(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
29 juin 2017 (29.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/108295 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 59/02 (2006.01) *C10G 65/04* (2006.01)
C10G 63/02 (2006.01) *C10G 65/12* (2006.01)
C10G 63/04 (2006.01) *C10G 2/00* (2006.01)
C10G 65/02 (2006.01) *C10J 3/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/078226

(22) Date de dépôt international :
21 novembre 2016 (21.11.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1562911 21 décembre 2015 (21.12.2015) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-malmaison (FR).

(72) Inventeurs : **BOURNAY, Laurent**; 0263 Rte De Pinloup, 69440 Chaussan (FR). **HERAUD, Jean-Philippe**; 0018 Rue Jean Racine, 69780 Saint Pierre De Chandieu (FR). **VIGUIE, Jean-Christophe**; 0130 Rue Sully, 69006 Lyon (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2017/108295 A1

(54) Title : METHOD FOR CONVERTING A FEEDSTOCK FOR HYDROCARBON PRODUCTION VIA FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

(54) Titre : PROCEDE DE CONVERSION D'UNE CHARGE POUR LA PRODUCTION D'HYDROCARBURES PAR VOIE DE SYNTHESE FISCHER-TROPSCH

(57) Abstract : The present invention relates to a method for producing synthetic hydrocarbons from a feedstock, said method comprising at least a gasification step, a step of converting CO into vapour, a step of recombining effluents, a step of eliminating acid gases, a final purification step, a Fischer-Tropsch synthesis step, a hydrotreating step, a hydroisomerisation/hydrocracking step, a separation step, and a reforming/aromatisation step making it possible to produce hydrogen which is recycled in one of the steps downstream from the CO conversion step and upstream from the Fischer-Tropsch synthesis step. The addition of said hydrogen makes it possible to reduce the amount of CO to be converted in the CO conversion step and to limit the loss of carbonaceous material due to CO_2 formation.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de production d'hydrocarbures de synthèse à partir d'une charge, ledit procédé comprenant au moins une étape de gazéification, une étape de conversion du CO à la vapeur, une étape de recombinaison des effluents, une étape d'élimination des gaz acides, une étape de purification finale, une étape de synthèse Fischer-Tropsch, une étape d'hydrotraitement, une étape d'hydroisomérisation/d'hydrocraquage, une étape de séparation, une étape de reformage/aromatisation permettant de produire de l'hydrogène qui est recyclé dans une des étapes en aval de l'étape de conversion du CO et en amont de l'étape de synthèse Fischer-Tropsch. L'apport de cet hydrogène permet de réduire la quantité de CO à convertir au niveau de l'étape de conversion du CO et de limiter la perte de matière carbonée par la formation de CO_2.

PROCEDE DE CONVERSION D'UNE CHARGE POUR LA PRODUCTION D'HYDROCARBURES PAR VOIE DE SYNTHESE FISCHER-TROPSCH.

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé intégré de conversion d'une charge d'hydrocarbures d'origine fossile et/ou de biomasse en vue de la production d'hydrocarbures de synthèse par la réaction Fischer-Tropsch, notamment des fractions GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié), essence, kérosène et gazole de haute qualité ou des bases lubrifiantes.

Les procédés de synthèse Fischer-Tropsch permettent d'obtenir une large gamme de coupes hydrocarbonées à partir du mélange CO + H2, communément appelé gaz de synthèse. L'équation globale de la synthèse Fischer-Tropsch peut s'écrire de la manière suivante :

$$n\ CO + (2n+1)\ H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + n\ H_2O$$

La synthèse Fischer-Tropsch est au cœur des procédés de conversion du gaz naturel, du charbon ou de la biomasse en carburants ou en intermédiaires pour l'industrie chimique. Ces procédés sont appelés GTL (« Gas to Liquids » selon la terminologie anglo-saxonne) dans le cas de l'utilisation de gaz naturel comme charge initiale, CTL (« Coal to Liquids » selon la terminologie anglo-saxonne) pour le charbon, et BTL (« Biomass to Liquids » selon la terminologie anglo-saxonne) pour la biomasse.

Dans chacun de ces cas, la charge initiale est tout d'abord gazéifiée en un gaz de synthèse qui comprend un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène. Le gaz de synthèse en sortie d'une unité de gazéification a généralement un ratio H_2/CO entre 0,2 et 0,9, ce ratio est trop faible pour la synthèse Fischer-Tropsch qui nécessite un ratio H_2/CO de l'ordre de 2, notamment lorsque le catalyseur mis en œuvre est à base de cobalt. On effectue ainsi généralement une étape de vaporéformage du monoxyde de carbone (aussi appelé réaction » water gas shift » selon la terminologie anglo-saxonne) afin d'ajuster ce ratio selon la réaction :

$$H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$$

Le gaz de synthèse ayant un ratio H_2/CO proche de 2 est ensuite transformé majoritairement en paraffines grâce à la synthèse Fischer-Tropsch, et ces paraffines peuvent ensuite être transformées en carburants par un procédé d'hydroisomérisation-hydrocraquage. Par exemple, des procédés de transformation tels que l'hydrocraquage, le déparaffinage, et l'hydroisomérisation des coupes lourdes (C16+) permettent de produire différents types de carburants dans la gamme des distillats moyens: gazole (coupe 180-370°C) et kérosène (coupe 140-300°C), mais aussi des fractions plus légères C5-C15 qui peuvent être distillées et utilisées comme solvants. La fraction naphta (coupe 30-140°C) issue de ces fractions légères peut être soumise à un reformage catalytique afin d'augmenter l'indice d'octane pour une utilisation dans le pool essence et/ou elle peut encore être soumise à une aromatisation afin de produire des composés aromatiques valorisables comme sources pour la pétrochimie.

ART ANTERIEUR

La production de carburants de synthèse via la synthèse Fischer-Tropsch à partir d'une charge d'hydrocarbures d'origine fossile et/ou de biomasse est une alternative aux carburants issus de pétrole pour répondre à une demande croissante de ces produits. L'amélioration du rendement de production de ces produits de synthèse est un facteur important pour l'industrialisation de ces procédés et la rentabilité des projets.

Un des problèmes majeurs rencontrés par l'homme du métier est l'étape de vaporéformage du CO (aussi appelé dans ce texte conversion du CO à la vapeur) car elle est fortement contributrice à la perte de rendement matière compte tenu de la formation de CO_2 lors de la réaction. En effet, le CO_2 produit est un composé inerte et est généralement éliminé par la suite dans le procédé. Le carbone contenu dans le CO_2 est donc perdu et ne se retrouve pas dans les chaînes paraffiniques recherchées par la synthèse Fischer-Tropsch, ce qui présente une perte au niveau du bilan matière.

Un grand nombre de brevets décrivent des chaînes de production d'hydrocarbures de synthèse par voie de synthèse Fischer-Tropsch à laquelle sont souvent associées des étapes d'hydrotraitement et d'hydroisomérisation/d'hydrocraquage des coupes hydrocarbonées issues de cette synthèse, suivies éventuellement d'étapes de reformage et/ou d'aromatisation. L'hydrogène produit lors des étapes de reformage et/ou d'aromatisation est souvent recyclé dans le procédé, soit dans les étapes consommatrice d'hydrogène (hydrotraitement, hydroisomérisation, hydrocraquage), soit dans l'étape de reformage/aromatisation, soit encore dans l'étape de gazéification.

Ainsi, le document US2010/0160700 décrit un procédé de traitement de production de composés aromatiques à partir d'une coupe oxygénée riche en oléfines produite par la synthèse Fischer-Tropsch préalablement hydrotraité de façon à éliminer les oléfines. L'hydrogène produit par l'étape de production des composés aromatiques est recyclé en amont de cette étape de production des composés aromatiques afin d'améliorer la durée de vie des catalyseurs et de conserver la chaleur.

Le document US2003/0141220 présente un procédé permettant le traitement simultané d'une coupe naphta issue de la synthèse Fischer-Tropsch et d'une coupe naphta issue de pétrole sur une unité de reformage. L'hydrogène produit peut-être recyclé vers l'unité d'hydrotraitement de la coupe naphta, celle d'hydrotraitement de la coupe distillat ou de l'unité d'hydrocraquage de la coupe distillat. Le naphta traité dans l'unité de reformage doit auparavant être hydrotraité de façon à supprimer les composés oxygénés.

Le document US2003/011199 décrit un procédé de production de carburant de synthèse dans lequel le CO_2 produit au cours de la synthèse Fischer-Tropsch est recyclé vers l'unité de production du gaz de synthèse et mélangé à l'hydrogène produit par le reformage de la coupe naphta afin d'augmenter la quantité de CO formé par une réaction inverse à la réaction de vaporéformage du monoxyde de carbone (aussi appelé « reverse water gas shift » selon la terminologie anglo-saxonne).

Dans le cas de la présente invention, la demanderesse propose un procédé qui présente une intégration optimale des différentes étapes permettant d'atteindre des

rendements de production améliorés et de meilleures performances énergétiques et économiques (efficacité énergétique, coût de production ...) tout en améliorant l'indice d'octane de la fraction naphta issue de la synthèse Fischer-Tropsch par une étape de reformage et/ou en produisant des composés aromatiques valorisables comme sources pour la pétrochimie par une étape d'aromatisation.

Le procédé de l'invention intègre en particulier dans la chaîne du procédé une étape de reformage et/ou d'aromatisation permettant de produire de l'hydrogène qui est recyclé en toute étape de la chaîne situé en aval de l'étape b) de vaporéformage du CO et en amont de l'étape de synthèse Fischer-Tropsch f). En effet, l'apport de cet hydrogène permet de réduire la quantité de monoxyde de carbone à convertir au niveau de l'étape b) de vaporéformage et de limiter ainsi la perte de matière carbonée par la formation de CO_2. Le procédé selon l'invention permet ainsi de produire plus de produits recherchés à charge égale par rapport aux procédés de l'état de la technique. De plus, le procédé selon l'invention permet de réduire la taille de l'unité de l'étape b) de conversion du CO à la vapeur.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé intégré de production d'hydrocarbures de synthèse à partir d'une charge d'hydrocarbures d'origine fossile et/ou de biomasse, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

a) on effectue une étape de gazéification de la charge de manière à obtenir un gaz de synthèse,

b) on réalise une étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur sur une partie du gaz de synthèse issue de l'étape a) de manière à obtenir de l'hydrogène et du CO_2,

c) on recombine au moins une fraction de chacun des effluents issus des étapes a) et b),

d) on élimine les gaz acides du gaz de synthèse issu de l'étape c) par un ou plusieurs solvants chimiques ou physiques, seuls ou en mélange,

e) on purifie le gaz de synthèse issu de l'étape d) sur au moins un lit de garde permettant d'adsorber les traces d'impuretés restantes telles que H_2S, COS, HCN et NH_3,

f) on effectue une réaction catalytique de synthèse Fischer-Tropsch avec le gaz de synthèse issu de l'étape e) de manière à produire des hydrocarbures liquides et au moins un effluent gazeux,

g) on effectue une étape d'hydrotraitement des hydrocarbures liquides issus de l'étape f),

h) on effectue une étape d'hydroisomérisation/d'hydrocraquage de l'effluent issu de l'étape g),

i) on effectue une étape de séparation de l'effluent de l'étape h) de manière à obtenir au moins une fraction gazeuse, au moins une fraction naphta, au moins une fraction distillat moyen et au moins une fraction résiduelle,

j) on effectue une étape de reformage et/ou d'aromatisation de la fraction naphta issue de l'étape i) de manière à obtenir une fraction naphta ayant un indice d'octane améliorée et de l'hydrogène, et on recycle au moins une partie de l'hydrogène dans au moins une des étapes c) à e).

Selon une variante, le gaz de synthèse introduit dans l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch a un rapport H_2/CO compris entre 1 et 3.

Selon une variante, l'étape a) de gazéification est effectuée en présence d'un flux composé d'au moins 90 % d'oxygène à une température comprise entre 800 et 1800°C et à une pression absolue comprise entre 2 et 12 MPa.

Selon une variante, l'étape b) de réaction de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur est réalisée à une pression absolue comprise entre 2 et 12 MPa, à une vitesse volumique horaire comprise entre 1000 et 10000 h^{-1} et à une température comprise entre 150 et 550°C en présence d'un catalyseur supporté comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB.

Selon une variante, la fraction du gaz de synthèse passant dans l'étape b) de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur est comprise entre 20 et 80% volume de l'effluent total de gaz de synthèse issu de l'étape a).

Selon une variante, le gaz de synthèse issu de l'étape c) est soumis à une étape d'élimination des métaux lourds sur au moins un lit de garde adapté.

Selon une variante, à l'étape d) d'élimination des gaz acides, le solvant chimique est choisi parmi une amine primaire, secondaire ou tertiaire dérivée d'alcanolamine, et le solvant physique est à base de mélanges de dialkyléther de polyéthylène glycol (PEG) ou le méthanol.

Selon une variante, l'étape e) de purification finale est réalisée sur au moins un lit de garde à base d'oxyde de zinc ZnO, de Cu/ZnO ou de charbon actif.

Selon une variante, l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch est opérée à une pression totale comprise entre 0,1 et 15 MPa, à une température comprise entre 150 et 350°C, et à une vitesse volumique horaire comprise entre 100 et 20000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure, en présence d'un catalyseur supporté comprenant du cobalt ou du fer.

Selon une variante, au moins une partie de l'effluent gazeux issue de l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch est recyclée dans l'étape a) de gazéification.

Selon une variante, l'étape g) d'hydrotraitement est opérée à une température comprise entre 100 et 350°C, à une pression totale comprise entre 0,5 de 15 MPa, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 100 à 3000 Nl/l/h, et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et $10h^{-1}$ en présence d'un catalyseur supporté comportant au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB.

Selon une variante, l'étape h) d'hydroisomérisation/hydrocraquage est opérée à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression totale comprise entre 0,2 de 15 MPa, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 100 à 2000 Nl/l/h, et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et $10h^{-1}$ en présence d'un catalyseur supporté comportant un support acide

amorphe et une fonction métallique hydro-deshydrogénante assurée par au moins un métal noble.

Selon une variante, l'étape j) de reformage/aromatisation est opérée à une température comprise entre 400°C et 600°C, à une pression totale comprise entre 0,1 MPa et 4 MPa, avec un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures de la charge compris entre 0,1 et 10, en présence d'un catalyseur supporté comportant une phase métallique active au platine.

Selon une variante, l'hydrogène issu de l'étape j) de reformage/aromatisation est recyclé dans les étapes g) d'hydrotraitement et/ou h) d'hydroisomérisation/hydrocraquage.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Types de charges

Le procédé selon l'invention est mis en œuvre pour une charge d'hydrocarbures d'origine fossile et/ou de biomasse. Selon le procédé de l'invention, la charge peut être une charge gazeuse, solide, liquide ou leur mélange.

On entend par charge d'hydrocarbures d'origine fossile une charge contenant du gaz naturel, du charbon, du coke de pétrole (petcoke selon la terminologie anglo-saxonne), des résidus pétroliers, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, des huiles désasphaltées, des asphaltes de désasphaltage, des dérivés de procédés de conversion du pétrole (comme par exemple les fractions lourdes d'un procédé de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne), les fractions lourdes d'un procédé decoking, des résidus de viscoréduction ou procédé thermique similaires), des sables bitumineux ou leurs dérivés, des gaz de schistes et des schistes bitumineux ou leurs dérivés, seuls ou en mélange.

On entend par biomasse tout type de biomasse, solide ou liquide, et en particulier de la biomasse de type lignocellulosique. Des exemples non limitatifs de types de biomasse concernent par exemple les résidus d'exploitation agricole (notamment paille, rafles de

maïs), les résidus d'exploitation forestière, les produits de l'exploitation forestière, les résidus de scieries, les cultures dédiées par exemple taillis à courte rotation. On entend également par biomasse de la biomasse liquide (comme par exemple : l'huile de colza, l'huile de palme, l'huile de pyrolyse, ...), de la biomasse en slurry selon la terminologie anglo-saxonne correspondant à un mélange de biomasse liquide avec une charge hydrocarbonée solide.

Dans le cas d'une charge comprenant de la biomasse, celle-ci peut être soumise à un prétraitement comprenant des étapes de séchage, de torréfaction, de granulation et de broyage.

De préférence, la charge est choisi parmi du gaz naturel, du charbon, du coke de pétrole et/ou de la biomasse.

Les différentes étapes du procédé selon l'invention sont décrites ci-dessous.

Étape a) de gazéification

Selon l'étape a) du procédé de l'invention, on effectue une étape de gazéification de la charge de manière à obtenir un gaz de synthèse.

L'étape de gazéification met en œuvre une réaction d'oxydation partielle qui convertit la charge en un gaz de synthèse comprenant majoritairement du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, mais aussi de l'eau, et en plus faible proportion, du méthane et du dioxyde de carbone ainsi que des impuretés provenant de la charge.

L'étape a) de gazéification s'opère avantageusement en présence d'une quantité maitrisée d'oxygène sous la forme d'un flux dont le débit est contrôlé et contenant au moins 90% volume d'oxygène, de préférence au moins 96% volume d'oxygène.

L'étape a) de gazéification est effectuée à haute température, c'est-à-dire à une température comprise entre 800 et 1800°C, de préférence entre 1000 et 1600°C, et plus préférentiellement entre 1200 et 1500°C, et à une pression absolue avantageusement comprise entre 2 et 12 MPa (20 et 120 bar), de préférence entre 2,5 et 6 MPa (25 et 60 bar), et plus préférentiellement entre 3 et 5 MPa (30 et 50 bar). La haute température permet d'obtenir un taux de conversion du carbone élevé et donc de réduire la quantité de carbone non converti dans les cendres produites et ainsi de réduire la quantité de cendres recyclées vers le gazéifieur.

Selon l'état solide, liquide ou gazeux de la charge, le mode d'introduction dans l'étape a) peut varier. Pour les charges solides, un flux gazeux, à titre d'exemple du CO_2 ou de l'azote, de façon préférée du CO_2 est avantageusement rajouté à la charge pour effectuer son transport pneumatique et la pressurisation de ladite charge dans le gazéifieur. Dans les cas des charges liquides ou slurry, celles-ci sont introduites dans le gazéifieur par l'intermédiaire de pompes. Quant aux charges gazeuses, elles sont comprimées à une pression supérieure à celle du gazéifieur afin de pouvoir être injectées dans la chambre de gazéification.

L'étape a) de gazéification de la charge est réalisée dans un gazéifieur de type lit fixe, ou lit fluidisé ou de façon préférée dans un gazéifieur à flux entrainé à paroi refroidie.

Le gaz de synthèse issu de l'étape a) de gazéification est optionnellement soumis à une étape de lavage à l'eau pour éliminer les traces de solide dans le gaz de synthèse ainsi qu'une partie des composés gazeux solubles dans l'eau. Cette opération peut se faire par tout type de technique connue de l'homme du métier parmi lesquelles le laveur à eau avec effet venturi ou venturi scrubber selon la terminologie anglo-saxonne, la colonne de lavage avec tous types d'internes etc...

Le ratio H_2/CO du gaz de synthèse en sortie de l'étape de gazéification a) est généralement compris entre 0,2 et 0,9. Ce ratio est trop faible pour la synthèse Fischer-Tropsch qui nécessite un ratio H_2/CO autour de 2, particulièrement lorsque le catalyseur utilisé est un catalyseur à base de cobalt. Une étape de vaporéformage du CO est alors requise pour augmenter la quantité d'hydrogène et donc le ratio H_2/CO.

Étape b) de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur

Selon l'étape b) du procédé de l'invention, on réalise une étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur sur une partie du gaz de synthèse issue de l'étape a) de manière à obtenir de l'hydrogène et du CO_2, selon la réaction :

$$H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$$

Avantageusement, l'étape b) de réaction de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur est réalisée à une pression absolue comprise entre 2 et 12 MPa (20 et 120 bar), de préférence entre 2,5 et 6 MPa (25 et 60 bar), et plus préférentiellement entre 3 et 5 MPa (30 et 50 bar), à une vitesse volumique horaire VVH (volume de charge/volume de catalyseur/heure) comprise entre 1000 et 10000 h^{-1}, de préférence entre 1000 et 9000 h^{-1}, et de manière plus préférée entre 1500 et 8500 h^{-1}, à une température comprise entre 150 et 550°C, de préférence entre 200 et 550°C, et de manière plus préférée entre 250 et 500°C.

Le catalyseur mis en œuvre dans cette étape b) est un catalyseur supporté comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique de Mendeleïev (le groupe VIII correspond au groupe 8, 9 et 10, et le groupe VIB au groupe 6 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 81ème édition, 2000-2001). De préférence, le catalyseur est un catalyseur comprenant du cobalt sulfuré et/ou du molybdène sulfuré. Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silices-alumines.

Préférentiellement, le support du catalyseur est l'alumine. Le catalyseur utilisé peut être promu avec un promoteur alcalin ou alcalino-terreux. La réaction de conversion du monoxyde de carbone permet d'augmenter considérablement la teneur en hydrogène dans l'effluent dirigé vers l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch.

Si besoin, un apport d'eau sous forme liquide, de préférence sous forme vapeur et préférentiellement sous forme de vapeur surchauffée pourra être effectué en amont de l'étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur pour ajuster le ratio H_2O/CO à l'entré de l'unité de l'étape b). Avantageusement, l'étape b) est mise en œuvre avec un ratio H_2O/CO compris entre 0,5 et 100, de manière préférée entre 0,5 et 25, de manière plus préférée entre 1,5 et 10.

En raison du caractère exothermique de la réaction de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur, l'effluent gazeux issu de cette étape présente une température comprise entre 250 et 550°C. Cet effluent gazeux est avantageusement refroidi à la température d'opération de l'unité de traitement des gaz acides, entre 15 et 200°C, de préférence entre 30 et 100°C. Ce refroidissement se fait avantageusement en générant de la vapeur d'eau qui pourra être utilisée soit dans la chaîne du procédé selon l'invention, soit pour produire de l'électricité.

Étape c) de recombinaison

Selon l'étape c) du procédé de l'invention, on recombine au moins une fraction de chacun des effluents issus des étapes a) et b).

Selon le procédé de l'invention, la fraction du gaz de synthèse passant dans l'étape b) de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur et la fraction du gaz de synthèse ne subissant pas cette étape et venant directement de l'étape a) de gazéification sont avantageusement recombinées afin d'obtenir un effluent en sortie d'étape c) qui alimente l'étape f) de Fischer-Tropsch avec un rapport molaire H_2/CO avantageusement compris entre 0,5 et 4, de préférence entre 1 et 3, de manière plus préférée entre 1,5 et

2,5. Il n'est pas nécessaire que le ratio H_2/CO en sortie de l'étape c) ait le ratio nécessaire pour effectuer la synthèse Fischer-Tropsch (autour de 2). En effet, l'apport d'hydrogène de l'étape j) de reformage et/ou aromatisation qui est injecté lors d'une des étapes c) à e), peut ajuster ce ratio.

De manière générale, la fraction du gaz de synthèse passant dans l'étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur est comprise entre 20 et 80% volume, de préférence entre 30 et 70% volume, de manière plus préférée entre 40 et 60% volume de l'effluent total de gaz de synthèse issu de l'étape a).

Le gaz de synthèse issu de l'étape c) de recombinaison est optionnellement soumis à une étape de lavage à l'eau pour éliminer les impuretés telles que NH_3 et HCl solubles dans l'eau et particulièrement néfastes à l'opération de l'étape d) d'élimination des gaz acides. Cette opération peut se faire par tout type de technique connue de l'homme du métier parmi lesquelles le laveur à eau avec effet venturi ou venturi scrubber selon la terminologie anglo-saxonne, la colonne de lavage avec tous types d'internes etc...

Le gaz de synthèse issu de l'étape c) est optionnellement soumis à une étape d'élimination des métaux lourds sur au moins un lit de garde adapté.
Cette étape permet d'éliminer substantiellement les métaux lourds, tels que le plomb, l'arsenic et le mercure. La technologie de réacteur à lit fixe sera avantageusement privilégiée pour capter les métaux lourds contenus dans le gaz de synthèse à l'aide de masses de captation connues de l'homme du métier. Avantageusement, cette étape est réalisée sur au moins un ou plusieurs lits de garde en présence d'une ou plusieurs masses de captation contenant une ou plusieurs phases actives. Avantageusement, lesdites phases actives contiennent au moins un composé du soufre, tel que par exemple du soufre élémentaire supporté, et/ou un sulfure métallique tel qu'un sulfure de cuivre et/ou de zinc, et au moins un métal précieux tel que l'argent, l'or ou le palladium, et/ou une zéolithe échangée à l'argent, et/ou des oxydes de métaux de transition tels

que par exemple les oxydes de cuivre, de nickel. Avantageusement, la ou lesdites phases actives sont supportées, par exemple sur une alumine, une silice, une silice-alumine, ou un charbon actif.

Le passage de l'effluent dans au moins un lit de garde de l'étape d'élimination des métaux lourds permet d'atteindre les spécifications requises en entrée de la section d'élimination des gaz acides (étape d), ainsi que les spécifications requises pour l'unité de synthèse Fischer-Tropsch (étape f).

L'étape optionnelle d'élimination des métaux lourds est généralement effectuée avant l'étape d) d'élimination des gaz acides et peut être effectuée avant ou après l'étape optionnelle de lavage de l'effluent de l'étape c). L'étape d'élimination des métaux lourds peut aussi être mise en œuvre après l'étape d) d'élimination des gaz acides lorsque le solvant utilisé à l'étape d) est un solvant chimique dérivé d'alcanolamine, connu de l'homme du métier pour être moins sensible que les solvants physiques à la présence de métaux lourds.

Étape d) d'élimination des gaz acides

Selon l'étape d) du procédé de l'invention, on élimine les gaz acides du gaz de synthèse issu de l'étape c) par un ou plusieurs solvants chimiques ou physiques, seuls ou en mélange.

L'étape d) selon l'invention est dédiée à l'élimination des gaz acides tels que les composés soufrés (H_2S) ou le CO_2 restant dans le gaz de synthèse issu de l'étape c). L'étape d) est réalisée par la mise en œuvre de solvants chimiques ou physiques ou un mélange de solvants chimiques et physiques ou encore tout autre moyen connu par l'homme du métier. Le solvant chimique peut être par exemple une amine primaire, secondaire ou tertiaire dérivée d'alcanolamine telle que le monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) ou la méthyldiéthanolamine (MDEA). Le solvant physique peut être par exemple à base de mélanges de dialkyléther de polyéthylène glycol (PEG) tels que des diéthyléther ou dibutyléther de PEG, ou de méthanol.

L'étape d'élimination des gaz acides est à titre d'exemple réalisée au moyen d'une colonne d'absorption des gaz acides grâce au solvant chimique ou physique utilisé suivie d'une étape de régénération du solvant afin de réduire la consommation de solvant dans l'unité. Cette étape de régénération peut être avantageusement réalisée en deux étapes afin d'éliminer d'une part un flux gazeux riche en CO_2 et d'autre part un flux gazeux riche en H_2S. Dans une variante du procédé selon l'invention, ledit flux gazeux riche en CO_2 est purifié de l'H_2S et avantageusement recyclé à l'étape a) de gazéification, dans le cas particulier d'une injection de charges solides par voie pneumatique.

Étape e) de purification finale

Selon l'étape e) du procédé de l'invention, on purifie le gaz de synthèse issu de l'étape d) sur au moins un lit de garde permettant d'adsorber les traces d'impuretés restantes telles que H_2S, COS, HCN et NH_3.

Le catalyseur à base de cobalt utilisé dans l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch est hautement sensible aux impuretés présentes dans le gaz de synthèse, qui ne sont à ce titre tolérées qu'à des quantités de l'ordre du ppb (partie par billion). A la sortie de l'étape d), le gaz de synthèse peut encore contenir des impuretés à des teneurs d'environ 100 ppb volume de H_2S et de COS.

Selon le procédé de l'invention, une étape e) de purification finale sur au moins un lit de garde est mise en œuvre afin d'adsorber totalement les dernières traces d'impuretés restantes dans le gaz de synthèse telles que les composés halogénés, H_2S, COS, HCN et NH_3. L'étape e) de purification finale est réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier, à titre d'exemple sur au moins un lit de garde à base d'oxyde de zinc ZnO, de Cu/ZnO, de charbon actif et permet d'atteindre les spécifications requises en termes d'impuretés dans le gaz de synthèse mis en œuvre à l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch.

Avantageusement, à la sortie de l'étape e), le gaz de synthèse présente une teneur en soufre inférieure à 100 ppb volume, de préférence inférieure à 50 ppb volume, de manière plus préférée inférieure à 10 ppb volume; une teneur en HCN inférieure 100 ppb volume, de préférence inférieure à 50 ppb volume, de manière plus préférée inférieure à 10 ppb volume et une teneur en NH_3 inférieure 100 ppm volume, de préférence inférieure à 10 ppm volume, de manière plus préférée inférieure à 1 ppm volume.

Étape f) de réaction catalytique de synthèse Fischer-Tropsch

Selon l'étape f) du procédé selon l'invention, on effectue une réaction catalytique de synthèse Fischer-Tropsch avec le gaz de synthèse issu de l'étape e) de manière à produire des hydrocarbures liquides et au moins un effluent gazeux.

L'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch du procédé est réalisée à partir d'une alimentation comprenant l'effluent issu de l'étape e) permettant la production d'un flux comprenant des hydrocarbures liquides de synthèse et au moins un effluent gazeux. De manière avantageuse, l'alimentation de l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch comporte du monoxyde de carbone et de l'hydrogène avec un rapport molaire H_2/CO compris entre 1 et 3, de manière préférée entre 1,5 et 2,5.

L'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch selon l'invention est opérée sous une pression totale comprise entre 0,1 et 15 MPa, de préférence entre 0,5 et 10 MPa, sous une température comprise entre 150 et 350°C, de préférence entre 180 et 270°C. La vitesse volumique horaire est avantageusement comprise entre 100 et 20000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure (100 à 20000 h^{-1}) et de préférence entre 400 et 10000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure (400 à 10000 h^{-1}).

L'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch est mise en œuvre dans une unité réactionnelle comprenant un ou plusieurs réacteurs adaptés, dont la technologie est connue de l'homme de métier. Il peut s'agir, par exemple, de réacteurs à lit fixe multitubulaire, ou

de réacteurs de type colonne à bulles, connus en anglais sous l'appellation de "slurry bubble column", ou de réacteurs microcanaux.

Selon un mode préféré de l'invention, l'étape f) met en œuvre un ou plusieurs réacteurs de type colonne à bulles. La synthèse étant fortement exothermique, ce mode de réalisation permet, entre autres, d'améliorer le contrôle thermique du réacteur et de créer peu de perte de charges.

Lors d'une utilisation dans un réacteur de type colonne à bulles, la taille des particules de catalyseur est généralement comprise entre 10 et 500 micromètres (µm), de manière préférée entre 10 et 300 µm et de manière très préférée entre 20 et 150 µm, et de manière encore plus préférée entre 20 et 120 µm.

Le catalyseur mis en œuvre dans cette étape f) de synthèse Fischer-Tropsch est généralement tout solide catalytique connu de l'homme du métier permettant de réaliser la synthèse Fischer-Tropsch. De préférence, le catalyseur mis en œuvre dans ladite étape est un catalyseur supporté et comporte une phase active comprenant du cobalt ou du fer. De manière très préférée, ladite phase active comprend du cobalt, de préférence, la phase active est constituée de cobalt.

La teneur en cobalt ou en fer est entre 1 et 60% poids par rapport au poids du catalyseur, de préférence de 5 à 30% poids, et de manière très préférée de 10 à 30% poids.

Le catalyseur peut avantageusement comprendre en outre au moins dopant choisi parmi le bore, le phosphore, un métal noble des groupes VIIB ou VIIIB, un élément alcalin (élément du groupe IA) ou un élément alcalino-terreux (élément du groupe IIA) .

Dans le cas où le dopant est choisi parmi un métal noble des groupes VIIB ou VIIIB, il est de préférence choisi parmi le platine (Pt), le palladium (Pd), le rhodium (Rh) ou encore le rhénium (Re).

Dans le cas où le dopant est choisi parmi un élément alcalin ou un alcalino-terreux, il est de préférence choisi parmi le potassium (K), le sodium (Na), le magnésium (Mg) ou le calcium (Ca).

Le catalyseur mis en œuvre à l'étape f) est généralement un catalyseur supporté. Le support peut être, à titre d'exemple, à base d'alumine, de silice ou de titane. Il peut également contenir une spinelle. De manière préféré, il est à base d'une silice-alumine contenant éventuellement une phase spinelle.

L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch est généralement fractionné dans un moyen de séparation en au moins deux fractions : au moins une fraction d'hydrocarbures liquides et un effluent gazeux. Les hydrocarbures liquides ont un point d'ébullition initial égal à une température comprise entre 120 et 200°C et de préférence entre 130 et 180°C et de manière encore plus préférée à une température d'environ 150°C, en d'autres termes le point de coupe est situé entre 120 et 200°C.
Ce fractionnement peut être réalisé par des méthodes bien connues de l'homme du métier telles que le flash, la distillation etc... A titre d'exemple non limitatif, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch sera soumis à un flash, une décantation pour éliminer l'eau et une distillation afin d'obtenir au moins les deux fractions décrites ci-dessus.

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, au moins une partie de l'effluent gazeux issue de l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch est avantageusement recyclée dans l'étape a) de gazéification afin d'être convertie en gaz de synthèse et améliorer ainsi le rendement massique de la chaîne de procédé.

Étape g) d'hydrotraitement

Selon l'étape g) du procédé selon l'invention, on effectue une étape d'hydrotraitement des hydrocarbures liquides issus de l'étape f).

Cette étape g) a pour objectif de réduire la teneur en composés oléfiniques et insaturés ainsi que d'hydrotraiter les composés oxygénés (alcools) présents dans les hydrocarbures liquides.

Dans l'étape d'hydrotraitement g), les hydrocarbures liquides issus de l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch sont mis en contact en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrotraitement à des températures et des pressions opératoires permettant de réaliser l'hydrodéoxygénation (HDO) des alcools et l'hydrogénation des oléfines présents dans la charge. Les températures réactionnelles utilisées dans le réacteur d'hydrotraitement sont comprises entre 100 et 350°C, de préférence entre 150 et 300°C, de façon encore plus préférée entre 150 et 275°C et mieux encore entre 175 et 250°C. La gamme de pression totale utilisée varie entre 0,5 de 15 MPa (5 à 150 bars), de préférence entre 1 et 10 MPa (10 et 100 bars), et de manière encore plus préférée entre 1 et 9 MPa (10 et 90 bars). L'hydrogène qui alimente le réacteur d'hydrotraitement est introduit à un débit tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 100 à 3000 Nl/l/h, de préférence entre 100 et 2000Nl/l/h et de façon encore plus préférée entre 250 et 1500 Nl/l/h. Le débit de la charge est tel que la vitesse volumique horaire est comprise entre 0,1 et $10h^{-1}$, de préférence entre 0,2 et $5h^{-1}$ et de manière encore plus préférée entre 0,2 et $3h^{-1}$. Dans ces conditions, la teneur en molécules insaturées et oxygénées est réduite à moins de 0,5% et à environ moins de 0,1% en général. L'étape d'hydrotraitement est conduite dans des conditions telles que la conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C est limitée à 30% poids, de préférence est inférieure à 20% et de façon encore plus préférée est inférieure à 10%.

Les catalyseurs utilises dans cette étape g) sont des catalyseurs supportés d'hydrotraitement non craquants ou peu craquants comportant au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB de la classification périodique des éléments. De

préférence, le catalyseur comprend au moins un métal du groupe de métaux forme par le nickel, le molybdène, le tungstène, le cobalt, le ruthénium, l'indium, le palladium et le platine et comportant au moins un support. On peut utiliser une combinaison d'au moins un métal du groupe VIB (notamment le molybdène ou le tungstène) et d'au moins un métal du groupe VIII (notamment cobalt et le nickel).

La concentration en métal du groupe VIII non noble, lorsque celui-ci est utilise, est de 0,01-15 % en poids par rapport au catalyseur. La concentration totale en métaux des groupes VIB et VIII, exprimée en oxydes de métaux, est comprise entre 5 et 40 % en poids, et de préférence entre 7 et 30 % en poids par rapport au catalyseur. Le rapport pondéral exprimée en oxyde de métal (ou de métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 1,25 et 20, et de préférence entre 2 et 10. Dans le cas de l'emploi de métaux nobles (platine et/ou palladium), la teneur en métal est comprise entre 0,05 et 3 % poids par rapport au catalyseur, et de préférence entre 0,1 et 2 % poids du catalyseur.

Avantageusement, au moins un élément choisi parmi P, B, Si est déposé sur le support. Avantageusement, s'il y a du phosphore, la concentration en oxyde de phosphore P_2O_5 sera inférieure à 15 % en poids et de préférence inférieure à 10 % en poids.

Ces métaux sont déposes sur un support qui est de préférence une alumine, mais qui peut aussi être de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane, une argile ou une combinaison de ces oxydes.

Étape h) d'hydroisomérisation/hydrocraquage

Selon l'étape h) du procédé selon l'invention, on effectue une étape d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de l'effluent de l'étape g).

L'étape d'hydroisomérisation/hydrocraquage est conduite dans des conditions telles que la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inferieurs à 370°C est supérieure à 80 % poids, et de façon encore plus préférée d'au moins 85 %, de préférence supérieure à 88 %, de manière à obtenir des distillats moyens (gazole et kérosène) ayant des propriétés à froid suffisamment bonnes (point d'écoulement, point de congélation) pour satisfaire aux spécifications en vigueur pour ce type de carburant.
La pression est généralement entre 0,2 et 15 Pa (2 et 150 bars), et de préférence entre 0,5 et 10 MPa (5 et 100 bars) et avantageusement de 1 et 9 MPa (10 et 90 bars), la vitesse spatiale est comprise entre 0,1 h^{-1} et 10 h^{-1} et de préférence entre 0,2 et 7h^{-1} est avantageusement entre 0,5 et 5,0h^{-1}. Le taux d'hydrogène est compris entre 100 et 2000 Normaux litres d'hydrogène par litre de charge et par heure, et préférentiellement entre 150 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.
La température utilisée dans cette étape est comprise entre 200 et 450°C, et préférentiellement de 250°C à 450°C, avantageusement de 300 à 450°C, et encore plus avantageusement supérieure à 320°C ou par exemple entre 320 et 420°C.

Les catalyseurs utilises dans cette étape sont connus de l'homme du métier et par exemple décrits dans le document US7404890. Ils sont généralement du type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydrogénante.

La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (150 à 800 $m^2 \cdot g^{-1}$ généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les alumines phosphorées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silices-alumines.

La fonction hydrogénant est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une association d'au moins un

métal du groupe VIB tels que chrome, molybdène et tungstène et au moins un métal du groupe VIII.

Plus précisément, les catalyseurs d'hydroisomérisation/hydrocraquage sont de préférence des catalyseurs bifonctionnels comportant un support acide amorphe (de préférence une silice-alumine) et une fonction métallique hydro-deshydrogénante assurée par au moins un métal noble, et plus particulièrement par le platine et/ou le palladium.

La teneur en métal noble, exprimée en % poids de métal par rapport au catalyseur, est comprise entre 0,05 à 10, et plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 5.

Les deux étapes, hydrotraitement et hydroisomérisation/hydrocraquage, peuvent être réalisées sur les deux types de catalyseurs dans deux ou plusieurs réacteurs différents, ou/et dans un même réacteur.

Étape i) de séparation

Selon l'étape i) du procédé selon l'invention, on effectue une étape de séparation de l'effluent de l'étape h) de manière à obtenir au moins une fraction gazeuse, au moins une fraction naphta, au moins une fraction distillat moyen et au moins une fraction résiduelle.

L'effluent de l'étape h) est envoyé dans un moyen de séparation, de préférence dans un train de distillation qui intègre une distillation atmosphérique et éventuellement une distillation sous vide, qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inferieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C, et de séparer la fraction résiduelle dont le point initial d'ébullition est généralement supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur ou égal à au moins 370°C. Parmi les produits de conversion et hydroisomérisés, il est sépare outre les gaz légers C1-C4 au moins une fraction naphta, et au moins une fraction distillat moyen kérosène et gazole. La fraction résiduelle dont le point initial d'ébullition est généralement supérieur à au moins 340°C

et de préférence supérieur ou égal à au moins 370°C est de préférence recyclée dans l'étape h).

Il peut être également avantageux de recycler dans l'étape h) une partie du kérosène et/ou du gazole ainsi obtenus. Il va sans dire que les coupes gazoles et kérosènes sont de préférence récupérées séparément, mais les points de coupe sont ajustes par l'exploitant en fonction de ses besoins. On a pu constater qu'il est avantageux de recycler une partie du kérosène pour améliorer ses propriétés a froid.

Étape j) de reformage et/ou aromatisation

Selon l'étape j) du procédé selon l'invention, on effectue une étape de reformage et/ou d'aromatisation de la fraction naphta issue de l'étape i) de manière à obtenir une fraction naphta ayant un indice d'octane améliorée et de l'hydrogène, et on recycle au moins une partie de l'hydrogène dans au moins une des étapes c) à e).

La fraction naphta obtenue à l'étape i) est soumise à une étape de reformage et/ou d'aromatisation. Ces deux types de procédés se différencient par le choix des conditions opératoires, du catalyseur et de la composition de la charge qui sont connus de l'homme du métier.

La fraction naphta obtenue à l'étape i) est très paraffinique et ne peut pas être incorporée directement dans le pool essence. L'étape de reformage de la fraction naphta obtenue à l'étape i) permet d'améliorer les propriétés de cette coupe notamment l'indice d'octane afin d'être valorisé comme essence répondant aux spécifications en vigueur. Le procédé d'aromatisation fournit les produits de base (benzène, toluène, xylènes) utilisables en pétrochimie.

En ce qui concerne le reformage et/ou l'aromatisation, la fraction naphta obtenue à l'étape i) est introduite dans l'étape j) en présence d'hydrogène, d'un catalyseur de reformage et/ou aromatisation avec un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures de la charge généralement compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 1 et 8. Les conditions

opératoires du reformage et/ou de l'aromatisation sont généralement les suivantes: une température de préférence comprise entre 400°C et 600°C, de manière plus préférée entre 450°C et 540°C, et une pression de préférence comprise entre 0,1 MPa et 4 MPa et de manière plus préférée entre 0,25 MPa et 3,0 MPa.

Les catalyseurs de reformage mis en œuvre dans cette étape sont connus de l'homme du métier. Généralement, on met en œuvre un catalyseur comprenant un support alumine et une phase métallique active au platine. De préférence le platine est associe à d'autres éléments (promoteurs) qui sont choisis parmi: Re, Sn, In, P, Ge, Ga, Bi, B, Ir, les terres rares, ou n'importe quelle combinaison de ces éléments. De manière préférée, le catalyseur a une teneur en chlore comprise entre 0,8 et 1,5 % poids, de préférence comprise entre 0,8 et 1,2 % poids, et de manière plus préférée comprise entre 0,9 et 1,1 % poids par rapport au poids du catalyseur. Le catalyseur contient généralement de 0,01 à 5 % poids de platine, de manière plus préférée de 0,01 à 2 % poids, et de manière encore plus préférée de 0,1 à 1 % poids par rapport au catalyseur. La teneur en promoteur est généralement comprise entre 0,005 à 10 % poids, de manière préférée entre 0,01 et 5 % poids, et de manière très préférée entre 0,1 et 2 % poids par rapport au catalyseur. Typiquement, le catalyseur de reformage est préalablement soumis à un traitement de réduction.

Les catalyseurs d'aromatisation mis en œuvre dans cette étape sont connus de l'homme du métier. Généralement, on met en œuvre un catalyseur comprenant un support de zéolithe non acide, typiquement une zéolithe L ou K, et une phase métallique active au platine ainsi qu'éventuellement du baryum. La teneur en platine est généralement entre 0,1 et 5 % poids, notamment entre 0,1 et 1,5 % poids par rapport au poids du catalyseur.

L'hydrogène issu des réactions de reformage et/ou d'aromatisation est recyclé dans au moins une des étapes c) à e). En effet, l'apport de cet hydrogène permet de réduire la

quantité de CO à convertir au niveau de l'étape b) de vaporéformage et de limiter ainsi la perte de matière carbonée par la formation de CO_2.

Selon une variante préférée, une partie de l'hydrogène issue de l'étape j) peut également être recyclée dans les étapes g) d'hydrotraitement et/ou h) d'hydroisomérisation/hydrocraquage.

Description de la figure

La Figure 1 représente le schéma général du procédé selon l'invention.

Une charge **1** de type biomasse, charbon, petcoke, résidus pétroliers, gaz naturel ou un mélange de ces charges est introduit dans une unité de gazéification **A**. Cette étape a) de gazéification permet de transformer la charge **1** en gaz de synthèse **2** composé majoritairement d'hydrogène, de monoxyde de carbone et d'eau, et en plus faible proportion, de méthane et de dioxyde de carbone par une réaction d'oxydation partielle. Le ratio H_2/CO de l'effluent **2** en sortie de l'unité de gazéification **A** étant compris généralement entre 0,2 et 0,9, ce ratio est trop faible pour la synthèse Fischer-Tropsch f) mettant en œuvre un catalyseur à base de cobalt (la valeur communément admise par l'homme de l'art est un ratio H_2/CO de 2), une étape b) de vaporéformage du monoxyde de carbone (water gas shift selon la terminologie anglo-saxonne) dans l'unité **B** est requise pour ajuster le ratio du flux **6** à l'entrée de l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch. L'étape b) de vaporéformage du monoxyde de carbone est pratiquement totale, c'est-à-dire que tout le monoxyde de carbone est transformé en hydrogène et dioxyde de carbone en présence d'eau (flux **3**). Un by-pass **4** de l'unité **B** permet d'ajuster le ratio par recombinaison (étape c). L'étape b) de vaporéformage du monoxyde de carbone est fortement contributrice à la perte de rendement matière compte tenu de la formation de CO_2 au cours de la réaction. Le CO_2 ainsi produit, ainsi que l'H_2S formé au cours de l'étape de gazéification sont éliminés par une étape d) d'élimination des gaz acides pour respectivement réduire la teneur en composé inerte et donc la taille des installations et la quantité en polluants du catalyseur Fischer-

Tropsch à base de cobalt. Cette étape d'élimination des gaz acides d) sera réalisée par la mise en œuvre de solvants chimiques ou physiques ou un mélange de solvants chimiques et physiques ou encore tout autre moyen connu par l'homme du métier dans l'unité **D**. L'effluent **5** est ensuite dirigé vers une unité de purification finale **E** comprenant au moins un lit de garde permettant d'adsorber totalement les dernières traces d'impuretés restantes dans le gaz de synthèse telles que les composés halogénés, soufrés tels que H_2S, COS et aussi HCN et NH_3. L'étape de purification finale e) est réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier, à titre d'exemple sur au moins un lit de garde à base d'oxyde de zinc ZnO, de Cu/ZnO, de charbon actif et permet d'atteindre les spécifications requises en termes d'impuretés dans le gaz de synthèse mis en œuvre à l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch. Le gaz de synthèse purifié **6** est ensuite converti dans l'unité **F** en composés hydrocarbonés par la synthèse Fischer-Tropsch. La synthèse Fischer-Tropsch sera de préférence mise en œuvre dans une zone réactionnelle comprenant un ou plusieurs réacteurs de type colonne à bulles. Le catalyseur mis en œuvre sera un catalyseur à base de cobalt imprégné dans un support à base d'alumine, de silice ou de titane. Les conditions de température et de pression sont variables et adaptées au catalyseur mis en œuvre dans cette étape f). Le produit issu de la synthèse Fischer-Tropsch est d'une part un effluent gazeux et des hydrocarbures liquides. Tout ou une fraction de l'effluent gazeux **8** peut être recyclé vers l'unité de production du gaz de synthèse **A**. Les hydrocarbures liquides sont envoyés vers une unité de valorisation **G/H**. Cette valorisation est composée de deux étapes, une première étape d'hydrotraitement g) permettant de convertir les composés oxygénés et les composés oléfiniques en composés paraffiniques, une deuxième étape h) d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation permettant d'augmenter le rendement en distillat et d'améliorer les propriétés à froid des produits de synthèse. Les étapes g) et h) peuvent se faire dans un seul réacteur ou dans plusieurs réacteurs. Une séparation **I** permet de séparer l'effluent de l'étape d'hydrocraquage/ d'hydroisomérisation en au moins une fraction gazeuse **11**, une fraction naphta **9** et une fraction lourde **10**. La fraction gazeuse **11** résultant de l'étape

h) peut être également recyclée vers l'unité de production du gaz de synthèse **A**. La fraction naphta **9** produite étant très paraffinique, elle ne peut pas être incorporée directement dans le pool essence. Une étape j) de reforming/aromatisation dans l'unité **J** permet d'améliorer les propriétés de cette coupe, notamment l'indice d'octane. L'effluent **12,** une fraction naphta ayant un indice d'octane améliorée, peut être ainsi valorisé comme essence. De plus, l'unité de reforming/aromatisation **J** permet de produire un flux d'hydrogène **13**. Ce flux d'hydrogène peut être avantageusement utilisé dans la chaîne de procédé afin d'améliorer le rendement global du procédé en le recyclant dans au moins une des étapes c) à e). A titre d'exemple, dans la figure 1, le flux d'hydrogène est recyclé dans l'étape e) de purification finale. En effet, l'apport de cet hydrogène **13** permet de réduire la quantité de monoxyde de carbone à convertir au niveau de l'étape de vaporéformage b) et de limiter ainsi la perte de matière carbonée par la formation de CO_2. De façon optionnelle, l'effluent **14** issu de l'étape j) de reforming contenant la fraction gazeuse C1 – C4 peut être recyclé vers l'étape a) de gazéification dans l'unité **A** de façon à augmenter la production en distillats moyens. La fraction plus lourde **10** produite au niveau de l'unité de valorisation peut être incorporée dans le pool kérosène ou gazole ou encore utilisée comme base pour les lubrifiants.

EXEMPLES

Exemple 1 (selon l'art antérieur)

Cet exemple décrit un procédé de production d'hydrocarbures de synthèse selon l'art antérieur dans lequel l'hydrogène produit lors du reformage n'est pas recyclé dans les étapes c) à e).

Le procédé de traitement de 100 t/h de biomasse permet de produire 8700 kg/h de distillat moyen.

Exemple 2 (selon l'invention)

Le traitement de 100 t/h selon l'invention décrite permet d'augmenter la production de distillat moyen à 9000 kg/h. Dans ce cas, environ 360 g/h d'hydrogène produit lors de

l'étape j) de reformage catalytique du naphta est injecté en amont de l'étape de synthèse Fischer-Tropsch, dans au moins une des étapes c) à e).

Exemple 3 (selon l'invention)

Dans cet exemple, en plus de l'hydrogène, les gaz produits lors de l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch contenant notamment du CH_4 sont également recyclés mais en amont de l'étape a) de gazéification. Cette injection d'environ 1 t/h de gaz permet d'accroitre la production d'environ 200 kg/h.

Le tableau suivant récapitule la production de distillat moyen selon les exemples 1 à 3 :

		Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Débit de charge	[t/h]	100	100	100
Hydrogène injecté	[kg/h]	0	365	375
Distillat moyen	[kg/h]	8700	9000	9200

On observe ainsi que le procédé selon l'invention permet d'améliorer le bilan matière.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'hydrocarbures de synthèse à partir d'une charge d'hydrocarbures d'origine fossile et/ou de biomasse, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

a) on effectue une étape de gazéification de la charge de manière à obtenir un gaz de synthèse,

b) on réalise une étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur sur une partie du gaz de synthèse issue de l'étape a) de manière à obtenir de l'hydrogène et du CO_2,

c) on recombine au moins une fraction de chacun des effluents issus des étapes a) et b),

d) on élimine les gaz acides du gaz de synthèse issu de l'étape c) par un ou plusieurs solvants chimiques ou physiques, seuls ou en mélange,

e) on purifie le gaz de synthèse issu de l'étape d) sur au moins un lit de garde permettant d'adsorber les traces d'impuretés restantes telles que H_2S, COS, HCN et NH_3,

f) on effectue une réaction catalytique de synthèse Fischer-Tropsch avec le gaz de synthèse issu de l'étape e) de manière à produire des hydrocarbures liquides et au moins un effluent gazeux,

g) on effectue une étape d'hydrotraitement des hydrocarbures liquides issus de l'étape f),

h) on effectue une étape d'hydroisomérisation/d'hydrocraquage de l'effluent issu de l'étape g),

i) on effectue une étape de séparation de l'effluent de l'étape h) de manière à obtenir au moins une fraction gazeuse, au moins une fraction naphta, au moins une fraction distillat moyen et au moins une fraction résiduelle,

j) on effectue une étape de reformage et/ou d'aromatisation de la fraction naphta issue de l'étape i) de manière à obtenir une fraction naphta ayant un indice

d'octane améliorée et de l'hydrogène, et on recycle au moins une partie de l'hydrogène dans au moins une des étapes c) à e).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le gaz de synthèse introduit dans l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch a un rapport H_2/CO compris entre 1 et 3.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) de gazéification est effectuée en présence d'un flux composé d'au moins 90 % d'oxygène à une température comprise entre 800 et 1800°C et à une pression absolue comprise entre 2 et 12 MPa.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b) de réaction de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur est réalisée à une pression absolue comprise entre 2 et 12 MPa, à une vitesse volumique horaire comprise entre 1000 et 10000 h^{-1} et à une température comprise entre 150 et 550°C en présence d'un catalyseur supporté comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la fraction du gaz de synthèse passant dans l'étape b) de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur est comprise entre 20 et 80% volume de l'effluent total de gaz de synthèse issu de l'étape a).
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le gaz de synthèse issu de l'étape c) est soumis à une étape d'élimination des métaux lourds sur au moins un lit de garde adapté.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel à l'étape d) d'élimination des gaz acides, le solvant chimique est choisi parmi une amine primaire, secondaire ou tertiaire dérivée d'alcanolamine, et le solvant physique est à base de mélanges de dialkyléther de polyéthylène glycol (PEG) ou le méthanol.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape e) de purification finale est réalisée sur au moins un lit de garde à base d'oxyde de zinc ZnO, de Cu/ZnO ou de charbon actif.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch est opérée à une pression totale comprise entre 0,1 et 15 MPa, à une température comprise entre 150 et 350°C, et à une vitesse volumique horaire comprise entre 100 et 20000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure, en présence d'un catalyseur supporté comprenant du cobalt ou du fer.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel au moins une partie de l'effluent gazeux issu de l'étape f) de synthèse Fischer-Tropsch est recyclée dans l'étape a) de gazéification.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape g) d'hydrotraitement est opérée à une température comprise entre 100 et 350°C, à une pression totale comprise entre 0,5 de 15 MPa, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 100 à 3000 Nl/l/h, et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 10h^{-1} en présence d'un catalyseur supporté comportant au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape h) d'hydroisomérisation/hydrocraquage est opérée à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression totale comprise entre 0,2 de 15 MPa, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 100 à 2000 Nl/l/h, et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 10h^{-1} en présence d'un catalyseur supporté comportant un support acide amorphe et une fonction métallique hydro-deshydrogénante assurée par au moins un métal noble.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape j) de reformage/aromatisation est opérée à une température comprise entre 400°C et 600°C, à une pression totale comprise entre 0,1 MPa et 4 MPa, avec un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures de la charge compris entre 0,1 et 10, en

présence d'un catalyseur supporté comportant une phase métallique active au platine.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'hydrogène issu de l'étape j) de reformage/aromatisation est recyclé dans les étapes g) d'hydrotraitement et/ou h) d'hydroisomérisation/hydrocraquage.

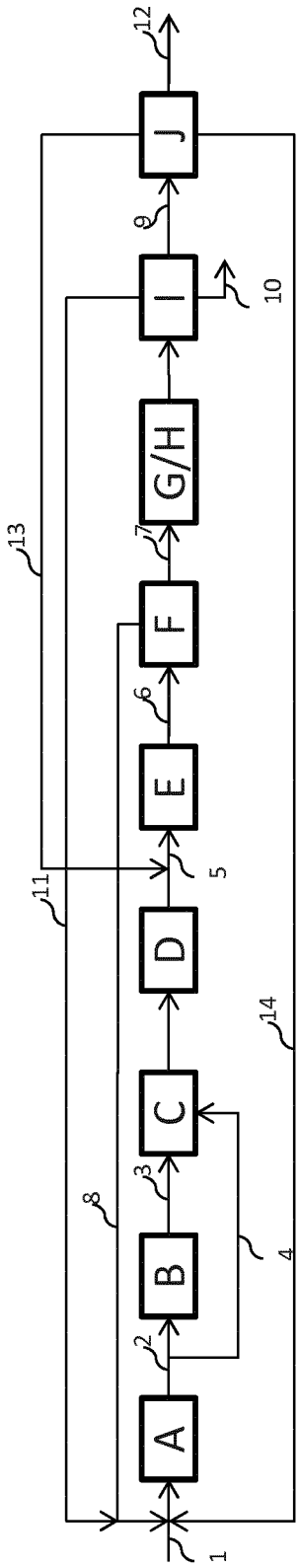


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/078226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G59/02 C10G63/02 C10G63/04 C10G65/02 C10G65/04
C10G65/12 C10G2/00 C10J3/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10G C10J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2013/270153 A1 (HERAUD JEAN-PHILIPPE [FR] ET AL) 17 October 2013 (2013-10-17) claim 1	1-14
Y	FR 2 997 414 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; AXENS [FR]; BIONEXT [FR]; COMMISSARIAT EN) 2 May 2014 (2014-05-02) claim 1	1-14
Y	US 2010/160700 A1 (O'REAR DENNIS J [US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) claim 1	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 December 2016	09/01/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gzil, Piotr

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/078226

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013270153 A1	17-10-2013	FR 2989381 A1	18-10-2013
		US 2013270153 A1	17-10-2013
FR 2997414 A1	02-05-2014	CA 2890282 A1	08-05-2014
		CN 105143415 A	09-12-2015
		EP 2914701 A1	09-09-2015
		FR 2997414 A1	02-05-2014
		US 2015275112 A1	01-10-2015
		WO 2014068253 A1	08-05-2014
US 2010160700 A1	24-06-2010	US 2010160700 A1	24-06-2010
		WO 2010080360 A2	15-07-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2016/078226

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C10G59/02 C10G63/02 C10G63/04 C10G65/02 C10G65/04
C10G65/12 C10G2/00 C10J3/00
ADD.
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C10G C10J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2013/270153 A1 (HERAUD JEAN-PHILIPPE [FR] ET AL) 17 octobre 2013 (2013-10-17) revendication 1	1-14
Y	FR 2 997 414 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; AXENS [FR]; BIONEXT [FR]; COMMISSARIAT EN) 2 mai 2014 (2014-05-02) revendication 1	1-14
Y	US 2010/160700 A1 (O'REAR DENNIS J [US] ET AL) 24 juin 2010 (2010-06-24) revendication 1	1-14

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
22 décembre 2016	09/01/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gzil, Piotr

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2016/078226

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013270153 A1	17-10-2013	FR 2989381 A1	18-10-2013
		US 2013270153 A1	17-10-2013
FR 2997414 A1	02-05-2014	CA 2890282 A1	08-05-2014
		CN 105143415 A	09-12-2015
		EP 2914701 A1	09-09-2015
		FR 2997414 A1	02-05-2014
		US 2015275112 A1	01-10-2015
		WO 2014068253 A1	08-05-2014
US 2010160700 A1	24-06-2010	US 2010160700 A1	24-06-2010
		WO 2010080360 A2	15-07-2010