par exemple, les groupes 9 ou 10 correspondent aux métaux des colonnes 9 et 10 selon la classification IUPAC ou aux deux dernières colonnes du groupe VIIIB selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC editor press, éditeur en chef D.R. Lide, 81e édition, 2000-2001). De manière similaire, le groupe 6 correspond aux métaux de la colonne 6 selon la classification IUPAC ou aux métaux des colonnes VIB selon la classification

CAS.

- [0029] Selon la présente invention, les termes « oléfine » et « mono-oléfine » sont utilisés indifféremment l'un et l'autre et font référence à des hydrocarbures comprenant une double liaison. De préférence, les oléfines de la charge oléfinique du procédé comprennent entre 3 et 6 atomes de carbone (C3-C6), de préférence 3 et/ou 4 atomes de carbone (C3 et/ou C4). Les oléfines obtenues après oligomérisation comprennent de manière préférée entre 6 et 30 atomes de carbone (C6-C30), de préférence entre 9 et 25 atomes de carbone (C9-C25), en particulier entre 9 et 16 atomes de carbone (C9-C16) ou entre 10 et 25 atomes de carbone (C10-C25).
- [0030] Selon la présente invention, le terme « oligomérisation » désigne toute réaction d'addition d'une oléfine sur une autre oléfine, jusqu'à obtenir des composés, en particulier des composés hydrocarbonés notamment mono-oléfiniques, contenant typiquement entre 6 et 30 atomes de carbone, de préférence entre 9 et 25 atomes de carbone (C9-C25), en particulier 9 et 16 atomes de carbone (C9-C16) ou entre 10 et 25 atomes de carbone (C10-C25). Ainsi, les produits obtenus sont des dimères ou des trimères des oléfines de la charge oléfinique, c'est-à-dire des composés oléfiniques issus de la condensation de respectivement deux ou trois molécules d'oléfiniques de la charge oléfinique, ou des oligomères qui correspondent à des composés oléfiniques issus de la condensation de plusieurs molécules d'oléfiniques de la charge oléfinique (plusieurs signifiant ici plus de 3 mais inférieur à 10, de préférence inférieur ou égal à 5, de manière préférée inférieur ou égal à 4). Typiquement, à partir d'oléfiniques en C4, sont obtenus des oligomères dont le nombre d'atomes de carbone est en grande partie inférieur ou égal à 30, et pour la plus grande partie compris de préférence entre 9 et 25, en particulier entre 9 et 16 ou entre 10 et 25. L'oligomérisation se distingue de la polymérisation par une addition de molécules en nombre limité. Le nombre de molécules s'additionnant est dans le contexte de l'invention compris entre 2 et 10, bornes comprises, préférentiellement entre 3 et 6, et de manière encore préférée entre 3 et 6. Les oligomères peuvent cependant comprendre des traces d'oléfiniques ayant été oligomérisées avec un nombre de molécules supérieur à 10. Le plus souvent, ces traces représentent moins de 5 % poids par rapport aux oligomères formés.
- [0031] Le terme « catalyse hétérogène » définit, dans cet exposé, une réaction, en particulier les réactions d'oligomérisation, où coexistent deux phases, le catalyseur étant sous forme solide. En particulier, l'étape d'oligomérisation du procédé selon l'invention met en œuvre l'oligomérisation de la charge oléfinique par catalyse hétérogène, c'est-à-dire en présence d'un catalyseur sous forme solide, la charge et avantageusement les produits obtenus étant de préférence en phase liquide.
- [0032] Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de préparation de distillats moyens, de préférence d'une coupe kérosène et/ou d'une coupe gazole, à

partir d'une charge oléfinique en C3 à C6, de préférence en C3 à C4 et en particulier en C3, en C4 ou leurs mélanges, comprenant, de préférence consistant en :

- [0033] a') éventuellement une étape de prétraitement de la charge oléfinique mettant en œuvre de préférence au moins une section d'adsorption, une section lavage à l'eau, une section d'hydrotraitement et/ou une section d'hydrogénation sélective ;
- [0034] a'') optionnellement une étape de séparation de la charge oléfinique pour séparer au moins partiellement les composés en C5 et C6 présents dans ladite charge oléfinique ;
- [0035] a) une étape d'oligomérisation alimentée au moins par la charge oléfinique, éventuellement prétraitée et/ou séparée, un premier recycle et un second recycle, et opérée, de préférence en phase liquide, en présence d'au moins un catalyseur d'oligomérisation de préférence solide, à une température de préférence entre 20 et 500°C, à une pression de préférence comprise entre 1,0 et 10 MPa, et une VVH de préférence entre 0,1 et 0,5 h⁻¹, pour produire un effluent réactionnel comprenant des dimères, trimères et des oligomères ;
- [0036] b) une étape de fractionnement de l'effluent réactionnel obtenu à l'issue de l'étape a), en au moins :
 - une fraction légère comprenant au moins une partie de la charge oléfinique non convertie à l'étape a) ;
 - une fraction intermédiaire comprenant au moins une partie des dimères et trimères avantageusement produits à l'étape a) ; et
 - une fraction lourde, comprenant les oligomères présents dans l'effluent réactionnel issu de l'étape a) ;
- c) une étape de recycle, comprenant : la préparation d'un premier recycle comprenant, de préférence consistant en, au moins une partie de la fraction légère issue de l'étape b) de fractionnement ; la préparation d'un second recycle comprenant, de préférence consistant en, au moins une partie de la fraction intermédiaire issue de l'étape b) de fractionnement ; et le transfert du premier recycle et du second recycle vers l'étape a) d'oligomérisation ;
- [0037] d) une étape d'hydrogénation d'au moins une partie de la fraction lourde séparée à l'étape b) en présence d'hydrogène, pour obtenir une fraction lourde hydrogénée comprenant avantageusement au moins une coupe distillats moyens ;
- e) éventuellement une étape de séparation de la fraction lourde hydrogénée, pour obtenir au moins une coupe distillats moyens, en particulier une coupe kérosène et/ou une coupe gazole.

La charge oléfinique

- [0038] La charge traitée par le procédé selon l'invention est avantageusement une charge oléfinique dite légère, c'est-à-dire comprenant des composés hydrocarbonés et en particulier des oléfines, de préférence des mono-oléfinés, contenant entre 3 et 6 atomes de

carbone (c'est-à-dire C3, C4, C5 et C6), de préférence entre 3 et 4 atomes de carbone (c'est-à-dire C3 et C4), de préférence 3 ou 4 atomes de carbone (c'est-à-dire C3 ou C4).

[0039] De préférence, la charge oléfinique en C3 à C6 comprend au moins 20% poids, de préférence au moins 50% poids, de manière préférée au moins 90% en poids d'oléfines, préférentiellement au moins 95% en poids d'oléfines, en particulier au moins 98% d'oléfines ou au moins 99% en poids d'oléfines, par rapport au poids total de la charge oléfinique par rapport au poids total de la charge oléfinique en C3 à C6, les oléfines contenant entre 3, 4, 5 et 6 atomes de carbone, de préférence 3 et/ou 4 atomes de carbone, lesdites oléfines étant de préférence des mono-oléfines.

[0040] La charge oléfinique peut éventuellement comprendre des paraffines, en particulier des paraffines des différentes coupes aux bornes des points de distillation initial et final de la charge considérée, notamment en C3 à C6, c'est-à-dire des composés hydrocarbonés entièrement hydrogénés de préférence aliphatiques de préférence contenant entre 3 et 6 atomes de carbone. De préférence, la charge oléfinique peut éventuellement comprendre jusqu'à 80% poids, de préférence jusqu'à 50% poids, de manière préférée jusqu'à 10% poids, préférentiellement jusqu'à 5% en poids, en particulier jusqu'à 2% voire jusqu'à 1% en poids de paraffines, par rapport au poids total de la charge oléfinique par rapport au poids total de la charge oléfinique en C3 à C6, de préférence en C3 et/ou en C4. De manière très préférée, la charge oléfinique est dépourvue de paraffines, c'est-à-dire comprend moins de 0,5% poids de paraffines, et de préférence moins de 0,1% poids de paraffines, par rapport au poids total de la charge oléfinique. Le fait de traiter une charge oléfinique contenant une faible teneur en paraffines, en particulier contenant des paraffines à une teneur inférieure ou égale à 10% poids, de préférence inférieure ou égale à 5% poids, de manière préférée inférieure ou égale à 2% poids, voire une charge oléfinique dépourvue de paraffines, permet d'opérer l'étape d'oligomérisation à faible pression, en particulier plus faible que celle utilisée classiquement pour des charges conventionnelles (ou fossiles) qui comprennent en général des teneurs en paraffines supérieures à 10% poids et souvent entre 40 et 80% poids de paraffines.

[0041] En particulier, les charges oléfiniques préférées contiennent majoritairement du propylène et/ou des butènes et/ou des pentènes, de manière préférée du propylène et/ou des butènes (iso-butène et/ou n-butènes). Par majoritairement, il faut comprendre au moins au moins 80% en poids, préférentiellement au moins 90% en poids, par rapport au poids total de la charge oléfinique.

[0042] Une charge oléfinique particulièrement adaptée pour le procédé selon l'invention est une charge oléfinique essentiellement en C3 et C4, de préférence en C3 ou C4, c'est-à-dire au moins 90% poids, préférentiellement au moins 95% poids, de manière

préférée au moins 98% poids d'oléfines en C3 et/ou C4 par rapport au poids total des oléfines contenues dans la charge oléfinique. Ainsi, la charge oléfinique comprend avantageusement, au moins 85% poids de propylène et/ou butènes (en particulier isobutène et/ou n-butènes), de préférence au moins 90% poids, préférentiellement au moins 95% poids, de manière préférée au moins 98% poids de propylène et/ou butènes par rapport au poids total de la charge oléfinique. La charge oléfinique peut notamment être choisie parmi une charge de propylène « grade polymère » (« propylene polymer grade » selon la terminologie anglo-saxonne), une charge comprenant essentiellement du propylène (c'est-à-dire au moins 90% poids de propylène) et une faible quantité de butènes (c'est-à-dire moins de 10% poids de butènes), une charge constituée essentiellement d'isobutène (c'est-à-dire au moins 90% poids d'isobutène), une charge constituée essentiellement de n-butènes (but-1-ène et but-2-ène) (c'est-à-dire au moins 90% poids de but-1-ène et but-2-ène), et leurs mélanges.

[0043] Dans le mode de réalisation préféré de l'invention dans lequel la charge oléfinique est une charge oléfinique en C3 et/ou C4, ladite charge oléfinique peut également contenir des composés en C5 et/ou C6. Dans ce cas, la teneur en composés C5 et/ou C6 est de préférence inférieure ou égale à 5% en poids dans la charge oléfinique, de préférence de préférence inférieure ou égale à 2% en poids, ou même de préférence inférieure ou égale à 1% en poids par rapport au poids de la charge oléfinique. Dans ce cas, la teneur en oléfines en C5 et/ou C6 de la charge oléfinique est de préférence inférieure à 0,8 % en poids, de préférence inférieure à 0,6 % en poids. Eventuellement, la charge oléfinique de ce mode de réalisation préféré peut également comprendre des paraffines, en particulier du propane et/ou du butane. De préférence, la charge oléfinique en C3 et/ou C4 est dépourvue de propane et/ou de butane (c'est-à-dire comprend moins de 0,5% poids de paraffines, et de préférence moins de 0,1% poids de paraffines, par rapport au poids total de la charge oléfinique), ce qui permet d'opérer l'étape d'oligomérisation à une pression plus basse par rapport à l'oligomérisation d'une charge comprenant des paraffines. De préférence, la charge oléfinique est dépourvue de paraffines en C5 et/ou C6, c'est-à-dire comprend moins de 0,5% en poids, de préférence moins de 0,1% en poids de paraffines en C5 et/ou C6, afin de limiter la quantité des composés inertes introduits notamment dans l'étape a).

[0044] Une charge oléfinique préférée est une coupe C4 oléfinique, qui comprend au moins 98% poids de n-butènes 1-butène et 2-butène, de préférence moins de 2% de n-butane, et de préférence moins de 0,5% de n-butane, les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la charge oléfinique.

[0045] Une autre charge oléfinique préférée est une coupe C4 oléfinique, qui comprend en particulier au moins 90% poids d'isobutène, voire au moins 92% poids d'isobutène, et en particulier au plus 97% poids d'isobutène, et éventuellement du butane et/ou de

l'isobutane et/ou des n-butènes, en particulier entre 3 et 10% poids de butane et/ou isobutane et/ou n-butènes, les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la charge oléfinique.

- [0046] La charge oléfinique peut également être une coupe C3-C4 oléfinique (c'est-à-dire comprenant du propylène et des butènes), comprenant par exemple au moins 90% poids de propylène et jusqu'à 10% poids de butènes, ladite charge étant préférablement dépourvue de paraffines (c'est-à-dire comprenant moins de 0,5% poids de paraffines, de préférence moins de 0,1% poids de paraffines), les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la charge oléfinique.
- [0047] Une autre charge oléfinique préférée est une coupe C3 oléfinique, comprenant de préférence au moins 90% poids de propylène, préférentiellement au moins 98% poids de propylène. Elle peut comprendre du propane, préférentiellement jusqu'à 2% poids de propane.
- [0048] De préférence, la charge oléfinique est au moins en partie, très avantageusement entièrement, biosourcée, afin de produire des produits valorisables biosourcés. La charge oléfinique en C3 à C6, de préférence en C3 et/ou C4, peut notamment être issue d'une unité Fischer Tropsch, d'une unité de production d'oléfines à partir de méthanol et/ou d'une unité de déshydratation des alcools, par exemple l'isobutanol, en particulier issus de la biomasse, par exemple issus de la fermentation des sucres.
- [0049] La charge oléfinique peut également provenir d'une unité conventionnelle. Dans ce cas, elle est mise en œuvre de préférence en mélange avec des charges d'origine biosourcée, de préférence dans des proportions pondérales entre une charge oléfinique conventionnelle par rapport à une charge oléfinique biosourcée entre 90 : 10 et 10 : 90, de préférence entre 80 : 20 et 20 : 80. De préférence, une charge oléfinique conventionnelle est issue d'une unité de vapocraquage, d'une unité de craquage catalytique FCC (FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité d'hydrogénation sélective des dioléfines (dite unité SHU), ou de déshydrogénation des paraffines, pure ou en mélange et/ou de toute autre unité conduisant à la production d'oléfines légères.
- [0050] La charge oléfinique traitée dans le procédé selon l'invention peut avantageusement subir une étape de prétraitement avant d'être envoyée à l'étape a) d'oligomérisation. Une telle étape de prétraitement permet d'éliminer tout composé pouvant occasionner un empoisonnement des catalyseurs d'oligomérisation, notamment les composés azotés basiques, l'eau, les dérivés soufrés, les dérivés azotés basiques.
- [0051] De préférence, la charge oléfinique est dépourvue de soufre ou composés soufrés, c'est-à-dire comprend une teneur inférieure ou égale à 20 ppm en poids, de préférence inférieure ou égale à 12 ppm en poids, préférentiellement inférieure ou égale à 10 ppm en poids de soufre par rapport au poids de la charge oléfinique, permettant d'éviter ou

du moins limiter l'empoisonnement le catalyseur d'oligomérisation de l'étape a). Si la charge oléfinique contient du soufre (i.e. plus de 20 ppm en poids), le procédé comprend avantageusement une étape de prétraitement de la charge oléfinique, située en amont de l'étape a) d'oligomérisation, mettant de préférence en œuvre une section d'adsorption et/ou une section de lavage à l'eau et/ou une section de d'hydrotraitement dédiée, permettant ainsi de protéger le catalyseur d'oligomérisation de l'étape a).

[0052] De préférence, la charge du procédé selon l'invention est dépourvue d'azote ou composés azotés, c'est-à-dire comprend une teneur inférieure ou égale à 0,1 ppm en poids d'élément azote par rapport au poids total de la charge oléfinique, permettant d'éviter ou du moins limiter l'empoisonnement le catalyseur d'oligomérisation de l'étape a). Si la charge oléfinique contient de l'azote, le procédé comprend avantageusement une étape de prétraitement de la charge oléfinique, située en amont de l'étape a) d'oligomérisation, mettant de préférence en œuvre une section d'adsorption et/ou lavage à l'eau et/ou d'hydrotraitement, permettant ainsi de protéger le catalyseur d'oligomérisation de l'étape a).

[0053] De préférence, la charge oléfinique traitée par le procédé selon l'invention est dépourvue de butadiène, en particulier de 1,3-butadiène, c'est-à-dire comprend une teneur inférieure ou égale à 0,1 ppm en poids, de préférence inférieure ou égale à 500 ppm poids de butadiène, en particulier de 1,3-butadiène, par rapport au poids total de la charge oléfinique, ce qui permet de protéger le catalyseur d'oligomérisation. Si la charge oléfinique contient du butadiène, en particulier de 1,3-butadiène 1,3-butadiène, le procédé comprend avantageusement une étape de prétraitement de la charge oléfinique, située en amont de l'étape a) d'oligomérisation, mettant de préférence en œuvre une section d'hydrogénation sélective.

[0054] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé peut comprendre une étape optionnelle de séparation de la charge oléfinique, avantageusement située en amont de l'étape a) d'oligomérisation, afin de séparer au moins partiellement les composés en C5 et C6 présents dans ladite charge oléfinique. Cette étape optionnelle de séparation permet ainsi de produire une fraction comprenant les composés en C5 et C6 éventuellement présents dans la charge et au moins une fraction comprenant les composés en C3 et C4. L'homme du métier peut régler la séparation de façon à pousser plus ou moins le fractionnement et séparer fraction comprenant les composés en C3 et C4 en une fraction C3 (en particulier enrichie en C3, notamment en propylène) et une fraction C4 (en particulier enrichie en C4, notamment en isobutène et/ou en n-butènes). Ainsi cette étape optionnelle de séparation permet de concentrer la charge en composés en particulier oléfiniques en C3 et/ou C4. La fraction comprenant les composés en C3 et C4, la fraction C3 ou la fraction C4 est alors avantageusement envoyée ensuite vers l'étape a) d'oligomérisation, de préférence directement. La fraction comprenant les

composés en C5 et C6 peut être quant à elle purgée et valorisée par exemple en étant intégrée à un pool essence. Selon un mode très particulier de l'invention, le procédé peut comprendre une étape optionnelle de séparation de la charge oléfinique, située en amont de l'étape a) d'oligomérisation, pour séparer au moins une fraction en C3 et une fraction en C4, les deux fractions, celle en C3 et celle en C4, subissant chacune en parallèlement les étapes a), b) et c) et éventuellement d), et les fractions lourdes pouvant être re-mélangées à l'issue de l'étape c) ou éventuellement à l'issue de l'étape d) d'hydrogénation.

Etape a) d'oligomérisation

- [0055] Le procédé selon l'invention comprend une étape d'oligomérisation, mettant plus particulièrement en œuvre une réaction oligomérisation hétérogène (ou par catalyse hétérogène), opérée en présence d'au moins un catalyseur d'oligomérisation, pour produire un effluent réactionnel comprenant des dimères, trimères et des oligomères. En effet, cette étape a) d'oligomérisation permet obtenir un mélange d'hydrocarbures contenant des mono-oléfines avec un nombre d'atomes de carbone majoritairement supérieur ou égal à 6, de préférence supérieur ou égal à 8, de manière préférée supérieur ou égal à 9, le terme « majoritairement » signifiant ici au moins 90% poids d'hydrocarbures en C6+, de préférence en C8+, de manière préférée en C9+, par rapport au poids du mélange d'hydrocarbures obtenus. Le mélange d'hydrocarbures obtenu peut également comprendre des oléfines de la charge en C3 à C6 n'ayant pas réagi.
- [0056] Selon l'invention, l'étape a) d'oligomérisation est alimentée au moins par la charge oléfinique, éventuellement prétraitée et/ou optionnellement séparée. De préférence, l'étape a) d'oligomérisation est également alimentée par un premier recycle comprenant, de préférence consistant en, au moins une partie de la fraction légère issue de l'étape b), ledit premier recycle est avantageusement préparé puis transféré vers l'étape a) en étape c). De préférence, l'étape a) d'oligomérisation est aussi alimentée par un second recycle comprenant, de préférence consistant en, au moins une partie de la fraction intermédiaire issue de l'étape b), ledit premier recycle est avantageusement préparé puis transféré vers l'étape a) en étape c).
- [0057] Avantageusement, l'étape a) d'oligomérisation est opérée, de préférence en phase liquide (c'est-à-dire la charge oléfinique et les produits formés sont sous forme liquide dans les conditions de température et pression utilisées), en présence d'un catalyseur d'oligomérisation, de préférence solide. De préférence, l'étape a) d'oligomérisation est mise en œuvre à une température entre 20 et 500°C, à une pression comprise entre 1,0 et 10 MPa, et avec une VVH de préférence entre 0,1 et 0,5 h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 0,3 h⁻¹. La VVH (ou vitesse volumique horaire) est, selon l'invention, définie par le rapport entre le débit volumique de charge oléfinique fraîche en particulier à 15°C et

1 atm et le volume de catalyseur d'oligomérisation en particulier en fonctionnement (appelé encore en opération). La température à laquelle l'étape a) d'oligomérisation est mise en œuvre, entre 20 et 500°C, correspond avantageusement à la température en entrée d'étape a), de préférence en entrée de réacteur mis en œuvre en étape a). Les conditions opératoires de température, pression et vitesse volumique horaire, peuvent être ajustées par l'homme du métier en fonction notamment de la composition de la charge oléfinique et de la nature du catalyseur d'oligomérisation utilisé, pour maximiser les rendements en distillats moyens, en particulier les rendements en kérosène ou en gazole.

[0058] Avantageusement, l'étape a) met en œuvre au moins un catalyseur d'oligomérisation, de préférence entre un et trois catalyseurs d'oligomérisation différents, de manière préférée un catalyseur d'oligomérisation. Tout type de catalyseur d'oligomérisation connu par l'homme du métier peut être utilisé comme catalyseur d'oligomérisation dans l'étape a). Plus particulièrement, le(ou les) catalyseur(s) d'oligomérisation de l'étape a) peu(ven)t être tout type de catalyseur acide, en particulier choisi(s) parmi les catalyseurs à base d'acide phosphorique imprégné sur silice (acide phosphorique supporté, dits de type SPA), les résines échangeuses d'ions, les silices aluminées et les zéolithes pures ou supportées sur support alumine. De préférence, le(s) catalyseur(s) d'oligomérisation de l'étape a) est(sont) choisi(s) parmi les résines échangeuses d'ions, de préférence échangeuses de cations, les silices aluminées (c'est-à-dire comprenant de la silice et de l'alumine) et les zéolithes pures ou supportées sur support alumine.

[0059] Lorsque le catalyseur d'oligomérisation est choisi parmi les catalyseurs de type SPA, l'étape a) est opérée de préférence à une température, avantageusement d'entrée, comprise entre 100 et 300°C, préférentiellement entre 160 et 250°C, et à une pression de préférence comprise entre 1,5 et 6,5 MPa, préférentiellement entre 1,5 et 4,0 MPa.

[0060] Les catalyseurs à base de zéolithes sont particulièrement adaptés pour produire des oléfines lourdes linéaires ou peu branchées, qui permettent en particulier la production de gazole de haute qualité, c'est à dire, après hydrogénation, ayant un nombre de cétane supérieur à 45. Lorsque le catalyseur d'oligomérisation est choisi parmi les catalyseurs à base de zéolithes, l'étape a) est opérée de préférence à une température, avantageusement d'entrée, entre 150 et 500°C, préférentiellement entre 200 et 350°C, à une pression de préférence entre 2,0 et 10,0 MPa, préférentiellement entre 3,0 et 6,5 MPa. De préférence, le catalyseur d'oligomérisation à base de zéolithe comprend au moins une zéolithe sélectionnée dans le groupe constitué par les zéolithes de type aluminosilicate ayant un rapport atomique global Si/Al supérieur à 10 et une structure de pores 8, 10 ou 12MR. Ladite zéolithe est de manière plus préférée sélectionnée dans le groupe constitué par les zéolithes ferrierite, chabazite, zéolithes Y et US-Y, ZSM-5, ZSM-12, NU-86, mordenite, ZSM-22, NU-10, ZBM-30, ZSM-11, ZSM-57, ZSM-35,

IZM-2, ITQ-6 et IM-5, SAPO, et leurs mélanges. De manière très préférée, ladite zéolithe est sélectionnée dans le groupe constitué par les zéolithes ferrierite, ZSM-5, Mordénite, ZSM-22, et leurs mélanges. De manière encore plus préférée, la zéolithe utilisée est la ZSM-5.

[0061] Les catalyseurs de type résines échangeuses d'ions sont choisis pour leur bonne tenue mécanique dans des gammes de température et de pression mises en œuvre dans l'étape a). Lorsque le catalyseur d'oligomérisation est choisi parmi les résines échangeuses d'ions, l'étape a) est opérée de préférence à une température, avantageusement d'entrée, entre 20°C à 250°C, préférentiellement entre 70°C et 180°C, et à une pression comprise de préférence entre 2,0 et 10,0 MPa, préférentiellement entre 3,0 et 6,5 MPa. Les catalyseurs de type résines échangeuses d'ions, peu coûteux et non régénérables, présentent l'avantage d'avoir des durées de cycles acceptables dans une opération en lit fixe car ils sont moins sensibles aux contaminants que les zéolithes et les silices aluminées. De manière très préférée, le catalyseur de type résine échangeuse d'ions utilisé dans l'étape a) est un co-polymère de monovinyle aromatiques et polyvinyle aromatiques, de manière préférée un copolymère de divinyle benzène et de styrène, de préférence sulfoné, notamment présentant un taux de réticulation compris entre 20 et 45 %, de préférence entre 30 et 40 %, et de manière préférée égale à 35 %, et une force acide, représentant le nombre de sites actifs de ladite résine, déterminée par dosage, de préférence par conductimétrie, des ions H⁺ libérés par la résine acide après échange par des ions Na⁺ (cf. ASTM D4266), comprise entre 1 et 10 mmol H⁺ équivalent par gramme et de préférence compris entre 3,5 et 6 mmol H⁺ équivalent par gramme. Par exemple, le catalyseur acide d'oligomérisation, de type résine échangeuse d'ions, utilisé dans l'étape a), est une résine acide commerciale vendue sous la référence TA801 par la société Axens.

[0062] Les catalyseurs de type silice alumine présentent l'avantage d'être régénérables de sorte que, malgré leur coût supérieur à celui des résines, des économies substantielles sont réalisés, en terme de consommation de catalyseur. Lorsque le catalyseur d'oligomérisation est choisi parmi les silices-alumines, l'étape a) est opérée de préférence à une température entre 20 et 300°C, préférentiellement entre 30 et 220°C, de manière préférée entre 40 et 200°C, et à une pression de préférence entre 1,5 et 6,5 MPa, préférentiellement entre 2,0 et 4,0 MPa. La température à laquelle l'étape a) d'oligomérisation en présence de silice-alumine est mise en œuvre, de préférence entre 20 et 300°C, préférentiellement entre 30 et 220°C, de manière préférée entre 40 et 200°C, correspond avantageusement à la température en entrée d'étape a), de préférence en entrée de réacteur mis en œuvre en étape a). Le(s) catalyseur(s) d'oligomérisation à base de silice alumine est(sont) un(des) catalyseur(s) amorphe(s) de préférence constitué(s) d'un matériau minéral amorphe choisi parmi les silice-alumines

et aluminés silicés, et de manière préférée parmi les silice-aluminés. Dans le catalyseur d'oligomérisation à base de silice alumine utilisé à l'étape a), le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est comprise entre 0,1 et 10. Préférentiellement, la silice-alumine présente dans le catalyseur d'oligomérisation utilisé dans l'étape a) d'oligomérisation présente les caractéristiques suivantes :

- [0063] - une teneur massique en silice (SiO_2) comprise entre 5% et 95% poids, de préférence comprise entre 10 et 80% poids, de manière plus préférée comprise entre 20% et 80% poids et de manière encore plus préférée comprise entre 25% et 75% poids, par rapport au poids de la silice-alumine présente dans le catalyseur d'oligomérisation ;
- [0064] - une teneur en impuretés cationiques avantageusement inférieure à 0,1 % poids, de manière préférée inférieure à 0,05 % poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025 % poids, par rapport au poids de la silice-alumine présente dans le catalyseur d'oligomérisation, la teneur en impuretés cationiques étant la teneur totale en alcalins, en particulier en sodium.
- [0065] Les catalyseurs tels que préparés comme décrits dans le brevet FR2926812 peuvent convenir comme catalyseur d'oligomérisation pour l'étape a).
- [0066] Selon un mode particulier de l'invention, le catalyseur d'oligomérisation utilisé à l'étape a) est constitué intégralement de silice-alumine, c'est-à-dire qu'il est dépourvu de tout autre élément (c'est-à-dire qu'il comprend moins de 0,5% poids, de préférence moins de 0,1 % poids de tout élément autre que de la silice et l'alumine).
- [0067] Selon un autre mode particulier de l'invention, le catalyseur d'oligomérisation utilisé à l'étape a) peut contenir au moins un élément métallique choisi parmi les métaux des groupes IVB, VB, VIB et VIII. Parmi les métaux du groupe IVB, le titane, le zirconium et/ou l'hafnium peuvent être présents dans le catalyseur d'oligomérisation. Parmi les métaux du groupe VB, le vanadium, le niobium et/ou le tantale peuvent être présents dans le catalyseur d'oligomérisation. Parmi les métaux du groupe VIB, le chrome, le molybdène et/ou le tungstène peuvent être présents dans le catalyseur d'oligomérisation. Parmi les métaux du groupe VIII, les métaux appartenant à la première ligne des métaux du groupe VIII, à savoir le fer, le cobalt et le nickel, sont préférés. La teneur de ces métaux peut aller jusqu'à 10% poids par rapport au poids du catalyseur d'oligomérisation. Le catalyseur d'oligomérisation peut éventuellement contenir également du silicium comme élément dopant déposé sur la silice-alumine.
- [0068] Très avantageusement, l'étape a) d'oligomérisation est opérée en présence d'un catalyseur à base de silice alumine à une température, avantageusement en entrée d'étape a), comprise entre 20°C et 300°C, préférentiellement entre 25 et 220°C, de manière préférée entre 30°C et 200°C, et à une pression comprise entre de 1,5 et à 6,5 MPa, préférentiellement de 2,0 à 4,0 MPa. Selon un mode de réalisation particulier, lorsque la charge oléfinique est une charge oléfinique en C3 et/ou C4, l'étape a)

d'oligomérisation est mise en œuvre de préférence en présence d'un catalyseur silice-alumine, à une température, avantageusement en entrée d'étape a), de préférence comprise entre 25 et 200°C, préférentiellement entre 30 et 190°C, et une pression entre 1,5 et 6,5 MPa, préférentiellement entre 2,0 et 4,0 MPa, pour produire préférentiellement du kérosène. Selon un autre mode de réalisation particulier, lorsque la charge oléfinique est une charge oléfinique en C3 et/ou C4, l'étape a)

d'oligomérisation est mise en œuvre de préférence en présence d'un catalyseur silice-alumine, à une température, avantageusement en entrée d'étape a), de préférence comprise entre 35 et 200°C, préférentiellement entre 40 et 190°C, et une pression entre 1,5 et 6,5 MPa, préférentiellement entre 2,0 et 4,0 MPa, pour produire préférentiellement du gazole.

[0069] De préférence, le(ou les) catalyseur(s) d'oligomérisation de l'étape a) d'oligomérisation se présente(nt) sous la forme de sphères, de pastilles ou d'extrudés, préférentiellement d'extrudés. De manière très avantageusement, le(s) catalyseur(s) d'oligomérisation se présente(nt) sous la forme d'extrudés de diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes des extrudés sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple) ou sous forme d'anneaux. Les formes cylindriques et multilobées sont utilisées de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée. Dans un mode de réalisation très particulier de l'invention, l'étape d'oligomérisation est mise en œuvre en présence d'un catalyseur d'oligomérisation à base de silice-alumine, de préférence consistant en de la silice-alumine, qui se présente sous la forme d'extrudés trilobes.

[0070] Avantageusement, l'étape d'oligomérisation peut mettre en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs, de préférence au moins deux, de préférence au moins trois réacteurs, et jusqu'à dix, de préférence six réacteurs, agencés en parallèle ou en série, de préférence en série, comprenant un ou plusieurs catalyseurs d'oligomérisation différents, de préférence comprenant un même catalyseur d'oligomérisation. Les conditions opératoires suivantes ainsi que les catalyseurs d'oligomérisation décrits plus bas peuvent être appliqués à l'un quelconque des réacteurs. De manière très particulière, l'étape d'oligomérisation met en œuvre au moins deux voire au moins trois réacteurs en série. Pour assurer un fonctionnement continu de l'étape de d'oligomérisation, il est possible de disposer d'au moins deux réacteurs ou train de réacteurs, un des réacteurs (ou un des trains de réacteurs) étant en phase de réaction, l'autre réacteur (ou un des trains de réacteurs) étant en phase de régénération, si le niveau d'impuretés dans la charge entraîne une désactivation rapide du catalyseur. Eventuellement, l'étape d'oligomérisation peut également mettre en œuvre en amont du(des) réacteur(s), des échangeurs de chaleur pour chauffer la charge oléfinique.

[0071] La réaction d'oligomérisation est exothermique. Au moins une partie de l'augmentation de température liée à l'exothermicité de la réaction d'oligomérisation peut être contrôlée par les premier et second recycles (comprenant respectivement au moins une partie de la fraction légère correspondant au moins en partie à la charge non-convertie et au moins en partie à la fraction intermédiaire), introduit en étape a) d'oligomérisation. L'exothermie peut également être contrôlée au moins en partie par dilution de la charge oléfinique par un ajout de paraffines provenant d'une source externe au procédé, lesdites paraffines étant de même poids moléculaire et/ou plus lourdes que la charge oléfinique, lesdites paraffines étant aliphatiques ou cycliques, et/ou par introduction d'un flux d'inertes correspondant à une partie de fraction lourde hydrogénée obtenue à l'issue de l'étape d), et en particulier à une partie de la coupe kérosène et/ou gazole éventuellement séparée à l'étape optionnelle e) ou un mélange des coupes kérosène et/ou gazole et résidu de l'étape optionnelle e). Dans ce dernier cas, le flux d'inertes représente de préférence entre 0 et 6 fois la charge oléfinique fraîche en poids, de préférence entre 0,5 à 4 en poids.

[0072] L'étape d'oligomérisation a) produit ainsi un effluent réactionnel qui comprend des dimères, trimères et des oligomères. Cet effluent réactionnel est envoyé en totalité ou en partie dans une étape b) de fractionnement.

Etape b) de fractionnement

[0073] Le procédé selon l'invention comprend une étape de fractionnement de l'effluent réactionnel obtenu à l'issue de l'étape a), en au moins :

[0074] - une fraction légère comprenant au moins une partie la charge oléfinique non convertie à l'étape a), ;

[0075] - une fraction intermédiaire comprenant au moins une partie, de préférence la totalité, des dimères et trimères avantageusement produits à l'étape a) ; et

[0076] - une fraction lourde, comprenant les oligomères présents dans l'effluent réactionnel issu de l'étape a), en particulier des composés oléfiniques contenant entre 6 et 30, de préférence entre 9 et 25 atomes de carbone, et plus particulièrement entre 9 et 16 atomes de carbone dans le cas de kérosène ou entre 10 et 25 atomes de carbone dans le cas de gazole.

[0077] La fraction légère comprend, de préférence constituée de, au moins une partie, de préférence la totalité, de la charge oléfinique non convertie à l'étape a). Elle comprend donc avantageusement des oléfines en C3 à C6, de préférence en C3 et/ou C4, n'ayant pas été converties dans l'étape a). La fraction légère peut éventuellement comprendre également des composés qui ne réagissent pas, c'est-à-dire qui ne sont pas des oléfines, en particulier des paraffines notamment déjà présentes dans la charge oléfinique fraîche. La quantité de cette fraction légère dépend en particulier de la conversion de la charge oléfinique par passe, de l'étape a) d'oligomérisation. Cette fraction est avanta-

geusement recyclée tout ou partie à l'étape a) ; elle constitue en effet au moins une partie du premier recycle préparé à l'étape c). Optionnellement, une partie de cette fraction légère peut être purgée, de manière continue ou discontinue, en particulier lorsque la charge oléfinique contient des composés qui ne s'oligomérisent pas, comme des paraffines par exemple. En cas de purge, le flux purgé peut être valorisé en gaz de pétrole liquéfié ou GPL (LPG ou « liquified petroleum gas » selon la terminologie anglo-saxonne) par exemple. Eventuellement, la fraction légère peut comprendre des composés en C1 à C2, éventuellement générés pendant l'étape a) et résultant de réactions de craquage et de recombinaison.

[0078] Optionnellement, à l'issue de l'étape de fractionnement peut également être séparée une fraction gazeuse qui comprend des composés en C1 à C2, éventuellement générés pendant l'étape a) et résultant de réactions de craquage et de recombinaison. La fraction gazeuse éventuellement séparée à l'étape b) est de préférence purgée (c'est-à-dire sortie du procédé) de manière continue ou discontinue, pour par exemple être valorisée.

[0079] La fraction intermédiaire comprend, de préférence constituée de, au moins une partie, de préférence la totalité, des dimères et trimères avantageusement produits à l'étape a). Les produits qu'elle contient, en particulier les dimères et trimères, sont trop légers pour être valorisés en distillats moyens, en particulier en kérosène ou gazole. La fraction intermédiaire peut également contenir éventuellement les oléfines C5 à C6 non converties si la charge oléfinique contient des oléfines en C5 à C6. La fraction intermédiaire peut aussi contenir des paraffines provenant de la charge oléfinique et bouillant dans les mêmes gammes que la fraction intermédiaire. De préférence, la fraction intermédiaire est dépourvue de paraffines, c'est-à-dire comprend moins de 0,5% poids, de préférence moins de 0,1% poids de paraffines par rapport au poids total de la fraction intermédiaire. De manière préférée, la fraction intermédiaire comprend des oligomères d'oléfines en C5+ et présente de préférence une T95 inférieure à 140°C, en particulier inférieure à 140°C dans le cas de production de kérosène ou inférieure à 165°C de préférence inférieure à 170°C dans le cas de production de gazole. Elle peut donc être appelée aussi C5-140°C ou C5-165°C (de préférence C5-170°C). Eventuellement, au moins une partie de la fraction intermédiaire peut être récupérée et sortie du procédé (c'est-à-dire purgée) pour être traitée ou directement valorisée en particulier en essence. Cette éventuelle partie purgée de la fraction intermédiaire peut subir une étape d'hydrogénation, notamment peut être envoyée vers l'étape d) du procédé ou vers une étape d'hydrogénation distincte du procédé selon l'invention et opérée par exemple dans des conditions similaires à celles décrites pour l'étape d), avant d'être intégrée à un pool essence.

[0080] La fraction lourde comprend avantageusement les oligomères présents dans l'effluent

réactionnel issu de l'étape a). Avantageusement elle comprend, en particulier des composés oléfiniques contenant entre 6 et 30, de préférence entre 9 et 25 atomes de carbone. De préférence, la fraction lourde présente une T5 supérieure ou égale à 140°C, en particulier supérieure ou égale à 140°C dans le cas de production de kérosène ou supérieure ou égale à 165°C, de préférence supérieur ou égal à 170°C, dans le cas de production de gazole. De manière préférée, la fraction lourde est composée d'oligomères oléfiniques en C9+ et de manière très préférée bout entre 140 et 300°C (appelée encore fraction 140-300°C) ou à une température supérieure ou égale à 165°C, de préférence supérieure ou égale à 170°C. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la fraction lourde peut correspondre à une fraction kérosène avec un point de coupe permettant d'atteindre un point éclair supérieur ou égal à 38°C. Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention la fraction lourde peut correspondre à une fraction gazole avec un point de coupe permettant d'atteindre un point éclair supérieur ou égal 55°C.

- [0081] Avantageusement, l'étape b) de fractionnement met en œuvre une ou plusieurs colonnes de distillation, de préférence entre une et trois colonnes de distillation.

Etape c) de recycle

- [0082] L'étape c) de recycle du procédé selon l'invention comprend :
- [0083] - la préparation d'un premier recycle qui comprend, de préférence consiste en, au moins une partie de la fraction légère,
- [0084] - la préparation d'un second recycle qui comprend, de préférence consiste en, au moins une partie de la fraction intermédiaire, issues de l'étape b) de fractionnement,
- [0085] - le transfert du premier recycle vers l'étape a) d'oligomérisation, et
- [0086] - le transfert du second recycle vers l'étape a).
- [0087] Avantageusement, tout ou partie de la fraction légère issue de l'étape de séparation b) constitue le premier recycle qui est ensuite recyclé vers l'étape a) d'oligomérisation, de préférence directement à l'entrée de l'étape a) et de manière préférée en amont des échangeurs éventuellement mis en œuvre en étape a) en amont des réacteurs pour chauffer la charge oléfinique. Le premier recycle permet avantageusement de maximiser la conversion globale et également de gérer au moins une partie de l'exothermie de la réaction d'oligomérisation dans l'étape a). De préférence, le premier recycle, qui correspond à la partie de la fraction légère recyclée vers a), représente une quantité telle que le ratio pondéral entre le premier recycle et la charge oléfinique, qui alimentent l'étape d'oligomérisation a), est compris entre 0,3 et 1,5, de manière préférée entre 0,5 et 1,2.
- [0088] Avantageusement, tout ou partie de la fraction intermédiaire issue de l'étape de séparation b) constitue le second recycle qui est ensuite recyclé vers l'étape a), de préférence directement et en particulier en amont des échangeurs éventuellement mis

en œuvre en amont des réacteurs en étape a). De manière préférée, la fraction intermédiaire n'est pas refroidie avant d'être transférée en tout ou partie, en tant que second recycle, vers l'étape a) d'oligomérisation, ce qui participe notamment au préchauffage de la charge oléfinique en entrée de l'étape a) par simple mélange. De préférence, le second recycle, qui correspond à la partie de la fraction intermédiaire recyclée vers a), représente une quantité telle que le ratio pondéral entre le second recycle et la charge oléfinique, qui alimentent l'étape d'oligomérisation a), est compris entre 0,5 et 10,0, préférentiellement entre 1,0 et 5,0, de manière préférée entre 1,0 et 4,0.

[0089] Le recyclage d'au moins une partie de ces deux fractions, la fraction légère et la fraction intermédiaire, en particulier le recyclage d'au moins une partie de la fraction intermédiaire, permet d'augmenter la conversion globale et de maximiser le rendement en produits visés, en particulier en distillats moyens, plus particulièrement en kérosène ou en gazole, en favorisant fortement la sélectivité vers les produits visés en particulier le kérosène ou le gazole.

[0090] Selon un premier mode de réalisation particulier de l'invention, la charge oléfinique est composée essentiellement d'isobutène, de préférence d'au moins 90% poids d'isobutène et très avantageusement moins de 0,5% poids, voire moins de 0,1% poids de paraffines telles que le butane, par rapport au poids total de la charge oléfinique, et l'étape d'oligomérisation a) est mise en œuvre avantageusement en présence de silice-alumine, de préférence à une température entre 20 et 100°C, préférentiellement entre 30 et 90°C et très préférentiellement entre 35°C et 85°C, à une pression comprise préférentiellement entre 1,5 et 6,5 MPa, de manière préférée entre 2,0 et 4,0 MPa, et une VVH de préférence entre 0,20 et 0,30 h⁻¹, préférentiellement entre 0,20 et 0,25 h⁻¹. Dans ce mode de réalisation, un flux d'inertes (c'est-à-dire d'un flux de composés inertes à la réaction d'oligomérisation, i.e. qui ne réagissent pas dans les conditions opératoires de l'étape a)), de préférence composé d'au moins en partie d'une portion de la fraction lourde hydrogénée obtenue à l'issue de l'étape d) d'hydrogénation, est de manière préférée utilisé pour alimenter l'étape a) de manière à contrôler l'exothermie de la réaction d'oligomérisation et donc la réactivité. Selon ce premier mode de réalisation particulier, la fraction intermédiaire séparée en étape b) présente avantageusement une T95 inférieure à 140°C ; la fraction lourde présente une T5 supérieure ou égale à 140°C et bout de préférence entre 140 et 300°C. Selon ce premier mode de réalisation particulier, le second recycle préparé à l'étape c) et qui de préférence consiste en au moins une partie, de préférence la totalité, de la fraction intermédiaire séparée en b), représente une quantité pondérale telle que le ratio pondéral entre le second recycle et la charge oléfinique en entrée de l'étape a) est compris entre 1,0 et 5,0, de préférence entre 1,5 et 2,5, le second recycle étant envoyé vers l'étape a) d'oligomérisation.

- [0091] Selon un second mode de réalisation particulier de l'invention, la charge oléfinique est composée essentiellement propylène, de préférence d'au moins 90% poids de propylène, éventuellement jusqu'à 10% poids de butènes et très avantageusement moins de 0,5% poids, voire moins de 0,1% poids de paraffines, par rapport au poids total de la charge oléfinique, et l'étape d'oligomérisation a) est mise en œuvre avantageusement en présence de silice-alumine, de préférence à une température entre 100 et 180°C, préférentiellement entre 110 et 170°C, de manière préférée entre 115 et 165°C, à une pression comprise préférentiellement entre 1,5 et 6,5 MPa, de manière préférée entre 2,0 et 4,0 MPa, et une VVH de préférence entre 0,20 et 0,30 h⁻¹, préférentiellement entre 0,20 et 0,25 h⁻¹. Dans ce mode de réalisation particulier, un flux d'inertes (c'est-à-dire d'un flux de composés inertes à la réaction d'oligomérisation, i.e. qui ne réagissent pas dans les conditions opératoires de l'étape a)), de préférence composé d'au moins en partie d'une portion de la fraction lourde hydrogénée obtenue à l'issue de l'étape d) d'hydrogénation, est de manière préférée utilisé pour alimenter l'étape a) de manière à contrôler l'exothermie de la réaction d'oligomérisation et donc la réactivité. Selon ce second mode de réalisation particulier, la fraction intermédiaire séparée en étape b) présente avantageusement une T₉₅ inférieure à 140°C ; la fraction lourde présente une T₅ supérieure ou égale à 140°C et bout de préférence entre 140 et 300°C. Selon ce second mode de réalisation particulier, le second recycle préparé à l'étape c) et qui de préférence consiste en au moins une partie, de préférence la totalité, de la fraction intermédiaire séparée en b), représente une quantité pondérale telle que le ratio pondéral entre le second recycle et la charge oléfinique en entrée de l'étape a) est compris entre 1,0 et 5,0, de préférence entre 1,5 et 2,0, le second recycle étant envoyé vers l'étape a) d'oligomérisation.
- [0092] Selon un troisième mode de réalisation particulier de l'invention, la charge oléfinique est composée essentiellement n-butènes (but-1-ènes et but-2-ènes), de préférence d'au moins 98% poids de butènes et très avantageusement moins de 0,5% poids de paraffines telles que le butane, par rapport au poids total de la charge oléfinique, et l'étape d'oligomérisation a) est mise en œuvre avantageusement en présence de silice-alumine, de préférence à une température entre 130 et 200°C, préférentiellement entre 140 et 190°C, de manière préférée entre 145 et 185°C, à une pression comprise préférentiellement entre 1,5 et 6,5 MPa, de manière préférée entre 2,0 et 4,0 MPa, et une VVH de préférence entre 0,20 et 0,30 h⁻¹, préférentiellement entre 0,20 et 0,25 h⁻¹. De manière optionnelle, un flux d'inertes (c'est-à-dire d'un flux de composés inertes à la réaction d'oligomérisation, i.e. qui ne réagissent pas dans les conditions opératoires de l'étape a)), de préférence composé au moins en partie d'une portion de la fraction lourde hydrogénée obtenue à l'issue de l'étape d) d'hydrogénation, peut être utilisé pour alimenter l'étape a) de manière à contrôler l'exothermie de la réaction

d'oligomérisation et donc la réactivité. Selon ce troisième mode de réalisation particulier, la fraction intermédiaire séparée en étape b) présente avantageusement une T95 inférieure à 140°C ; la fraction lourde présente une T5 supérieure ou égale à 140°C et bout de préférence entre 140 et 300°C. Selon ce troisième mode de réalisation particulier, le second recycle préparé à l'étape c) et qui de préférence consiste en au moins une partie, de préférence la totalité, de la fraction intermédiaire séparée en b), représente une quantité pondérale telle que le ratio pondéral entre le second recycle et la charge oléfinique en entrée de l'étape a) est compris entre 1,0 et 5,0, de préférence entre 3,5 et 4,0, le second recycle étant envoyé vers l'étape a) d'oligomérisation.

[0093] Selon un quatrième mode de réalisation particulier de l'invention, la charge oléfinique est composée essentiellement d'isobutène, de préférence d'au moins 90% poids d'isobutène et très avantageusement moins de 0,5% poids, voire moins de 0,1% poids de paraffines telles que le butane, par rapport au poids total de la charge oléfinique, et l'étape d'oligomérisation a) est mise en œuvre avantageusement en présence de silice-alumine, de préférence à une température entre 30 et 100°C, préférentiellement entre 40 et 90°C, à une pression comprise préférentiellement entre 1,5 et 6,5 MPa, de manière préférée entre 2,0 et 4,0 MPa, et une VVH de préférence entre 0,20 et 0,30 h⁻¹, préférentiellement entre 0,25 et 0,30 h⁻¹. Dans ce mode de réalisation, un flux d'inertes, de préférence composé d'au moins en partie d'une portion de la fraction lourde hydrogénée obtenue à l'issue de l'étape d) d'hydrogénation, est de manière préférée utilisé pour alimenter l'étape a) de manière à contrôler l'exothermie de la réaction d'oligomérisation. Selon ce quatrième mode de réalisation particulier, la fraction intermédiaire séparée en étape b) présente avantageusement une T95 inférieure à 165°C ; la fraction lourde présente une T5 supérieure ou égale à 165°C. Selon ce quatrième mode de réalisation particulier, le second recycle qui de préférence consiste en au moins une partie, de préférence la totalité, de la fraction intermédiaire séparée en b), représente une quantité pondérale telle que le ratio pondéral entre le second recycle et la charge oléfinique en entrée de l'étape a) est compris entre 1,0 et 4,0, de préférence entre 1,0 et 2,0, le second recycle étant envoyé vers l'étape a) d'oligomérisation.

[0094] Selon un cinquième mode de réalisation particulier de l'invention, la charge oléfinique est composée essentiellement propylène, de préférence d'au moins 90% poids de propylène, éventuellement jusqu'à 10% poids de butènes et très avantageusement moins de 0,5% poids, voire moins de 0,1% poids de paraffines, par rapport au poids total de la charge oléfinique, et l'étape d'oligomérisation a) est mise en œuvre avantageusement en présence de silice-alumine, de préférence à une température entre 110 et 180°C, préférentiellement entre 120 et 170°C, à une pression comprise préférentiellement entre 1,5 et 6,5 MPa, de manière préférée entre 2,0 et 4,0 MPa, et une VVH de préférence entre 0,20 et 0,30 h⁻¹, préférentiellement entre 0,25 et 0,30 h⁻¹. Dans ce

mode de réalisation, un flux d'inertes, de préférence composé d'au moins en partie d'une portion de la fraction lourde hydrogénée obtenue à l'issue de l'étape d) d'hydrogénation, est de manière préférée utilisé pour alimenter l'étape a) de manière à contrôler l'exothermie de la réaction d'oligomérisation. Selon ce cinquième mode de réalisation particulier, la fraction intermédiaire séparée en étape b) présente avantageusement une T95 inférieure à 165°C ; la fraction lourde présente une T5 supérieure ou égale à 165°C. Selon ce cinquième mode de réalisation particulier, le second recycle qui de préférence consiste en au moins une partie, de préférence la totalité, de la fraction intermédiaire séparée en b), représente une quantité pondérale telle que le ratio pondéral entre le second recycle et la charge oléfinique en entrée de l'étape a) est compris entre 1,0 et 4,0, de préférence entre 1,0 et 1,5, le second recycle étant envoyé vers l'étape a) d'oligomérisation.

[0095] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la charge oléfinique est composée essentiellement n-butènes (but-1-ènes et but-2-ènes), de préférence d'au moins 98% poids de butènes et très avantageusement moins de 0,5% poids de paraffines telles que le butane, par rapport au poids total de la charge oléfinique, et l'étape d'oligomérisation a) est mise en œuvre avantageusement en présence de silice-alumine, de préférence à une température entre 140 et 200°C, préférentiellement entre 145 et 190°C, à une pression comprise préférentiellement entre 1,5 et 6,5 MPa, de manière préférée entre 2,0 et 4,0 MPa, et une VVH de préférence entre 0,20 et 0,30 h⁻¹, préférentiellement entre 0,25 et 0,30 h⁻¹. Dans ce mode de réalisation, un flux d'inertes, de préférence composé d'au moins en partie d'une portion de la fraction lourde hydrogénée obtenue à l'issue de l'étape d) d'hydrogénation, est de manière préférée utilisé pour alimenter l'étape a) de manière à contrôler l'exothermie de la réaction d'oligomérisation. Selon ce mode de réalisation particulier, la fraction intermédiaire séparée en étape b) présente avantageusement une T95 inférieure à 165°C ; la fraction lourde présente une T5 supérieure ou égale à 165°C. Selon ce mode de réalisation particulier, le second recycle qui de préférence consiste en au moins une partie, de préférence la totalité, de la fraction intermédiaire séparée en b), représente une quantité pondérale telle que le ratio pondéral entre le second recycle et la charge oléfinique en entrée de l'étape a) est compris entre 1,0 et 4,0, de préférence entre 3,0 et 3,5, le second recycle étant envoyé vers l'étape a) d'oligomérisation.

[0096] Dans ces six modes de réalisation particulier de l'invention, la température à laquelle l'étape a) d'oligomérisation en présence de silice-alumine est mise en œuvre correspond avantageusement à la température en entrée d'étape a), de préférence en entrée de réacteur mis en œuvre en étape a).

Etape d) d'hydrogénation

[0097] Le procédé selon l'invention comprend une étape d'hydrogénation d'au moins une

partie, de préférence la totalité, de la fraction lourde séparée à l'étape b) en présence d'hydrogène, pour obtenir une fraction lourde hydrogénée.

- [0098] L'étape d'hydrogénation permet de saturer les liaisons oléfiniques d'au moins une partie, de préférence la totalité, de la fraction lourde issue de l'étape c), afin de produire des paraffines qui sont incorporables directement dans les pools carburants, notamment le pool kérosène (ou pool jet) et de manière très particulière dans le pool jet SPK (SPK pour l'acronyme anglo-saxon pour « Synthetic Paraffinic Kerosene ») qui répond aux spécifications de la norme ASTM D7566, Annexe 5, ou le pool gazole et de manière très particulière dans le pool gazole qui répond aux spécifications de la norme européenne 15940. L'étape d) d'hydrogénation des composés insaturés permet notamment d'améliorer sensiblement le point de fumée de la fraction lourde, et en particulier des distillats moyens produits, et/ou l'élimination d'éventuelles impuretés soufrées et/ou azotées.
- [0099] De préférence, l'étape d) d'hydrogénation est mise en œuvre en présence d'un catalyseur comprenant préférentiellement au moins un métal du groupe VIII, notamment le nickel, le palladium ou le platine, déposés sur un support inerte, tel que par exemple la silice ou l'alumine. De manière préférée, l'étape d'hydrogénation est mise en œuvre en présence d'un catalyseur à base de palladium ou nickel sur un support alumine. Néanmoins, tout autre catalyseur permettant d'hydrogéner le produit de l'étape d'oligomérisation, et en particulier la fraction lourde avec notamment des oléfines C9+, peut être mis en œuvre. Par exemple, peut être mis en œuvre un catalyseur choisi parmi les catalyseurs de type NiMo, CoMo, NiCoMo sur alumine, et leurs mélanges.
- [0100] L'étape d) d'hydrogénation est opérée, de préférence en phase liquide, avantageusement à une pression comprise entre 0,5 et 5,0 MPa, de préférence entre 1,0 et 5,0 MPa, et de préférence à une température comprise entre 50 et 300°C, préférentiellement entre 60 et 200°C, en présence d'hydrogène de préférence à une teneur entre 0,5 et 3% poids par rapport au poids de la partie de la fraction lourde alimentant l'étape d).
- [0101] De préférence, lors de l'étape d), un taux d'hydrogénation d'au moins 90 %, préférentiellement supérieur ou égal à 95 %, de manière préférée supérieur ou égal à 99 %, est réalisé.
- [0102] Avantageusement, la fraction lourde hydrogénée comprend, de préférence consiste en, ainsi au moins en partie en distillats moyens, et plus particulièrement en une coupe kérosène répondant très avantageusement aux spécifications kérosène des normes en vigueur, en particulier aux spécifications kérosène de la norme ASTM D7566, en particulier de la norme ASTM D7566 Annexe 5, et/ou une coupe gazole répondant très avantageusement aux spécifications gazole des normes en vigueur, en particulier aux spécifications gazole de la norme européenne 15940. La fraction lourde hydrogénée

obtenue à l'issue de l'étape d) peut éventuellement en tout ou partie être envoyée vers une étape e) optionnelle de séparation.

- [0103] Optionnellement, une partie de la fraction lourde hydrogénée obtenue à l'issue de l'étape d) est séparé pour constituer un flux d'inertes qui peut alors être recyclé vers l'étape a) pour aider à contrôler l'exothermie de la réaction d'oligomérisation dans l'étape a), en parallèle du premier recycle. De préférence, la quantité pondérale du flux d'inertes recyclé vers l'étape a) représente de 0 à 6 fois, de préférence de 0,5 à 4 en poids du poids de la charge oléfinique fraîche.

Etape e) optionnelle de séparation

- [0104] Le procédé selon l'invention comprend une étape de séparation de la fraction lourde hydrogénée, pour obtenir au moins une coupe distillats moyens, notamment au moins une coupe kérosène et/ou une fraction gazole et optionnellement une fraction essence.
- [0105] De manière très particulière, une base kérosène est séparée à l'étape e) et cette base kérosène présente de préférence une température finale d'évaporation entre 140 et 300°C et avantageusement un flash point supérieur ou égale à 38°C ; la coupe gazole séparée présente de préférence une température d'évaporation supérieure ou égale à 165°C, de préférence supérieure ou égale à 170°C, et avantageusement un flash point d'au moins 55°C.
- [0106] Selon un mode de réalisation particulier, l'étape e) optionnelle de séparation permet avantageusement d'obtenir :
- une coupe kérosène dont le point inférieur (initial) de distillation est de préférence d'au moins 140°C et très préférentiellement au moins 150°C ;
 - une coupe essence dont le point supérieur (final) de distillation est de préférence inférieur à 140°C.
- [0107] Dans ce mode de réalisation, la production de kérosène et d'essence est maximisée.
- [0108] Selon un autre mode de réalisation particulier, l'étape e) optionnelle de séparation permet avantageusement d'obtenir :
- une coupe de tête qui correspond à une essence comprenant avantageusement des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 5 et 10 ;
 - une coupe intermédiaire comprenant avantageusement des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 9 et 24, de préférence entre 9 et 16, et qui constitue une coupe kérosène répondant aux spécifications commerciales,
 - une coupe dite résidu, de point d'ébullition initial supérieur à 300°C, la coupe finale recherchée étant le kérosène, et qui rejoint avantageusement le pool diesel ou fuel.
- [0109] Selon un autre mode de réalisation particulier, l'étape e) optionnelle de séparation permet avantageusement d'obtenir :
- une coupe kérosène dont le point inférieur (initial) de distillation est de préférence d'au moins 140°C et très préférentiellement au moins 150°C, et le point final de dis-

tillation est inférieur ou égal à 300°C, qui constitue une base kérosène répondant aux spécifications commerciales

- optionnellement, une coupe dite résidu, de point d'ébullition initial supérieur à 300°C qui rejoint avantageusement le pool diesel ou fuel.

[0110] Dans ce mode de réalisation, la production de kérosène est maximisée.

[0111] Selon encore un autre mode de réalisation particulier, l'étape e) optionnelle de séparation permet avantageusement d'obtenir :

- une coupe de tête qui correspond à une essence comprenant avantageusement des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 5 et 10 ;

[0112] - une coupe intermédiaire comprenant avantageusement des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 10 et 24, et qui constitue une coupe gazole répondant aux spécifications commerciales.

[0113] Dans ce mode de réalisation, la production de gazole est maximisée.

[0114] Ainsi, le procédé selon l'invention permet ainsi d'améliorer la sélectivité d'un procédé d'oligomérisation d'oléfines légères vers les distillats moyens, en particulier le kérosène et/ou le gazole, et donc de maximiser les rendements en distillats moyens, tout en ayant une conversion globale de la charge oléfinique optimale. Le procédé selon l'invention est un procédé particulièrement flexible puisque l'homme du métier peut adapter la sélectivité de l'oligomérisation et la séparation des effluents afin de maximiser la production de kérosène et/ou de gazole, jusqu'à éventuellement ne produire que du gazole ou que du kérosène.

[0115] Les exemples et figures qui suivent illustrent l'invention, en particulier des modes de réalisation particuliers de l'invention, sans en limiter la portée.

Liste des figures

[Fig 1]

[0116] La [Fig.1] représente schématiquement une mise en œuvre du procédé selon l'invention.

[0117] Une charge (1) riche en oléfines C3 et C4 est traitée dans une section d'oligomérisation (a). L'effluent réactionnel 5 est envoyé vers une étape de séparation (b) et séparé dans une série de colonnes pour produire :

- un flux 4 riche en composés C3 à C4 comprenant les oléfines de la charge qui n'ont pas été converties ainsi que d'éventuels constituants de la charge qui ne réagissent pas (par exemple des paraffines) dans cette gamme d'ébullition ;

- un flux 3 qui comprend les dimères et trimères, produits lors de l'oligomérisation mais qui sont trop légers pour être valorisés en distillats moyens ;

- un flux 9 récupéré en fond de dernière colonne et correspondant à la fraction lourde.

[0118] Le flux 4 est au moins en partie recyclé en entrée d'oligomérisation (a). Une partie

du flux (4) peut être purgé ou valorisé dans une autre unité (flux 6), soit en continu soit de temps en temps, en fonction de la nature de la charge.

[0119] Le flux 3 est envoyé vers l'étape d'oligomérisation, au moins en partie, de préférence en totalité, en entrée d'oligomérisation (a). Une partie du flux 3 peut également être envoyé pour valorisation dans un pool essence (flux 8). Le flux 8 peut être envoyé éventuellement vers l'hydrogénation c) pour ensuite être valorisée avec le flux 11.

[0120] Le flux 9 est envoyé dans une section d'hydrogénation (c). L'effluent hydrogéné 10 est ensuite séparé dans une section (d), en :

- un flux 11 qui est envoyé vers un au pool essence ;
- un flux 13 qui est valorisé en kérosène ;
- un flux 14 constitué des composés les plus lourds produits au cours du procédé et qui peut être valorisé en gazole.

[0121] Un flux optionnel 2 constitué par exemple à partir d'un mélange kérosène + gazole (flux 12) est envoyé vers l'étape a) d'oligomérisation. Il correspond à un flux d'inertes utilisé pour contrôler l'exothermie de la réaction dans les réacteurs de la section d'oligomérisation a).

Exemples

Exemple 1 (conforme à l'invention)

[0122] Une charge hydrocarbonée oléfinique en C4, comprenant 24,8% poids de 1-butène, 75% poids de 2-butènes et 0,2% poids de n-butane, est oligomérisée suivant le mode de réalisation du procédé décrit en [Fig.1], en présence d'un catalyseur silice-alumine (catalyseur commercial IP 811 d'Axens), à température entre 140 et 190°C, une pression de 3,5 MPa et à une VVH de 0,3 h⁻¹. La réaction d'oligomérisation est mise en œuvre dans 3 réacteurs en série, avec un échangeur intermédiaire entre chaque réacteur, permettant de refroidir avant l'entrée dans le réacteur suivant.

[0123] L'effluent réactionnel obtenu à l'issue de l'étape d'oligomérisation est séparé par distillation en trois coupes :

[0124] 1) une coupe C4-, comprenant la charge non réagie et correspondant à environ 17% poids de l'effluent réactionnel, ladite coupe C4 étant entièrement renvoyée vers l'étape d'oligomérisation (et ce qui correspond à un ratio pondéral de la coupe C4- par rapport à la charge hydrocarbonée oléfinique en C4 fraîche entre 0,8 et 1,0) ;

[0125] 2) une coupe C5-140°C, constituant la fraction intermédiaire et correspondant à environ 64% poids de l'effluent réactionnel, ladite coupe C5-140°C étant entièrement recyclée en entrée de l'étape d'oligomérisation de sorte que le ratio pondéral de la coupe C5-140°C par rapport à la charge hydrocarbonée oléfinique en C4 fraîche est égal à 3,6 ;

[0126] 3) une coupe 140-300°C, correspondant à 19% en poids de l'effluent réactionnel, qui

est envoyée vers l'hydrogénation.

[0127] La conversion de la charge oléfinique est supérieure ou égale à 90% poids.

[0128] L'hydrogénation est réalisée en présence d'un catalyseur au nickel sur un support d'alumine, à 180°C sous 3,0 MPa d'hydrogène avec une VVH de 0,5 h⁻¹ et un débit d'hydrogène de 50 NL/h.

[0129] Le taux d'oléfines observé après hydrogénation est très bas (nombre de brome < 0,8 g/100g), soit un taux d'hydrogénation élevé (supérieur à 99%).

[0130] L'effluent d'hydrogénation est envoyé ensuite vers une section de distillation où il est séparé en trois coupes :

- une coupe d'essence légère dont le point supérieur de distillation est inférieur à 140°C avec un rendement de 7% poids par rapport au poids des oléfines de la charge hydrocarbonée oléfinique en C4 initiale et ;
- une coupe kérosène, d'intervalle de distillation 140°C-300°C, avec un rendement de 86% poids par rapport au poids des oléfines de la charge hydrocarbonée oléfinique en C4 ;
- un résidu 300+ correspondant à 7% poids par rapport au poids des oléfines de la charge hydrocarbonée oléfinique en C4.

Exemple 2 (conforme à l'invention)

[0131] Une charge hydrocarbonée oléfinique en C4 biosourcée (issue de la déshydratation d'isobutanol obtenu par fermentation de sucres), comprenant 94,5% poids d'isobutène et 5,5 % en poids d'isobutane est oligomérisée en présence d'un catalyseur silice-alumine (catalyseur commercial IP 811 d'Axens), à température entre 30 et 90°C, une pression de 3,5 MPa et à une VVH de 0,3 h⁻¹. La réaction d'oligomérisation est mise en œuvre dans 3 réacteurs en série, avec un échangeur intermédiaire entre chaque réacteur, permettant de refroidir avant l'entrée dans le réacteur suivant. Une partie du produit fini hydrogéné est recyclé vers l'étape a) d'oligomérisation, afin de contrôler l'exotherme dans les réacteurs. Ce recycle représente 3,5 fois en poids la quantité pondérale de charge oléfinique fraîche.

[0132] L'effluent réactionnel obtenu à l'issue de l'étape d'oligomérisation est séparé par distillation en quatre coupes :

[0133] 1) une coupe C4-, comprenant la charge non réagie et correspondant à environ 7,1% poids de l'effluent réactionnel, ladite coupe C4- étant entièrement renvoyé vers l'étape d'oligomérisation (correspondant à un ratio pondéral de la coupe C4 par rapport à la charge hydrocarbonée oléfinique en C4 fraîche entre 0,4 et 0,6) ;

[0134] 2) une coupe C5-140°C, constituant la fraction intermédiaire et correspondant à environ 31,4% poids de l'effluent réactionnel, ladite coupe C5-140°C étant entièrement recyclée en entrée de l'étape d'oligomérisation de sorte que le ratio pondéral de la coupe C5-140°C par rapport à la charge hydrocarbonée oléfinique en C4 fraîche égal à

2,0 ;

[0135] 3) une coupe 140-300°C, correspondant à environ 61,5% poids de l'effluent réactionnel et qui est envoyée vers l'hydrogénation.

[0136] La conversion de la charge oléfinique est supérieure ou égale à 90% poids.

[0137] L'hydrogénation de la coupe 140-300°C est réalisée en présence d'un catalyseur au nickel sur un support d'alumine, à 180°C sous 3,0 MPa d'hydrogène avec une VVH de 0,5 h⁻¹ et un débit d'hydrogène de 50 NL/h.

[0138] Le taux d'oléfines observé après hydrogénation est très bas (nombre de brome < 0,8 g/100g), soit un taux d'hydrogénation élevé (supérieur à 99%).

[0139] L'effluent d'hydrogénation est envoyé ensuite vers une section de distillation où il est séparé en trois coupes :

- une coupe d'essence légère dont le point supérieur de distillation est inférieur à 140°C avec un rendement de 6% poids par rapport au poids des oléfines de la charge hydrocarbonée oléfinique en C4 initiale et ;

- une coupe kérosène, d'intervalle de distillation 140°C-300°C, avec un rendement de 89% poids par rapport au poids des oléfines de la charge hydrocarbonée oléfinique en C4 ;

- un résidu 300+ correspondant à 5% poids par rapport au poids des oléfines de la charge hydrocarbonée oléfinique en C4.

Exemple 3 (non conforme à l'invention)

[0140] Une charge hydrocarbonée oléfinique en C4 similaire à celle traitée par le procédé décrit dans l'Exemple 1 est traitée dans l'Exemple 3 : elle comprend 24,8% poids de 1-butène, 75% poids de 2-butènes et 0,2% poids de n-butane.

[0141] La charge hydrocarbonée oléfinique en C4 est oligomérisée dans des conditions opératoires similaires à celles du procédé décrit dans l'exemple 1. Cependant, la coupe C5-140°C de l'effluent réactionnel n'est pas recyclée à l'entrée de l'étape d'oligomérisation.

[0142] L'effluent réactionnel obtenu à l'issue de l'étape d'oligomérisation est séparé par distillation en trois coupes :

[0143] 1) une coupe C4-, comprenant la charge non réagie et correspondant à environ 60,1% poids de l'effluent réactionnel, ladite coupe C4 étant en partie renvoyée vers l'étape d'oligomérisation tel que le taux de recycle correspond à un ratio pondéral de la coupe C4- par rapport à la charge hydrocarbonée oléfinique en C4 fraîche égal à 0,5) ;

[0144] 2) une coupe C5-140°C, constituant la fraction intermédiaire et correspondant à environ 20,1% poids de l'effluent réactionnel ;

[0145] 3) une coupe 140+, correspondant à 19,8% poids de l'effluent réactionnel, qui est envoyée vers l'hydrogénation.

[0146] La conversion des C4 oléfiniques de la charge est égale à environ 85% poids. La

conversion de la charge oléfinique en C4 (85% poids) est inférieure à celle obtenue avec le procédé décrit dans l'exemple 1 (au moins 90% poids).

[0147] L'hydrogénation est réalisée dans les mêmes conditions que l'exemple 1.

[0148] L'effluent d'hydrogénation est envoyé ensuite vers une section de distillation où il est séparé en trois coupes :

- une coupe d'essence légère dont le point supérieur de distillation est inférieur à 40°C avec un rendement de 40% poids par rapport aux oléfines de la charge hydrocarbonée oléfinique en C4 initiale et ;

- une coupe kérosène, d'intervalle de distillation 140°C-300°C, avec un rendement de 40% poids par rapport aux oléfines de la charge de la charge hydrocarbonée oléfinique en C4 initiale.

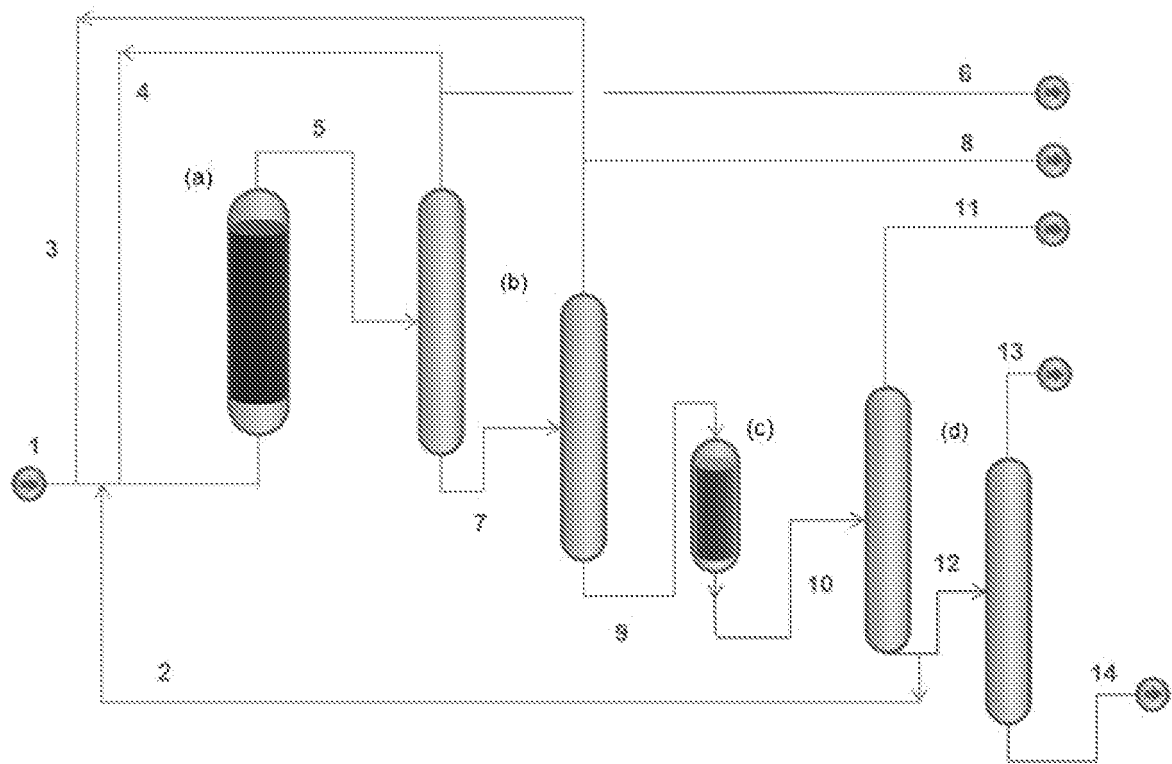
[0149] Le rendement en kérosène (40%) est inférieur à celui obtenu avec le procédé décrit dans l'exemple 1 (86%).

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation de distillats moyens à partir d'une charge oléfinique comprenant des mono-oléfines contenant entre 3 et 6 atomes de carbone, comprenant :
- a) une étape d'oligomérisation alimentée en au moins la charge oléfinique, un premier recycle et un second recycle, et opérée en présence d'au moins un catalyseur d'oligomérisation, à une température entre 20 et 500°C, une pression comprise entre 1,0 et 10 MPa et une VVH entre 0,1 et 0,5 h⁻¹, pour produire un effluent réactionnel comprenant des dimères, trimères et des oligomères ;
 - b) une étape de fractionnement de l'effluent réactionnel obtenu à l'issue de l'étape a), en au moins :
 - une fraction légère comprenant au moins une partie de la charge oléfinique non convertie à l'étape a) ;
 - une fraction intermédiaire comprenant au moins une partie des dimères et trimères produits à l'étape a) ; et
 - une fraction lourde comprenant les oligomères ;
 - c) une étape de recycle, comprenant la préparation d'un premier recycle comprenant au moins une partie de la fraction légère ; la préparation d'un second recycle comprenant au moins une partie de la fraction intermédiaire ; et le transfert du premier recycle et du second recycle vers l'étape a) d'oligomérisation ;
 - d) une étape d'hydrogénation d'au moins une partie de la fraction lourde séparée à l'étape b) en présence d'hydrogène, pour obtenir une fraction lourde hydrogénée comprenant des distillats moyens.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la charge oléfinique comprend des mono-oléfines contenant 3 et/ou 4 atomes de carbone.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la charge oléfinique est au moins en partie biosourcée.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le premier recycle alimente l'étape a) dans un ratio pondéral compris entre 0,3 et 1,5, de manière préférée entre 0,5 et 1,2, par rapport à la charge oléfinique.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le second recycle alimente l'étape a) dans un ratio pondéral compris entre 0,5 et 10,0, préférentiellement entre 1,0 et 5,0 et de manière préférée entre 1,0 et 4,0, par rapport à la charge oléfinique.

- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur d'oligomérisation l'étape a) est choisi parmi les catalyseurs à base d'acide phosphorique imprégné sur silice, les résines échangeuses d'ions, les silices aluminées et les zéolithes pures ou supportées sur support alumine.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) d'oligomérisation est opérée en présence d'un catalyseur à base de silice alumine est opérée à une température comprise entre 20°C et 300°C, préférentiellement entre 25 et 220°C, de manière préférée entre 30°C et 200°C
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) d'oligomérisation est opérée à une pression comprise entre 1,5 et 6,5 MPa, préférentiellement entre 2,0 et 4,0 MPa.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) d'oligomérisation est opérée à une VVH comprise entre 0,2 et 0,3 h⁻¹.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre une étape e) de séparation de la fraction lourde hydrogénée issue de l'étape d), pour séparer au moins une coupe distillats moyens, en particulier une coupe kérosène et/ou une coupe gazole.

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.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'ETABLISSEMENT DU PRESENT 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 CITES DANS LE PRESENT 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**

US 2016/312133 A1 (FICHTL GEOFFREY W [US]
ET AL) 27 octobre 2016 (2016-10-27)

US 2016/137934 A1 (LUEBKE CHARLES P [US]
ET AL) 19 mai 2016 (2016-05-19)

FR 2 887 555 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE
[FR]) 29 décembre 2006 (2006-12-29)

**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