

(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
3 septembre 2009 (03.09.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/106704 A2

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 65/12 (2006.01) *B01J 29/70* (2006.01)
C10G 45/64 (2006.01) *C10G 65/14* (2006.01)
C10G 47/18 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01) *B01J 29/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2008/001744

(22) Date de dépôt international :

16 décembre 2008 (16.12.2008)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0800059 4 janvier 2008 (04.01.2008) FR

(71) **Déposants** (pour tous les États désignés sauf US) : **IFP** [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR). **ENI S.P.A.** [IT/IT]; Piazzale Enrico Mattei, 1, I-00144 Roma (IT).

(72) **Inventeurs; et**

(75) **Inventeurs/Déposants** (pour US seulement) : **BOUCHY, Christophe** [FR/FR]; 12, rue Victor Lagrange, F-69007 Lyon (FR). **GUILLON, Emmanuelle** [FR/FR]; 616, chemin des Corcelles, F-69390 Vernaison (FR). **MARTENS, Johan** [BE/BE]; Boreidestr 25, B-3040 Huldenberg (BE).

(74) **Mandataire** : **ELMALEH, Alfred**; Directeur Propriété Industrielle, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) **Title** : METHOD OF PRODUCING MIDDLE DISTILLATES BY SEQUENCED HYDROISOMERATION AND HYDROCRACKING OF EFFLUENT PRODUCED BY THE FISCHER-TROPSCH PROCESS

(54) **Titre** : PROCEDE DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS PAR HYDROISOMERISATION ET HYDROCRAQUAGE SEQUENCES D'UN EFFLUENT PRODUIT PAR LE PROCEDE FISCHER-TROPSCH

(57) **Abstract** : The invention describes a method of producing middle distillates from a paraffinic feedstock produced by Fischer-Tropsch synthesis, comprising: separation of a heavy fraction having an initial boiling point between 120 and 200°C; hydroisomerization of at least part of said heavy fraction in the presence of a first hydroisomerization catalyst comprising at least one metal of group VIII and/or at least one metal of group VIB and at least one molecular sieve; hydrocracking of at least part of the hydroisomerized effluent in the presence of a second hydrocracking catalyst comprising at least one metal of group VIII and/or at least one metal of group VIB and a silica-alumina support or a zeolite Y-based support; and distillation of the final effluent in order to obtain middle distillates.

(57) **Abstrégé** : L'invention décrit un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, comprenant une séparation d'une fraction lourde à point d'ébullition initial compris entre 120 et 200°C, une hydroisomérisation d'une partie au moins de ladite fraction lourde en présence d'un premier catalyseur d'hydroisomérisation comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et au moins un tamis moléculaire, un hydrocraquage d'une partie au moins de l'effluent hydroisomérisé en présence d'un deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et un support silice alumine ou à base de zéolithe Y, et une distillation de l'effluent final pour obtenir des distillats moyens.



WO 2009/106704 A2

PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS PAR HYDROISOMERISATION ET HYDROCRAQUAGE SEQUENCES D'UN EFFLUENT PRODUIT PAR LE PROCÉDÉ FISCHER-TROPSCH

La présente invention concerne un procédé de production de distillats moyens par hydroisomérisation et hydrocraquage séquencés de charges issues du procédé Fischer-Tropsch permettant d'obtenir des distillats moyens (gazole, kérosène).

Dans le procédé Fischer-Tropsch, le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) est transformé catalytiquement en produits oxygénés et en hydrocarbures essentiellement linéaires sous forme gazeuse, liquide ou solide. Ces produits sont généralement exempts d'impuretés hétéroatomiques telles que, par exemple, le soufre, l'azote ou des métaux. Ils ne contiennent également pratiquement peu ou pas d'aromatiques, de naphènes et plus généralement de cycles en particulier dans le cas de catalyseurs au cobalt. Par contre, ils peuvent présenter une teneur non négligeable en produits oxygénés qui, exprimée en poids d'oxygène, est généralement inférieure à 5% poids environ et également une teneur en insaturés (produits oléfiniques en général) généralement inférieure à 10% en poids. Les hydrocarbures produits (essentiellement paraffiniques dans le cas de catalyseurs au cobalt) présentent des longueurs de chaîne carbonée très variables, typiquement de 1 à 100 atomes de carbone voire plus. Cependant, ces produits, principalement constitués de normales paraffines, ne peuvent être utilisés tels quels, notamment à cause de leurs propriétés de tenue à froid peu compatibles avec les utilisations habituelles des coupes pétrolières. Par exemple, le point d'écoulement d'un hydrocarbure linéaire contenant 20 atomes de carbone par molécule et dont le température d'ébullition égale à 340°C environ c'est à dire souvent comprise dans la coupe distillat moyen, est de +37°C environ ce qui rend son utilisation impossible, la spécification étant de -15°C pour le gazole. Par ailleurs la fraction de la charge hydrocarbonée possédant un point d'ébullition supérieur à 370°C (c'est-à-dire les paraffines à plus de 22 atomes de carbone, la température d'ébullition du n-Docosane étant de 370°C) nécessite également un traitement catalytique afin de pouvoir être valorisée en carburant. Plus particulièrement il s'avère particulièrement intéressant de transformer la fraction lourde de la charge hydrocarbonée en distillats moyens (kérosène et gazole) dont les points de coupe initiaux et finaux sont respectivement généralement de 150°C et de 370°C.

Il est alors particulièrement souhaitable de pouvoir minimiser la production de coupes plus légères telles que par exemple la coupe naphta. Ainsi, la valorisation optimale d'une charge hydrocarbonée issue du procédé Fischer Tropsch en distillats moyens peut nécessiter d'une part l'amélioration des propriétés de tenue à froid de la fraction distillat moyen déjà présente dans la charge et d'autre part la transformation de la fraction la plus lourde de la charge en distillats moyens présentant également des propriétés de tenue à froid acceptables.

Cette opération peut être effectuée par la mise en oeuvre d'un procédé catalytique mettant en oeuvre des catalyseurs d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage spécifiques.

État de la technique

5 La demande de brevet WO 2006/053894 décrit un procédé permettant d'optimiser le rendement en gazole produit à partir d'une charge issue d'une synthèse Fischer-Tropsch. Ladite charge est préalablement fractionnée en deux effluents, chaque effluent étant ensuite soumis parallèlement à une étape d'hydroconversion/hydroisomérisation dans des conditions telles que les niveaux de conversion obtenus soient différents. Le brevet est
10 exemplifié par l'hydroconversion/hydroisomérisation de deux fractions identiques issues d'une même charge à des niveaux de conversion respectifs par passe de 41 et 60% soit une conversion moyenne globale de la charge de 50,5% par passe. Le rendement en gazole issu des deux effluents par distillation est de 38%, avec un indice de cétane de 80,6. L'exemple comparatif montre que lorsque la charge subit une étape d'hydroconversion/hydrocraquage
15 avec une conversion par passe de 53%, le rendement global en gazole est de 39% avec un indice de cétane de 78,5.

La demande de brevet US2005/0103683 décrit un procédé d'hydroconversion pour le traitement de charges issues de la synthèse de Fischer-Tropsch; le procédé inclut au moins
20 deux étapes, une étape d'hydrocraquage sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VI sur un support et une étape d'hydrotraitement sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VI sur un support amorphe. Aucune étape spécifique d'hydroisomérisation n'est mentionnée.

25 De nombreux brevets ou demandes de brevet ont décrits l'enchaînement consistant à réaliser un hydrocraquage dans une première étape et une hydroisomérisation ou un déparaffinage dans une seconde étape.

La demande de brevet US 2004/0159582 décrit un procédé pour la production d'un gazole de première qualité à partir d'une charge issue d'une synthèse de Fischer-Tropsch. Ce
30 procédé consiste à :

- hydrotraiter/hydrocraquer la charge sur un premier catalyseur d'hydrotraitement/hydrocraquage afin d'hydrogéner les composés oléfiniques et d'oxygéner les composés oxygénés présents, ledit catalyseur
35 d'hydrotraitement/hydrocraquage pouvant contenir au moins un métal noble du groupe VIII sur un support silice ou alumine ou au moins un métal du groupe VIII et

du groupe VIB sur un support alumine ou silice. Le support peut également être amorphe à base de silice alumine, zéolithique ou non zéolithique à base de tamis moléculaire ;

- 5 - séparer l'effluent ainsi produit en une fraction lourde et une fraction légère, le point de coupe final étant compris dans l'intervalle de distillation du gazole et la fraction lourde ayant un intervalle de distillation plus élevé que la fraction légère;
- hydroisomériser la fraction lourde sur un catalyseur d'hydroisomérisation afin d'en améliorer les propriétés de tenue à froid, ledit catalyseur d'hydroisomérisation pouvant contenir une phase active métallique à base de métaux nobles ou non
10 nobles et un composant acide à base de silicoaluminophosphate de type SAPO ou une zéolithe à pore intermédiaire de type ZSM 22, ZSM 23, SSZ 32, ZSM 35 ou ZSM 48;
- mélanger la fraction lourde ainsi isomérisée avec au moins une partie de la fraction légère;
- 15 - récupérer à partir de ce mélange un gazole répondant à au moins une des spécifications demandées pour ce type de carburant.

Par ailleurs, la fraction la plus lourde du mélange est valorisée en différentes bases huiles après une étape de distillation sous vide.

20 Les demandes de brevet US2004/0256286 et US2004/0256287 enseignent la mise en oeuvre d'un procédé permettant la production de distillats moyens et de base huile à partir de cires. La charge à traiter est mise au contact d'un catalyseur d'hydrocraquage dans des conditions opératoires appropriées afin de produire un effluent d'hydrocraquage, ledit catalyseur d'hydrocraquage contenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans
25 le groupe VI, VII ou VIII et au moins une matrice silice alumine, zéolithique à large pore ou non zéolithique à base de tamis moléculaire. L'effluent hydrocraqué est ensuite hydroisomérisé sur un catalyseur contenant un tamis moléculaire de tailles de pores intermédiaires de type alumino -phosphate tels que SAPO 11, SAPO 31, et SAPO 41. Des zéolithes telles que la ZSM 22, ZSM 23, ZSM 35, ZSM 48, ZSM 57, SSZ 32, offerite et
30 ferrierite peuvent également être utilisées. L'effluent hydroisomérisé est ensuite fractionné en une fraction distillats moyens et une fraction lourde. On extrait ensuite de la fraction lourde une base huile présentant des propriétés physicochimiques définies. L'étape d'hydrocraquage précède systématiquement l'étape d'hydroisomérisation.

35 Le brevet US6204426 enseigne la production d'un gazole par traitement catalytique d'une charge contenant au moins 40% de normales paraffines présentant au moins dix atomes de

carbone et au moins 20% de normales paraffines présentant au moins vingt six atomes de carbone sur un catalyseur d'isomérisation/hydrocraquage comprenant au moins un métal du groupe VIII déposé sur un tamis moléculaire monodimensionnel de taille de pores intermédiaire choisis parmi les SAPO 11, SAPO 31, SAPO 41, ZSM 22, ZSM 23, ZSM 35 pris seuls ou en mélange, le catalyseur préféré utilisé étant de type Pt/SAPO11. L'effluent obtenu présente un rapport iso paraffines sur normales paraffines d'au moins cinq pour un et présente une teneur diminuée en paraffines présentant au moins vingt six atomes de carbone. et les rendements en gazole, de points de coupe initiaux et finaux respectivement typiquement de 160 à 336 degrés Celsius, sont de 13 à 20%. Il est précisé qu'un tamis moléculaire et un catalyseur d'hydrocraquage peuvent être mis en oeuvre dans des réacteurs séparés mais dans ce cas, le catalyseur d'hydrocraquage précède systématiquement le tamis moléculaire.

La demande de brevet US2002/0146358 décrit un procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée, préférentiellement issue de la synthèse de Fischer-Tropsch au travers d'un seul réacteur catalytique comprenant un ou plusieurs lits catalytiques d'un catalyseur permettant d'effectuer un hydrocraquage relativement sévère d'une charge hydrocarbonée, et un ou plusieurs lits d'un second catalyseur positionné dans le même réacteur de manière à pouvoir recevoir et traiter de manière plus douce par un hydrotraitement ou une hydroisomérisation non convertissante les effluents du premier catalyseur. Le catalyseur d'hydrocraquage comprend au moins un métal du groupe VIII et/ou VI et un support amorphe, zéolithique (Y) ou à base de tamis moléculaire (SAPO 11, SAPO 31, SAPO 37, , SAPO 41, ZSM 5, ZSM 11, ZSM 48, SSZ 32 pris seuls ou en mélange. Le catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal noble du groupe VIII et un support choisi parmi les silices alumines amorphes, la ZSM 12, ZSM 21, ZSM 22, ZSM 23, ZSM 35, ZSM 38, ZSM 48, ZSM 57, SSZ 32, ferrierite SAPO 11, SAPO 31, SAPO 41, MAPO 11, MAPO 31, la zéolithe Y, la zéolithe L, et la zéolithe Bêta.

La demande de brevet EP 1 406 990 décrit un procédé de production de distillats moyens à partir d'un effluent produit par une unité Fischer-Tropsch, comprenant un éventuel fractionnement pour obtenir au moins une fraction lourde à point d'ébullition initial compris entre 120-200°C, ladite fraction lourde ou ledit effluent étant éventuellement hydrotraité, puis mis au contact d'un premier catalyseur amorphe d'hydrocraquage / hydroisomérisation qui contient au moins un métal noble du groupe VIII, l'effluent obtenu est distillé puis, la fraction résiduelle bouillant au-dessus des distillats moyens et/ou une partie des distillats moyens est

mise en contact d'un second catalyseur amorphe d'hydrocraquage / hydroisomérisation contenant au moins un métal noble du groupe VIII.

Le brevet EP 1 406 989 décrit un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, comprenant les étapes successives suivantes :

- a) séparation d'au moins une fraction légère de la charge de façon à obtenir une seule fraction dite lourde à point d'ébullition initial compris entre 120-200°C,
- b) éventuel hydrotraitement de ladite fraction lourde, éventuellement suivi d'une étape c) de séparation d'au moins une partie de l'eau,
- c) passage d'une partie au moins de ladite fraction éventuellement hydrotraitée sur un catalyseur amorphe d'hydroisomérisation/hydrocraquage, la conversion sur ce catalyseur des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieures à 370°C est supérieure à 80% pds,
- d) distillation de la fraction hydrocraquée/hydroisomérisée pour obtenir des distillats moyens, et recyclage dans l'étape d) de la fraction résiduelle bouillant au-dessus desdits distillats moyens.

La présente invention propose un nouveau procédé pour la production de distillats moyens de préférence sans production d'huiles. Ce procédé permet :

- d'améliorer fortement les propriétés à froid des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch et ayant des points d'ébullition correspondants à ceux des fractions gazole et kérosène, (encore appelées distillats moyens) et notamment d'améliorer le point de congélation des kérosènes.
- d'augmenter le rendement en distillats moyens disponibles et de diminuer le rendement en fractions plus légères produites par hydrocraquage des composés paraffiniques les plus lourds, telles que par exemple la coupe naphta, présentes dans l'effluent de sortie de l'unité Fischer-Tropsch, lesdits composés ayant des points d'ébullition supérieurs à ceux des coupes kérosène et gazole, par exemple la fraction 370°C⁺.

Objet de l'invention

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, comprenant les étapes successives suivantes :

- a) séparation d'au moins une fraction légère de la charge de façon à obtenir une seule fraction dite lourde à point d'ébullition initial compris entre 120 et 200°C,
- b) hydroisomérisation d'une partie au moins de ladite fraction lourde en présence d'un premier catalyseur d'hydroisomérisation comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et au moins un tamis moléculaire, la conversion sur ledit catalyseur sélectif d'hydroisomérisation des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C étant inférieure à 20%,
- c) hydrocraquage d'une partie au moins de l'effluent hydroisomérisé en présence d'un deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et un support silice alumine ou à base de zéolithe Y, la conversion sur ledit catalyseur d'hydrocraquage des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à point d'ébullition inférieurs à 370°C étant supérieure ou égale à 40% en poids,
- d) distillation de l'effluent final pour obtenir des distillats moyens.

D'une façon plus détaillée, les étapes sont les suivantes :

Conformément au procédé selon l'invention, l'effluent paraffinique issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch subit une étape a) de séparation dans laquelle ledit effluent est fractionné (par exemple distillé) en au moins deux fractions. Il est séparé de la charge une (ou plusieurs) fraction légère pour obtenir une fraction lourde ayant un point d'ébullition initial égal à une température comprise entre 120 et 200°C, et de préférence entre 130 et 180°C et par exemple environ 150°C, la fraction légère bouillant en dessous de la fraction lourde. La fraction lourde présente généralement des teneurs en paraffines d'au moins 50% poids.

Éventuellement, au moins une partie et de préférence la totalité de ladite fraction lourde issue de l'étape a) de séparation subit une étape d'hydrotraitement dans laquelle elle est mise en contact, dans une zone d'hydrotraitement, en présence d'hydrogène, avec un catalyseur d'hydrotraitement. Les conditions opératoires sont choisies de manière à pouvoir hydrogéner au moins une partie des composés oléfiniques potentiellement présents dans la charge et éventuellement décomposer une partie des composés oxygénés potentiellement présents dans la charge en eau et/ou monoxyde de carbone et/ou dioxyde de carbone et éventuellement décomposer une partie des composés sulfurés et/ou azotés potentiellement présents dans la charge en sulfure d'hydrogène et/ou ammoniac.

Éventuellement, les produits de décomposition tels que l'eau et/ou le monoxyde de carbone et/ou le dioxyde de carbone et/ou le sulfure d'hydrogène et/ou le l'ammoniac formés durant l'étape optionnelle d'hydrotraitement sont éliminés au moins en partie et de préférence en totalité de ladite fraction lourde.

5

Conformément au procédé selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de ladite fraction lourde issue de l'étape a) de séparation, ayant éventuellement subi l'étape d'hydrotraitement et/ou l'étape de séparation d'au moins une partie des éventuels produits de décomposition des impuretés, subit une étape b) d'hydroisomérisation dans laquelle ladite fraction lourde est mise en contact, dans une zone d'hydroisomérisation, en présence d'hydrogène, avec un premier catalyseur d'hydroisomérisation comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et au moins un tamis moléculaire. Les conditions opératoires sont choisies de façon à produire un effluent hydroisomérisé, la conversion des produits 370°C⁺ en 370°C⁻ étant inférieure à 20% poids et de manière préférée inférieure à 10% poids.

10
15

Éventuellement, au moins une partie et de préférence la totalité des normales paraffines non hydroisomérisées lors de l'étape b) d'hydroisomérisation est séparée de l'effluent issu de ladite étape b) et est recyclée dans ladite étape d) d'hydroisomérisation.

20

Au moins une partie de l'effluent hydroisomérisé issu de l'étape b) et ayant éventuellement subi l'étape de séparation des normales paraffines non hydroisomérisées, subit une étape c) d'hydrocraquage dans laquelle ledit effluent est mis en contact, dans une zone d'hydrocraquage, en présence d'hydrogène, avec un deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et un support silice alumine ou à base de zéolithe Y. Les conditions opératoires sont choisies de manière à obtenir une conversion de la fraction 370°C⁺ en fraction 370°C⁻ d'au moins 40% en poids et de préférence d'au moins 60% en poids.

25

Éventuellement, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent hydrocraqué issu de l'étape c) d'hydrocraquage subit une étape d'hydroisomérisation additionnelle, dans une zone d'hydroisomérisation additionnelle, dans lequel ledit effluent hydrocraqué est mis en contact avec un catalyseur d'hydroisomérisation additionnel, la conversion sur ce catalyseur de produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C étant inférieure à 20% en poids et de préférence inférieure à 10% poids.

30
35

Conformément au procédé selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent hydrocraqué issu de l'étape c) d'hydrocraquage, ayant éventuellement subi l'étape d'hydroisomérisation additionnelle, est soumis à une étape de séparation d) dans un train de distillation de manière à séparer les produits légers inévitablement formés lors de l'étape d'hydrocraquage c) ou de l'étape éventuelle d'hydroisomérisation additionnelle, tels que par exemple les gaz (C₁-C₄) et une coupe essence, également de manière à distiller au moins une coupe gazole et au moins une coupe kérosène, et également à distiller une fraction dont les composés ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des distillats moyens (kérosène + gazole). Cette fraction, dite fraction résiduelle, présente généralement un point d'ébullition initial d'au moins 350°C, de préférence supérieure à 370°C. Ladite fraction résiduelle non hydrocraquée est avantageusement recyclée dans l'étape d'hydrocraquage c).

De façon inattendue, l'utilisation du procédé selon l'invention a révélé de nombreux avantages. En particulier, il a été trouvé qu'il est intéressant de ne pas traiter la fraction hydrocarbonée légère de l'effluent Fischer Tropsch issue de l'étape a) de séparation, ladite fraction légère comprenant en termes de points d'ébullition une coupe essence, c'est à dire la fraction C₅ bouillant à au plus 200°C et le plus souvent à environ 150°C. Le fait de ne pas traiter ladite fraction légère permet de minimiser les volumes des catalyseurs d'hydrotraitement, d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage à utiliser et ainsi de réduire la taille des réacteurs et donc des investissements.

De plus, le procédé selon l'invention permet, en plus d'améliorer fortement les propriétés à froid des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch et notamment le point de congélation des kérosènes, la production optimisée de distillats moyens (kérosène, gazole) contenant une quantité réduite en fractions plus légères telles que l'essence. Il apparaît ainsi que l'étape d'hydroisomérisation préalable à l'étape d'hydrocraquage permet d'améliorer non seulement la réactivité de la charge avant l'hydrocraquage mais également le rendement en distillats moyens produits pour une conversion donnée en 370°C⁺. Ceci permet donc de diminuer la production de coupes légères non désirées.

Description détaillée de l'invention

La description sera faite en se référant à la figure 1 sans que la figure 1 ne limite l'interprétation.

Etape (a)

L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch comporte majoritairement des paraffines mais contient aussi des oléfines et des composés oxygénés tels que des alcools.

5 Il contient aussi de l'eau, du CO₂, du CO et de l'hydrogène non réagi ainsi que des composés hydrocarbures légers C₁ à C₄ sous forme de gaz. Celui-ci peut également contenir quelques traces de composés azotés et/ou soufrés.

10 Conformément à l'étape a) du procédé selon l'invention, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch arrivant par la conduite (1) est fractionné (par exemple par distillation) dans un moyen de séparation (2) en au moins deux fractions : au moins une fraction légère et une fraction lourde à 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
15 légère sort du moyen de séparation (2) par la conduite (3) et la fraction lourde par la conduite (4).

Ce fractionnement est avantageusement réalisé par des méthodes bien connues de l'homme du métier telles que le flash, la distillation etc... A titre d'exemple non limitatif,
20 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.

La fraction légère n'est pas traitée selon le procédé de l'invention mais peut par exemple
25 constituer une bonne charge pour la pétrochimie et plus particulièrement pour une unité (5) de vapocraquage. La fraction lourde précédemment décrite est traitée selon le procédé de l'invention.

Éventuellement, au moins une partie et de préférence la totalité de ladite fraction lourde issue
30 de l'étape a) de séparation subit une étape d'hydrotraitement, dans une zone catalytique (7), dans laquelle elle est mise en contact, en présence d'hydrogène (conduite 6), avec un catalyseur d'hydrotraitement qui a pour objectif de réduire la teneur en composés oléfiniques et insaturés, de décomposer éventuellement les composés oxygénés (principalement des alcools) présents dans ladite fraction lourde, ainsi que de décomposer d'éventuelles traces
35 de composés soufrés et azotés. Cette étape d'hydrotraitement est avantageusement non convertissante, c'est à dire que la conversion sur ce catalyseur de la fraction 370°C⁺ en

fraction 370°C est de préférence inférieure à 20% en poids, de manière préférée inférieure à 10% en poids et de manière très préférée inférieure à 5% en poids.

5 Les catalyseurs utilisés dans cette étape optionnelle d'hydrotraitement sont avantageusement des catalyseurs d'hydrotraitement non craquants ou peu craquants comportant au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VI de la classification périodique des éléments. De préférence le catalyseur comprend au moins un métal du groupe de métaux formé par le nickel, le molybdène, le tungstène, le cobalt, le ruthénium, l'indium, le palladium et le platine et comportant au moins un support.

10

Le support du catalyseur utilisé dans l'étape d'hydrotraitement optionnelle du procédé selon l'invention est avantageusement choisi dans le groupe formé par les alumines, les oxydes de Bore, la magnésie, la zircone, les oxydes de titane et les argiles ou une combinaison de ces oxydes, de préférence ledit support est une alumine. Lesdits catalyseurs peuvent
15 avantageusement être préparés par toutes les méthodes connues de l'homme de l'art ou bien peuvent être acquis auprès de sociétés spécialisées dans la fabrication et la vente de catalyseurs.

Dans le cas de l'emploi de métaux non nobles du groupe VIII, on utilise avantageusement
20 une combinaison d'au moins un métal du groupe VI, de préférence le molybdène ou le tungstène et d'au moins un métal du groupe VIII, de préférence le cobalt et le nickel de la classification périodique des éléments. La concentration en métal du groupe VIII non noble, lorsque celui-ci est utilisé, est avantageusement de 0,01 à 15% en poids d'équivalent par rapport au catalyseur fini et celle du métal du groupe VI est avantageusement de 5% à 40%
25 en poids d'équivalent oxyde par rapport au catalyseur fini. Lorsqu'une combinaison de métaux du groupe VI et du groupe VIII est utilisée, le catalyseur est alors préférentiellement utilisé sous une forme sulfurée.

Avantageusement, au moins un élément choisi parmi le phosphore, le bore ou le silicium
30 est déposé sur le support. De préférence, ledit catalyseur d'hydrotraitement contient du phosphore : en effet, ce composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

35 Dans un catalyseur préféré utilisé dans l'étape optionnelle d'hydrotraitement du procédé selon l'invention, la concentration totale en métaux des groupes VI et VIII, exprimée en

oxydes de métaux par rapport au catalyseur fini, est avantageusement comprise entre 5 et 40% en poids et de préférence entre 7 et 30% en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde de métal (ou de métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est avantageusement compris entre 1,25 et 20 et de préférence entre 2 et 10. Dans le cas ou
5 ledit catalyseur contient du phosphore, la concentration en oxyde de phosphore P_2O_5 est avantageusement inférieure à 15% en poids et de préférence inférieure à 10% en poids par rapport au catalyseur fini.

Ledit catalyseur utilisé dans l'étape optionnelle d'hydrotraitement du procédé selon
10 l'invention peut avantageusement contenir du bore et du phosphore en tant qu'éléments promoteurs déposés sur le support, comme par exemple le catalyseur selon le brevet EP 297 949. Dans ce cas, la somme des quantités de bore et de phosphore, exprimées respectivement en poids de trioxyde de bore et pentoxyde de phosphore, par rapport au poids de support, est avantageusement comprise entre 5 et 15%, le rapport atomique bore
15 sur phosphore est avantageusement compris entre 1:1 à 2:1 et au moins 40% du volume poreux total du catalyseur fini est contenu dans des pores de diamètre moyen supérieur à 13 nanomètres. De façon préférée, la quantité de métal du groupe VI tel que le molybdène ou le tungstène, est telle que le rapport atomique phosphore sur métal du groupe VIB est avantageusement compris entre 0,5:1 à 1,5:1; les quantités de métal du groupe VIB et de
20 métal du groupe VIII, tel que le nickel ou le cobalt, sont telles que le rapport atomique métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB est avantageusement compris entre 0,3:1 à 0,7:1. La quantité de métal du groupe VIB exprimées en poids de métal par rapport au poids de catalyseur fini est avantageusement comprise entre 2 à 30% et la quantité de métal du groupe VIII exprimée en poids de métal par rapport au poids de catalyseur fini est
25 avantageusement comprise entre 0,01 à 15%.

Un autre catalyseur particulièrement avantageux, utilisé dans l'étape optionnelle d'hydrotraitement du procédé selon l'invention, contient avantageusement du silicium en tant que promoteur déposé sur le support. Un autre catalyseur intéressant contient
30 avantageusement les combinaisons BSi ou PSi.

Les catalyseurs sulfurés Ni sur alumine, NiMo sur alumine, NiMo sur alumine dopée avec du bore et du phosphore et NiMo sur silice-alumine peuvent également être avantageusement utilisés dans l'étape optionnelle d'hydrotraitement du procédé selon l'invention. Le support
35 alumine utilisé est de préférence de l'alumine ϵ ou γ .

Dans le cas de l'emploi de métaux nobles du groupe VIII choisis de préférence parmi le platine et le palladium, la teneur en métal est avantageusement comprise entre 0,05 et 3% poids par rapport au catalyseur fini et de préférence entre 0,1 et 2% poids du catalyseur fini. Le métal noble est de préférence utilisé sous sa forme réduite et non sulfurée. Il est également possible d'employer un catalyseur à base de nickel réduit et non sulfuré. Dans ce cas la teneur en métal sous sa forme oxyde est avantageusement comprise entre 0,5 et 25% en poids par rapport au catalyseur fini. De manière préférée, le catalyseur contient également un métal du groupe IB tel que le cuivre, dans des proportions telles que le rapport massique du métal du groupe IB et du nickel sur le catalyseur soit compris entre 1 et 1:30.

10

Dans le réacteur d'hydrotraitement (7), la charge est avantageusement mise en contact en présence d'hydrogène et dudit catalyseur d'hydrotraitement à des températures et des pressions opératoires permettant de réaliser l'hydrogénation des oléfines présentes dans la charge. De manière préférée, le catalyseur et les conditions opératoires choisies permettront également d'effectuer l'hydrodeoxygénation c'est à dire la décomposition des composés oxygénés (principalement des alcools) et/ou l'hydrodésulfuration ou l'hydrodéazotation des traces éventuelles de composés soufrés et/ou azotés présents dans la charge.

15

De préférence, l'étape optionnelle d'hydrotraitement du procédé selon l'invention opère à une température réactionnelle comprise entre 100 et 400°C, de préférence entre 150 et 350°C, de façon très préférée entre 150 et 300°C, à une pression avantageusement comprise entre 5 et 150 bar, de préférence entre 10 et 100 bar et de manière très préférée entre 10 et 90 bar, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures est avantageusement compris entre 50 à 3000 normaux litres par litre, de préférence entre 100 et 2000 normaux litres par litre et de manière très préférée entre 150 et 1500 normaux litres par litre, et à un débit de charge tel que la vitesse volumique horaire est avantageusement comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 5 h⁻¹ et de manière très préférée entre 0,2 et 3 h⁻¹.

25

Dans ces conditions, la teneur en molécules insaturées et oxygénées est avantageusement réduite à moins de 0,5% en poids et de préférence à moins de 0,1% en poids. L'étape d'hydrotraitement est avantageusement 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 inférieure à 20% en poids, de préférence inférieure à 10% en poids et de façon très préférée inférieure à 5% en poids.

35

Éventuellement, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent issu de l'étape optionnelle d'hydrotraitement, et sortant du réacteur d'hydrotraitement (7) par la conduite (8), subit une étape optionnelle de séparation dans une zone (9) de séparation dans laquelle les produits de décomposition tels que l'eau et/ou le monoxyde de carbone et/ou le dioxyde de carbone et/ou le sulfure d'hydrogène et/ou le l'ammoniac formés durant l'étape optionnelle d'hydrotraitement sont avantageusement éliminés au moins en partie et de préférence en totalité.

Ladite étape optionnelle de séparation peut avantageusement être réalisée par des méthodes bien connues de l'homme du métier. A titre d'exemple non limitatif, l'effluent peut avantageusement être soumis à un flash pour éliminer le monoxyde de carbone et/ou le dioxyde de carbone et/ou le sulfure d'hydrogène et/ou l'ammoniac ainsi qu'à une décantation pour éliminer l'eau. L'hydrogène éliminé lors de ladite étape de séparation peut avantageusement être purifié et être ensuite avantageusement recyclé dans l'étape optionnelle d'hydrotraitement (conduite 10).

Une éventualité du procédé selon l'invention consiste avantageusement à envoyer la totalité de l'effluent issu de l'étape optionnelle d'hydrotraitement dans ladite étape b) d'hydroisomérisation, sans étape de séparation préalable.

20

Étape (b)

Conformément au procédé selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de ladite fraction lourde issue de l'étape (a) de séparation, ayant éventuellement subie l'étape d'hydrotraitement et l'étape de séparation d'au moins une partie des éventuels produits de décomposition des impuretés, subit une étape b) d'hydroisomérisation dans laquelle ladite fraction lourde est mise en contact, dans une zone d'hydroisomérisation (13), en présence d'hydrogène (12) avec un premier catalyseur d'hydroisomérisation comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et au moins un tamis moléculaire. Les conditions opératoires sont choisies de façon à produire un effluent hydroisomérisé, la conversion des produits 370°C^{+} en 370°C^{-} étant inférieure à 20% poids, de manière préférée inférieure à 10% poids et de manière très préférée inférieure à 5% en poids.

30

Catalyseurs d'hydroisomérisation

Les catalyseurs d'hydroisomérisation utilisés dans l'étape b) du procédé selon l'invention sont avantageusement de type bifonctionnels, c'est-à-dire qu'ils possèdent une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante.

5

Conformément à l'étape b) du procédé selon l'invention, le premier catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB en tant que fonction hydrodéshydrogénante et au moins un tamis moléculaire en tant que fonction hydroisomérisante.

10

Selon l'invention, le premier catalyseur d'hydroisomérisation comprend soit au moins un métal noble du groupe VIII de préférence choisi parmi le platine ou le palladium, actifs sous leur forme réduite, soit au moins un métal du groupe VI, de préférence choisi parmi le molybdène ou le tungstène, en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt, utilisés de préférence sous leur forme sulfurée.

15

Dans le cas où le premier catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur en métal noble du premier catalyseur d'hydroisomérisation utilisé dans l'étape b) du procédé selon l'invention, est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 0,1 et 4% en poids et de manière très préférée entre 0,2 et 2% en poids.

20

Dans le cas où le premier catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal du groupe VI en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, la teneur en métal du groupe VI du catalyseur d'hydroisomérisation utilisé dans l'étape b) du procédé selon l'invention, est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40 % en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 10 et 35 % en poids et de manière très préférée entre 15 et 30 % en poids et la teneur en métal du groupe VIII dudit catalyseur est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 10 % en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 1 et 8 % en poids et de manière très préférée entre 1,5 et 6% en poids.

30

La fonction hydro/déshydrogénante métallique peut avantageusement être introduite sur ledit catalyseur par toute méthode connue de l'homme du métier, comme par exemple le comalaxage, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par échange.

35

Conformément à l'étape b) d'hydroisomérisation du procédé selon l'invention, le premier catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un tamis moléculaire, de préférence au moins un tamis moléculaire zéolithique et de manière plus préférée, au moins un tamis
5 moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel en tant que fonction hydroisomérisante.

Les tamis moléculaires zéolithiques sont définies dans la classification "Atlas of Zeolite Structure Types", W. M Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th revised edition, 2001, Elsevier auquel se réfère également la présente demande. Les zéolithes y sont classées
10 selon la taille de leurs ouvertures de pores ou canaux.

Les tamis moléculaires zéolithiques 10 MR monodimensionnel présentent des pores ou canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (ouverture à 10MR). Les canaux du tamis moléculaire zéolithique ayant une ouverture à 10 MR sont
15 avantageusement des canaux monodimensionnels non interconnectés qui débouchent directement sur l'extérieur de ladite zéolithe. Les tamis moléculaires zéolithiques 10 MR monodimensionnels présents dans ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprennent
avantageusement du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium, le phosphore et le bore, de préférence l'aluminium. Les rapports Si/Al des zéolithes décrites ci-dessus sont avantageusement ceux obtenus à la
20 synthèse ou bien obtenus après des traitements de désalumination post-synthèse bien connus de l'homme de l'art, tels que et à titre non exhaustif les traitements hydrothermiques suivis ou non d'attaques acides ou bien encore les attaques acides directes par des solutions d'acides minéraux ou organiques. Elles sont, de préférence, pratiquement
totalement, sous forme acide, c'est-à-dire que le rapport atomique entre le cation de compensation monovalent (par exemple le sodium) et l'élément T inséré dans le réseau cristallin du solide est avantageusement inférieur à 0,1, de préférence inférieur à 0,05 et de
25 manière très préférée inférieur à 0,01. Ainsi, les zéolithes entrant dans la composition dudit catalyseur sélectif d'hydroisomérisation sont avantageusement calcinées et échangées par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir
30 la forme ammonium des zéolithes qui une fois calcinée conduisent à la forme acide desdites zéolithes.

Ledit tamis moléculaire zéolithique 10MR monodimensionnel dudit premier catalyseur d'hydroisomérisation est avantageusement choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques
35 de type structural TON (choisis parmi la ZSM-22 et la NU-10, pris seul ou en mélange), FER (choisis parmi la ZSM-35 et la ferrierite, pris seul ou en mélange), EUO (choisis parmi la EU-

1 et la ZSM-50, pris seul ou en mélange), la SAPO-11 ou les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48, ZBM-30, EU-2 et EU-11, pris seul ou en mélange. De préférence, ledit tamis moléculaire zéolithique 10MR monodimensionnel est choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48, ZBM-30, NU-10 et ZSM-22, pris seul ou en mélange. De manière très
5 préférée, ledit tamis moléculaire zéolithique 10MR monodimensionnel est la ZBM-30 synthétisée avec le structurant organique triéthylènetétramine.

La teneur en tamis moléculaire zéolithique 10MR monodimensionnel est avantageusement comprise entre 5 et 95% poids, de préférence entre 10 et 90% poids, de manière plus
10 préférée entre 15 et 85% poids et de manière très préférée entre 20 et 80% poids par rapport au catalyseur fini.

De préférence, ledit premier catalyseur d'hydroisomérisation comprend également un liant constitué d'une matrice minérale poreuse. Ledit liant peut avantageusement être utilisé
15 durant l'étape de mise en forme dudit catalyseur d'hydroisomérisation.

De préférence, la mise en forme est réalisée avec un liant constitué d'une matrice contenant de l'alumine, sous toutes ses formes connues de l'Homme du métier, et de manière très préférée avec une matrice contenant de l'alumine gamma.

20 Les premiers catalyseurs d'hydroisomérisation obtenus sont mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont utilisés en général sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de
25 poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent avantageusement être utilisées.

Avant utilisation dans la réaction, le métal contenu dans ledit catalyseur d'hydroisomérisation doit avantageusement être réduit. Une des méthodes préférées pour
30 conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 1 et 250 bar. Par exemple, une réduction consiste en un palier à 150°C de deux heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de deux heures à 450°C ; durant toute
35 cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 normaux litres hydrogène / litre catalyseur et la pression totale maintenue constante à 1 bar. Toute méthode de réduction ex-situ peut avantageusement être envisagée.

Conformément à l'étape b) du procédé selon l'invention, dans la zone d'hydroisomérisation (13), la charge est mise en contact, en présence d'hydrogène avec ledit premier catalyseur d'hydroisomérisation, à des températures et des pressions opératoires permettant avantagement de réaliser une hydroisomérisation de la charge non convertissante. Cela signifie que l'hydroisomérisation s'effectue avec une conversion de la fraction 370°C⁺ en fraction 370°C⁻ inférieure à 20% en poids, de manière préférée inférieure à 10% en poids et de manière très préférée inférieure à 5% en poids.

Ainsi, l'homme du métier choisit les conditions opératoires de sorte que, de préférence, l'étape b) d'hydroisomérisation du procédé selon l'invention opère à une pression comprise entre 2 et 150 bar, de préférence entre 5 et 100 bar et de manière très préférée, entre 10 et 90 bar, à une vitesse volumique horaire avantagement comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 7 h⁻¹ et de manière très préférée, entre 0,5 et 5 h⁻¹, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures est avantagement compris entre 100 et 2000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 150 et 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et à une température avantagement comprise entre 100 et 550°C, de préférence entre 150°C et 450°C, et de manière très préférée, entre 200 et 450°C.

Éventuellement, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent hydroisomérisé issu de l'étape b) d'hydroisomérisation subit une étape de séparation dans une zone de séparation (15), dans laquelle au moins une partie et de préférence la totalité des normales paraffines non hydroisomérisées lors de ladite étape b) est séparée de l'effluent issu de ladite étape b) et est recyclée dans ladite étape b) d'hydroisomérisation.

L'effluent hydroisomérisé issu de l'étape b) d'hydroisomérisation est envoyé via la conduite (14) dans la zone de séparation (15). Ladite étape optionnelle de séparation des normales paraffines non hydroisomérisées est avantagement réalisée par toutes méthodes bien connues de l'homme du métier visant à diminuer la quantité des normales paraffines d'un effluent hydroisomérisé. De préférence la séparation des normales paraffines s'effectue au moyen de procédés d'adsorption mettant en oeuvre des tamis moléculaires. Les normales paraffines issues de ladite étape de séparation sont avantagement recyclées dans l'étape b) d'hydroisomérisation via la conduite (16).

Étape (c)

Conformément à l'étape c) du procédé selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent hydroisomérisé issu de l'étape b) d'hydroisomérisation et ayant éventuellement subi l'étape de séparation des n-paraffines non hydroisomérisées, subit une étape c) d'hydrocraquage (conduite 17) dans laquelle ledit effluent est mis en contact, dans une deuxième zone d'hydrocraquage (19), en présence d'hydrogène (conduite 18), avec un deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et un support silice alumine ou à base de zéolithe Y. Selon l'invention, les conditions opératoires sont choisies de manière à obtenir une conversion de la fraction 370°C⁺ en fraction 370°C⁻ d'au moins 40% en poids et de préférence d'au moins 60% en poids.

Ainsi, l'homme du métier choisit les conditions opératoires de sorte que, de préférence, l'étape c) d'hydrocraquage du procédé selon l'invention opère à une pression comprise entre 2 et 150 bar, de préférence entre 5 et 100 bar et de manière très préférée, entre 10 à 90 bar, à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 7 h⁻¹ et de manière très préférée, entre 0,5 et 5 h⁻¹, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures est avantageusement compris entre 100 et 2000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence compris entre 150 et 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et à une température comprise entre 100 et 550°C, de préférence comprise entre 150°C et 450°C, et de manière très préférée, entre 200 et 400°C.

Catalyseurs d'hydrocraquage

Tout comme pour les catalyseurs d'hydroisomérisation utilisés dans l'étape b) d'hydroisomérisation, les catalyseurs d'hydrocraquage sont avantageusement de type bifonctionnels, c'est-à-dire qu'ils possèdent une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction craquante.

Conformément à l'étape c) du procédé selon l'invention, le deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprend au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB en tant que fonction hydrodéshydrogénante et un support silice alumine ou à base de zéolithe Y en tant que fonction craquante.

De préférence, le deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprend au moins un métal noble

du groupe VIII choisi parmi le platine et le palladium, pris seul ou en mélange, actifs sous leur forme réduite, ou au moins un métal non noble du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt en combinaison avec au moins un métal du groupe VI choisi parmi le molybdène et le tungstène, pris seul ou en mélange, et utilisés de préférence sous leur forme sulfurée.

5

Dans le cas où le deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprend au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur en métal noble du catalyseur d'hydrocraquage utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention, est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 0,1 et 4% en poids et de manière très préférée entre 0,2 et 2% en poids.

10

Dans le cas où le deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprend au moins un métal du groupe VI en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, la teneur en métal du groupe VI du catalyseur d'hydrocraquage utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention, est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40% en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 10 et 35% en poids et de manière très préférée entre 15 et 30% en poids et la teneur en métal du groupe VIII dudit catalyseur est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 1 % en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 1 et 8% en poids et de manière très préférée entre 1,5 et 6 % en poids.

15

20

La fonction métallique est avantageusement introduite sur le deuxième catalyseur par toute méthode connue de l'homme du métier, comme par exemple le comalaxage, l'imprégnation à sec ou l'imprégnation par échange.

25

De préférence, le support silice alumine ou à base de zéolithe Y est avantageusement constitué de silice-alumine pure seule ou de zéolithe Y seule.

Éventuellement, un liant peut avantageusement également être utilisé durant l'étape de mise en forme du support. On utilise de préférence un liant lorsque le support est à base de zéolithe Y.

30

Ledit liant est avantageusement choisi parmi la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), les argiles, l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de bore (B_2O_3) et la zircone (ZrO_2) pris seul ou en mélange. De préférence, ledit liant est choisi parmi la silice et l'alumine et de manière encore plus préférée, ledit liant est l'alumine sous toutes ses formes connues de l'homme du métier, telle que par exemple l'alumine gamma.

35

Dans le cas où le support silice alumine dudit deuxième catalyseur d'hydrocraquage contient un liant, la teneur pondérale en liant dans ledit support est avantageusement comprise entre 0 et 40% poids, plus particulièrement entre 1 et 40% et de manière encore plus préférée entre 5% et 20% poids par rapport au catalyseur fini. Il en résulte que la teneur pondérale en silice-alumine dans ledit support est avantageusement comprise entre 60 et 100% poids par rapport au catalyseur fini.

Dans le cas où le support Y dudit deuxième catalyseur d'hydrocraquage, à base de zéolithe, contient un liant, la teneur pondérale en liant dans ledit support est avantageusement comprise entre 99 et 60% poids, et de manière plus préférée entre 80% et 95% poids par rapport au catalyseur fini. Il en résulte que la teneur pondérale en zéolithe Y dans ledit support est avantageusement comprise entre 1 et 40% poids par rapport au catalyseur fini.

Les deuxièmes catalyseurs d'hydrocraquage préférés, utilisés dans l'étape c) d'hydrocraquage du procédé selon l'invention, sont les catalyseurs dont le support est constitué uniquement de silice-alumine sans aucun liant.

Un deuxième catalyseur d'hydrocraquage préféré utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention comporte avantageusement au moins un métal noble, ledit métal noble étant le platine et un support silice alumine, sans aucun liant.

Dans le cas où le support est constitué uniquement de silice-alumine sans aucun liant, la teneur en silice du support, exprimée en pourcentage poids, est généralement comprise entre 1 et 95%, avantageusement entre 5 et 95% et de manière préférée entre 10 et 80% et de manière encore plus préférée entre 20 et 70% et entre 22 et 45%. Cette teneur en silice est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

Le support est avantageusement préparé par mise en forme de la silice-alumine en présence ou en absence de liant par toute technique connue de l'homme du métier.

Plusieurs catalyseurs préférés utilisés dans l'étape c) d'hydrocraquage du procédé selon l'invention sont décrits ci-après.

Un catalyseur préféré utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention, comprend une silice-alumine particulière. Plus précisément, ledit catalyseur comprend et de préférence est essentiellement constitué de 0,05 à 10% en poids et de préférence comprise entre 0,1 et 5%

5 poids d'au moins un métal noble du groupe VIII, de préférence choisis parmi le platine et le palladium et de manière préférée, ledit métal noble étant le platine, déposé sur un support silice-alumine, sans aucun liant, contenant une quantité de silice (SiO_2) comprise entre 1 et 95%, exprimée en pourcentage poids, de préférence entre 5 et 95%, de manière préférée entre 10 et 80% et de manière très préférée entre 20 et 70% et de manière encore plus préférée entre 22 et 45%, ledit catalyseur présentant :

- une surface spécifique BET de 100 à 500 m^2/g , de préférence comprise entre 200 m^2/g et 450 m^2/g et de manière très préférée entre 250 m^2/g et 450 m^2/g ,
- un diamètre moyen des mésopores compris entre 3 et 12 nm, de préférence compris entre 3 nm et 11 nm et de manière très préférée entre 4 nm et 10,5 nm,
- un volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen tel que défini précédemment diminué de 3 nm et le diamètre moyen tel que défini précédemment augmenté de 3 nm est supérieur à 40% du volume poreux total, de manière préférée compris entre 50% et 90% du volume poreux total et de manière très préférée compris entre 50% et 70% du volume poreux total,
- un volume poreux total compris entre 0,4 et 1,2 ml/g, de préférence entre 0,5 et 1,0 ml/g et de manière très préférée entre 0,5 et 0,9 ml/g,
- un volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 50 nm, et de préférence compris entre 100 nm et 1000 nm, représentant entre 5 et 60% du volume poreux total, de préférence entre 10 et 50% du volume poreux total et de manière encore plus préférée entre 10 et 40% du volume poreux total,
- une teneur en composés alcalins ou alcalino-terreux inférieure à 300 ppm poids et de préférence inférieure à 200 ppm poids.

25 Le diamètre moyen des mésopores est défini comme étant le diamètre correspondant à l'annulation de la courbe dérivée du volume d'intrusion du mercure obtenue à partir de la courbe de porosité au mercure pour des diamètres de pores compris entre 2 et 50 m. Le diamètre moyen des pores du catalyseur est avantageusement mesuré à partir du profil de répartition poreuse obtenu à l'aide d'un porosimètre au mercure.

30 De préférence, la dispersion dudit premier catalyseur préférée utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention est avantageusement comprise entre 20% et 100%, de manière préférée entre 30% et 100% et de manière très préférée entre 40 et 100%. La dispersion, représentant la fraction de métal accessible au réactif par rapport à la quantité totale de métal du catalyseur, est avantageusement mesurée, par exemple, par titrage H_2/O_2 .

De préférence, le coefficient de répartition du métal noble dudit premier catalyseur préféré utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention est supérieur à 0,1, de préférence supérieur à 0,2 et de manière très préférée supérieur à 0,4.

La répartition du métal noble représente la distribution du métal à l'intérieur du grain de catalyseur, le métal pouvant être bien ou mal dispersé. Ainsi, il est possible d'obtenir 5 platine mal réparti (par exemple détecté dans une couronne dont l'épaisseur est nettement inférieure au rayon du grain) mais bien dispersé c'est-à-dire que tous les atomes de platine, situés en couronne, seront accessibles aux réactifs. Dans notre cas, la répartition du platine est bonne.

Le sel de métal noble est avantageusement introduit par une des méthodes usuelles 10 utilisées pour déposer le métal à la surface d'un support. Une des méthodes préférées est l'imprégnation à sec qui consiste en l'introduction du sel de métal dans un volume de solution qui est égal au volume poreux de la masse de catalyseur à imprégner. Avant 15 l'opération de réduction, le catalyseur peut avantageusement subir une calcination comme par exemple un traitement sous air sec à une température de 300 à 750°C et de préférence à une température égale à 520°C, pendant 0,25 à 10 heures et de préférence pendant 2 heures.

Un autre catalyseur préféré utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention, comprend 20 une seconde silice-alumine particulière.

Plus précisément, ledit catalyseur comprend au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la 25 classification périodique, de 0,01 à 5,5% poids d'oxyde d'un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium et un support non zéolitique à base de silice - alumine contenant une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice (SiO₂), ledit catalyseur présentant les caractéristiques suivantes :

- un diamètre moyen mésoporeux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 2 et 14 nm,

- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,

- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,

- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m²/g ,

- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de 35 diamètre supérieur à 14 nm inférieur à 0,1 ml/g ,

- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 16 nm inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 20 nm, inférieur à 0,1 ml/g,
- 5 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 50 nm inférieur à 0,1 ml/g.
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.
- 10 - une densité de remplissage tassée des catalyseurs supérieure à 0,75 g/ml.

Un autre catalyseur préféré utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention comprend (et de préférence est essentiellement constitué de) 0,05 à 10% en poids et de préférence 0,1 et 5% poids d'au moins un métal noble du groupe VIII, de préférence choisis parmi le platine et
15 le palladium et de manière préféré, ledit métal noble étant le platine, déposé sur un support silice-alumine, sans aucun liant, contenant une quantité de silice (SiO₂) comprise entre 1 et 95%, exprimée en pourcentage poids, de préférence entre 5 et 95%, de manière préférée entre 10 et 80% et de manière très préférée entre 20 et 70% et de manière encore plus préférée entre 22 et 45%, ledit catalyseur présentant :

- 20 • une surface spécifique BET de 200 à 600 m²/g et de préférence comprise entre 250 m²/g et 500 m²/g,
- un diamètre moyen des mésopores compris entre 3 et 12 nm, de préférence compris entre 3 nm et 11 nm et de manière très préférée entre 4 nm et 10,5 nm,
- un volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen
25 tel que défini précédemment diminué de 3 nm et le diamètre moyen tel que défini précédemment augmenté de 3 nm est supérieur à 60% du volume poreux total, de manière préférée supérieur à 70% du volume poreux total et de manière très préférée supérieur à 80% du volume poreux total,
- un volume poreux total inférieur à 1 ml/g, de préférence compris entre 0,1 et 0,9 ml/g
30 et de manière très préférée entre 0,2 et 0,7 ml/g,
- une teneur en composés alcalins ou alcalino-terreux inférieure à 300 ppm poids et de préférence inférieure à 200 ppm poids.

De préférence, la dispersion dudit troisième catalyseur préféré utilisé dans l'étape c) du
35 procédé selon l'invention est avantageusement comprise entre 20% et 100%, de manière préférée entre 30% et 100% et de manière très préférée entre 40 et 100%. La dispersion,

représentant la fraction de métal accessible au réactif par rapport à la quantité totale de métal du catalyseur, est avantageusement mesurée, par exemple, par titrage H_2/O_2 .

5 De préférence, le coefficient de répartition du métal noble dudit troisième catalyseur préféré utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention est supérieur à 0,1, de préférence supérieur à 0,2 et de manière très préférée supérieur à 0,4. Ce coefficient de répartition est mesuré par microsonde de Castaing.

10 Éventuellement, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent hydrocraqué issu de l'étape c) d'hydrocraquage subit une étape d'hydroisomérisation additionnelle, dans une zone catalytique (21) d'hydroisomérisation additionnelle, dans laquelle l'effluent hydrocraqué est mis en contact avec un catalyseur d'hydroisomérisation additionnel. Les conditions opératoires et le catalyseur d'hydroisomérisation additionnel sont choisis de manière à effectuer une hydroisomérisation additionnelle de la charge avec une conversion
15 sur ce catalyseur des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C inférieure à 20% en poids, de préférence inférieure à 10% poids et de manière très préférée inférieure à 5% en poids.

20 Les conditions opératoires et ledit premier catalyseur d'hydroisomérisation utilisés dans l'étape b) du procédé selon l'invention et les conditions opératoires et ledit catalyseur d'hydroisomérisation additionnelle utilisés dans l'étape d'hydroisomérisation additionnelle peuvent avantageusement être identiques ou différents.

25 De préférence, l'étape d'hydroisomérisation additionnelle opère dans les conditions opératoires et avec les catalyseurs mis en oeuvre dans l'étape b) d'hydroisomérisation du procédé selon l'invention.

De préférence, le premier catalyseur d'hydroisomérisation utilisé dans l'étape b) et le catalyseur d'hydroisomérisation additionnelle sont identiques.

30 Ledit effluent hydrocraqué est envoyé (conduite 20) dans une zone catalytique d'hydroisomérisation additionnelle (21) via la conduite (20).

Étape (d)

35 Conformément à l'étape d) de distillation du procédé selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent final, c'est à dire, l'effluent issu de l'étape c) d'hydrocraquage, ayant éventuellement subi l'étape d'hydroisomérisation additionnelle, subit

une étape d) de distillation pour obtenir des distillats moyens. Ledit effluent final est avantagement envoyé via la conduite (22) dans un train de distillation (23), 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 inférieur 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 de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C, il est avantagement séparé outre les gaz légers C₁-C₄ (conduite 24) au moins une fraction essence (conduite 25), et au moins une fraction distillat moyen kérosène (conduite 26) et gazole (conduite 27). Les coupes gazole(s) et kérosène(s) sont de préférence récupérées séparément, mais les points de coupe sont ajustés par l'exploitant en fonction de ses besoins.

La fraction résiduelle et, de préférence, 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 avantagement recyclée (conduite 28) dans la zone (19) d'hydrocraquage.

La fraction essence (conduite 25) peut avantagement constituer une bonne charge pour une unité (5) de vapocraquage et être envoyé dans un unité (5) de vapocraquage, la conduite envoyant la fraction essence (25) dans une unité de vapocraquage (5) n'étant pas représentée sur la figure 1. L'hydrogène récupéré dans le train de distillation peut être avantagement recyclé dans le procédé de l'invention par exemple via les conduites (6), (12) ou encore (18).

25 Les produits obtenus

Le(s) gazole(s) obtenu présente avantagement un point d'écoulement d'au plus 0°C, généralement inférieur à -10°C et souvent inférieur à -15°C.

L'indice de cétane des gazoles obtenus est avantagement supérieur à 60, généralement supérieur à 65, souvent supérieur à 70.

Le(s) kérosène(s) obtenu(s) présente avantagement un point de congélation d'au plus -35°C, et de préférence inférieur à -40°C. Le point de fumée est avantagement supérieur à 25 mm, et de préférence supérieur à 30 mm. Dans ce procédé, la production d'essence (non recherchée) est la plus faible possible. Le rendement en essence est toujours avantagement inférieur à 30% pds, de préférence inférieur à 20% pds et de manière très préférée, inférieur à 15% poids.

Exemples

Préparation du catalyseur d'hydrotraitement

- 5 Le catalyseur est un catalyseur industriel à base de métal noble de type palladium sur alumine avec une teneur en palladium de 0,3% poids par rapport au poids total du catalyseur fini, fourni par la société AXENS.

Étape b) : Préparation du catalyseur sélectif d'hydroisomérisation C1

10

Le catalyseur d'hydroisomérisation C1 est un catalyseur contenant un métal noble et un tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel : la ZBM-30. Ce catalyseur est obtenu selon le mode opératoire décrit ci-après. La zéolithe ZBM-30 est synthétisée selon le brevet BASF EP-A-46504 avec le structurant organique triéthylènetétramine. La zéolithe ZBM-30 brute de synthèse est soumise à une calcination à 550 °C sous flux d'air sec durant 12 heures. La zéolithe H-ZBM-30 (forme acide) ainsi obtenue possède un rapport Si/Al de 45. La zéolithe est malaxée avec un gel d'alumine de type SB3 fourni par la société Condéa-Sasol. La pâte malaxée est alors extrudée au travers d'une filière de diamètre 1.4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont calcinés à 500 °C durant deux heures sous air. La teneur pondérale H-ZBM-30 est de 20% poids. Ensuite, les extrudés de support sont soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse du sel de platine $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 2OH^- , laissés à maturer en maturateur à eau durant 24 heures à température ambiante puis calcinés durant deux heures sous air sec en lit traversé à 500°C (rampe de montée en température de 5°C/min). La teneur pondérale en platine du catalyseur fini après calcination est de 0.48%.

25

Étape c) : préparation du catalyseur d'hydrocraquage C2

La poudre de silice-alumine est préparée selon le protocole de synthèse décrit dans le brevet FR 2 639 256 (exemple 3). Les quantités d'acide orthosilicique et d'alcoolate d'aluminium sont choisies de manière à avoir une composition de 70% pds Al_2O_3 et 30% pds SiO_2 dans le solide final.

30

La poudre séchée est mise au contact d'une solution aqueuse d'acide nitrique, la quantité en acide nitrique étant de 5% en poids par rapport à la quantité de poudre et la quantité de solution aqueuse telle que la perte au feu à 550°C du gâteau obtenu soit d'environ 60% en poids. Ce gâteau est malaxé puis extrudé. Le malaxage se fait sur un malaxeur bras en Z.

35

L'extrusion est réalisée par passage de la pâte au travers d'une filière munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés en étuve à 110°C puis calciné sous débit d'air sec (rampe de montée de 5°C/min). La température de calcination est ajustée de manière à obtenir une surface spécifique de 310 m²/g.

5

Les extrudés de silice-alumine sont ensuite soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique H₂PtCl₆, laissés à maturer en maturateur à eau durant 24 heures à température ambiante puis calcinés durant deux heures sous air sec en lit traversé à 500°C (rampe de montée en température de 5°C/min). La teneur pondérale en platine du catalyseur fini après calcination est de 0,70%.

10

Les caractéristiques du catalyseur ainsi préparé sont les suivantes:

- un diamètre moyen des mésopores de 6.5 nm,
- un volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen tel que défini précédemment diminué de 3 nm et le diamètre moyen tel que défini précédemment augmenté de 3 nm égal à 60% du volume poreux total,
- un volume poreux total de 0,7 ml/g,
- un volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 50 nm représente 29% du volume poreux total
- une surface BET de 310 m²/g,
- une teneur en sodium de 110 +/- 13 ppm en poids,
- une dispersion du métal noble de 85%,
- un coefficient de répartition du métal noble égal à 0,92.

15

20

25

Exemple 1: traitement d'une charge issue du Fischer-Tropsch conformément au procédé selon l'invention

Une charge issue de la synthèse Fischer Tropsch sur un catalyseur au cobalt est séparée en deux fractions, la fraction la plus lourde présentant les caractéristiques suivantes (tableau 1).

30

35

Tableau 1: caractéristiques de la fraction lourde

| | |
|--|---|
| Distillation Simulée | T (5% poids): 175°C T (25% poids): 246°C T (50% poids): 346°C T (75% poids): 444°C T (95% poids): 570°C |
| composés 370°C ⁺ (par GC) | 43% poids |
| densité à 15°C | 0,797 |
| teneur en azote | 7 ppm |
| teneur en soufre | < limite détection |
| analyse détaillée de la fraction C ₃₀ ⁻ (GC) | |
| n-paraffines | 82% poids |
| i-paraffines | 6% poids |
| oléfines | 11% poids |
| oxygénés | 1% poids |

Cette fraction lourde est traitée en lit traversé à hydrogène perdu sur le catalyseur d'hydrotraitement ci dessus dans des conditions opératoires qui permettent l'élimination des composés oléfiniques et oxygénés ainsi que des traces d'azote. Les conditions opératoires sélectionnées sont les suivantes:

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 2 h⁻¹
- pression totale de travail: 50 bar
- 10 - rapport hydrogène / charge: 200 normaux litres / litre
- température: 270°C

Après cet hydrotraitement, les teneurs en oléfiniques, oxygénés et composés azotés de l'effluent tombent en dessous des seuils de détection, alors que la conversion de la fraction 370°C⁺ en fraction 370°C⁻ est négligeable (inférieure à 5% poids); voire tableau 2. Le monoxyde de carbone et/ou dioxyde de carbone et/ou l'eau et/ou l'ammoniac formés lors de l'hydrotraitement sont éliminés par une étape de flash et de décantation.

Tableau 2: caractéristiques de la fraction lourde après hydrotraitement.

| | |
|--|---|
| Distillation Simulée | T (5% poids): 172°C T (25% poids): 242°C T (50% poids): 343°C T (75% poids): 441°C T (95% poids): 568°C |
| composés 370°C ⁺ (par GC) | 41% poids |
| densité à 15°C | 0,797 |
| teneur en azote | < limite détection |
| teneur en soufre | < limite détection |
| analyse détaillée de la fraction C ₃₀ ⁻ (GC) | |
| n-paraffines | 91% poids |
| i-paraffines | 9 % poids |
| oléfines | < limite détection |
| oxygénés | < limite détection |

- L'effluent hydrotraité est ensuite hydroisomérisé sur le catalyseur C1 puis hydrocraqué sur le catalyseur C2. Les deux catalyseurs sont placés dans deux réacteurs en série (premier réacteur d'hydroisomérisation puis second réacteur d'hydrocraquage). Avant test, chaque catalyseur subit une étape de réduction dans les conditions opératoires suivantes:
- débit d'hydrogène: 1600 normaux litres par heure et par litre de catalyseur
 - montée de température ambiante 120°C: 10 °C/min
 - palier d'une heure à 120°C
 - 10 - montée de 120°C à 450°C à 5°C/min
 - palier de deux heures à 450°C
 - pression : 1 bar

- L'effluent hydrotraité est mis au contact du catalyseur sélectif d'hydroisomérisation C1 dans les conditions opératoires ci-dessous:
- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 1 h⁻¹
 - pression totale de travail: 50 bar
 - rapport hydrogène / charge: 1000 normaux litres / litre

La température est ajustée de manière à avoir une conversion de la fraction 370°C⁺ en fraction 370°C⁻ inférieure à 5% en poids lors de l'hydroisomérisation. Un prélèvement inter réacteur permet d'effectuer une analyse détaillée de la fraction C₃₀⁻ par chromatographie en

phase gaz. Cette analyse met en évidence une hydroisomérisation substantielle des normales paraffines initialement présentes (tableau 3).

Tableau 3: analyse détaillée de la fraction C₃₀⁻ de l'effluent hydroisomérisé.

5

| analyse détaillée de la fraction C ₃₀ ⁻ (GC) | |
|--|--------------------|
| n-paraffines | 26 % poids |
| i-paraffines | 74 % poids |
| oléfines | < limite détection |
| oxygénés | < limite détection |

L'effluent ainsi hydrotraité et hydroisomérisé est ensuite envoyé vers le catalyseur d'hydrocraquage C2 dans les conditions opératoires suivantes:

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 2 h⁻¹
- 10 - pression totale de travail: 50 bar
- rapport hydrogène / charge: 800 normaux litres / litre
- température: 340°C

La température du réacteur est ajustée de manière à obtenir une conversion de la fraction 370°C⁺ de 70% en poids. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse permettent

15 d'obtenir la distribution des différentes coupes dans l'effluent hydrocraqué:

- coupe C₁-C₄: hydrocarbures de 1 à 4 atomes de carbone inclus
- coupe C₅-C₉: hydrocarbures de 5 à 9 atomes de carbone inclus (coupe naphtha)
- coupe C₁₀-C₁₄: hydrocarbures de 10 à 14 atomes de carbone inclus (coupe kérosène)
- coupe C₁₅-C₂₂: hydrocarbures de 15 à 22 atomes de carbone inclus (coupe gazole)
- 20 - coupes C₂₂⁺: hydrocarbures à plus de 22 atomes de carbone inclus (coupe 370°C⁺).

Le tableau 4 reporte l'analyse par coupes de l'effluent hydroisomérisé puis hydrocraqué. On constate que l'enchaînement de catalyseurs selon l'invention permet une production optimisée des distillats moyens avec une formation de coupes plus légères non désirées inférieure à 10% en poids. Par ailleurs, l'étape d'hydroisomérisation préalable à l'étape d'hydrocraquage permet d'améliorer non seulement la réactivité de la charge avant l'hydrocraquage et le rendement en distillats moyens produits mais permet aussi d'améliorer fortement les propriétés à froid des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch et notamment le point de congélation des kérosènes, le rapport n/iso faible traduisant l'isomérisation des n-paraffines non désirées.

30

Tableau 4: répartition et rapport n-paraffines/isoparaffines par coupe de l'effluent hydroisomérisé puis hydrocraqué (analyse GC).

| | % poids | n-paraffines/iso-paraffine (n/iso) % poids/%poids |
|--|---------|--|
| coupe C ₁ -C ₄ | 1,4 | sans objet |
| coupe C ₅ -C ₉ | 8,4 | sans objet |
| coupe C ₁₀ -C ₁₄ | 33,5 | 0,30 |
| coupe C ₁₅ -C ₂₂ | 44,3 | 0,08 |
| coupe C ₂₂ ⁺ | 12,4 | sans objet |

5 **Exemple 2: traitement d'une charge issue du Fischer-Tropsch selon un enchaînement de catalyseurs non conforme à l'invention**

Dans ce schéma, l'étape d'hydrocraquage n'est pas précédée par une étape d'hydroisomérisation. L'effluent hydrotraité de l'exemple 1 (tableau 2) est hydrocraqué sur le catalyseur C2. Le catalyseur C2 est réduit selon le même protocole que dans l'exemple 1.

L'effluent hydrotraité est envoyé vers le catalyseur d'hydrocraquage C2 dans les conditions opératoires suivantes:

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 2 h⁻¹
- 15 - pression totale de travail: 50 bar
- rapport hydrogène / charge: 800 normaux litres / litre
- température: 347°C

La température du réacteur est ajustée de manière à obtenir une conversion de la fraction 370°C⁺ de 70% en poids. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse permettent d'obtenir la distribution des différentes coupes dans l'effluent hydrocraqué (tableau 5).

On peut remarquer que par rapport à l'exemple 1 conforme à l'invention, le rendement en fractions légères non désirées est augmenté au détriment du rendement en distillats moyens alors que le taux d'isomérisation des coupes distillats moyens est diminué.. De plus, la température nécessaire pour obtenir un niveau de conversion de la fraction 370°C⁺ identique à l'exemple 1 est de 7°C supérieure (347°C contre 340°C).

Tableau 5: répartition et rapport n-paraffines/isoparaffines par coupes de l'effluent hydrocraqué (analyse GC).

| | % poids | n-paraffines/iso-paraffine (n/iso) % poids/%poids |
|--|---------|--|
| coupe C ₁ -C ₄ | 2,3 | sans objet |
| coupe C ₅ -C ₉ | 11,6 | sans objet |
| coupe C ₁₀ -C ₁₄ | 31,8 | 0,66 |
| coupe C ₁₅ -C ₂₂ | 41,7 | 0,17 |
| coupe C ₂₂ ⁺ | 12,6 | sans objet |

Exemple 3: traitement d'une charge issue du Fischer-Tropsch selon un enchaînement de catalyseurs non conforme à l'invention

5

Dans ce schéma, l'étape d'hydrocraquage précède l'étape d'hydroisomérisation. L'effluent hydrotraité de l'exemple 1 (tableau 2) est ensuite hydrocraqué sur le catalyseur C2 puis hydroisomérisé sur le catalyseur C1. Les deux catalyseurs sont placés dans deux réacteurs en série (premier réacteur d'hydrocraquage puis second réacteur d'hydroisomérisation). Avant test, les catalyseurs subissent une étape de réduction identique à celle de l'exemple 1.

10

L'effluent hydrotraité est envoyé vers le catalyseur d'hydrocraquage C2 dans les conditions opératoires suivantes:

15

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 2 h⁻¹
- pression totale de travail: 50 bar
- rapport hydrogène / charge: 800 normaux litres / litre
- température: 347°C

20

La température du réacteur est ajustée de manière à obtenir une conversion de la fraction 370°C⁺ de 70% en poids.

L'effluent ainsi hydrocraqué est mis au contact du catalyseur sélectif d'hydroisomérisation C1 dans les conditions opératoires ci-dessous:

25

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 1 h⁻¹
- pression totale de travail: 50 bar
- rapport hydrogène / charge: 1000 normaux litres / litre

La température est ajustée de manière à avoir une conversion de la fraction 370°C⁺ en fraction 370°C⁻ inférieure à 5% en poids lors de l'hydroisomérisation. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse permettent d'obtenir la distribution des différentes coupes dans l'effluent hydrocraqué puis hydroisomérisé (tableau 6).

5

Tableau 6: répartition et isomérisation par coupes de l'effluent hydrocraqué puis hydroisomérisé (analyse GC).

| | % poids | n-paraffines/iso-paraffine (n/iso) % poids/%poids |
|--|---------|--|
| coupe C ₁ -C ₄ | 2,5 | sans objet |
| coupe C ₅ -C ₉ | 11,9 | sans objet |
| coupe C ₁₀ -C ₁₄ | 31,9 | 0,28 |
| coupe C ₁₅ -C ₂₂ | 41,7 | 0,1 |
| coupe C ₂₂ ⁺ | 12,0 | sans objet |

Par rapport à l'exemple 1 conforme à l'invention, le rendement en fractions légères non désirées est augmenté au détriment du rendement en distillats moyens. De plus, la température nécessaire pour obtenir un niveau de conversion de la fraction 370°C⁺ identique à l'exemple 1 est de 7°C supérieure (347°C contre 340°C) pour le catalyseur d'hydrocraquage C2.

15

20

25

REVENDEICATIONS

1. procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, comprenant les étapes successives suivantes :

5

a) séparation d'au moins une fraction légère de la charge de façon à obtenir une seule fraction dite lourde à point d'ébullition initial compris entre 120 et 200°C,

10

b) hydroisomérisation d'une partie au moins de ladite fraction lourde en présence d'un premier catalyseur d'hydroisomérisation comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et au moins un tamis moléculaire, la conversion sur ledit catalyseur sélectif d'hydroisomérisation des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C étant inférieure à 20%,

15

c) hydrocraquage d'une partie au moins de l'effluent hydroisomérisé en présence d'un deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et un support silice alumine ou à base de zéolithe Y, la conversion sur ledit catalyseur d'hydrocraquage des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à point d'ébullition inférieurs à 370°C étant supérieure ou égale à 40% en poids,

20

d) distillation de l'effluent final pour obtenir des distillats moyens.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la totalité de ladite fraction lourde issue de l'étape a) de séparation subit une étape d'hydrotraitement dans laquelle elle est mise en contact, en présence d'hydrogène, avec un catalyseur d'hydrotraitement, la conversion sur ce catalyseur de la fraction 370°C⁺ en fraction 370°C⁻ étant inférieure à 20% en poids.

25

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel la totalité de l'effluent issu de l'étape d'hydrotraitement subit une étape de séparation dans laquelle les produits de décomposition tels que l'eau et/ou le monoxyde de carbone et/ou le dioxyde de carbone et/ou le sulfure d'hydrogène et/ou le l'ammoniac formés durant l'étape d'hydrotraitement sont éliminés au moins en partie.

30

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel la totalité de l'effluent issu de l'étape d'hydrotraitement est envoyée dans ladite étape b) d'hydroisomérisation, sans étape de séparation préalable.

35

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la conversion sur ledit premier catalyseur d'hydroisomérisation des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C est inférieure à 10% et de manière préférée, inférieure à 5% en poids.

5

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit premier catalyseur d'hydroisomérisation comprend soit au moins un métal noble du groupe VIII choisi parmi le platine ou le palladium, soit au moins un métal du groupe VI choisis parmi le molybdène ou le tungstène, en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt.

10

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel la teneur en métal noble dudit premier catalyseur d'hydroisomérisation est comprise entre 0,01 et 5% en poids par rapport au catalyseur fini.

15

8. Procédé selon la revendication 6 dans lequel la teneur en métal du groupe VI dudit premier catalyseur d'hydroisomérisation est comprise entre 5 et 40 % en poids par rapport au catalyseur fini, et la teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,5 et 10 % en poids par rapport au catalyseur fini.

20

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel ledit premier catalyseur d'hydroisomérisation contient au moins un tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel.

25

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel ledit tamis moléculaire zéolithique 10MR monodimensionnel dudit premier catalyseur d'hydroisomérisation est choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques de type structural TON, FER, EUO, la SAPO-11 et les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48, ZBM-30, EU-2 et EU-11, pris seuls ou en mélange.

30

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel ledit tamis moléculaire zéolithique 10MR monodimensionnel est choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48, ZBM-30, NU-10 et ZSM-22, pris seuls ou en mélange.

35

12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel ledit tamis moléculaire zéolithique 10MR monodimensionnel est la ZBM-30 synthétisée avec le structurant organique triéthylènetétramine.

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12 dans lequel la teneur en tamis moléculaire zéolithique 10MR monodimensionnel est comprise entre 5 et 95 % poids.

5 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel ledit premier catalyseur d'hydroisomérisation contient également un liant constitué d'une matrice minérale poreuse .

10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel l'étape b) d'hydroisomérisation opère à une pression comprise entre 2 et 150 bar, à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, à un débit d'hydrogène un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures est compris entre 100 et 2000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et à une température comprise entre 100 et 550°C.

15 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel la totalité de l'effluent hydroisomérisé issu de l'étape b) d'hydroisomérisation subit une étape de séparation dans laquelle au moins une partie des normales paraffines non hydroisomérisées lors de l'étape b) d'hydroisomérisation est séparée de l'effluent issu de ladite étape b) et est recyclée dans ladite étape b) d'hydroisomérisation.

20 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 dans lequel ledit deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprend soit au moins un métal noble du groupe VIII choisi parmi le platine et le palladium, pris seuls ou en mélange, soit au moins un métal non noble du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt en combinaison avec au moins un métal du groupe VI choisi parmi le molybdène et le tungstène, pris seuls ou en mélange.

25 18. Procédé selon la revendication 17 dans lequel la teneur en métal noble dudit deuxième catalyseur d'hydrocraquage est comprise entre 0,01 et 5% en poids par rapport au catalyseur fini.

30 19. Procédé selon la revendication 17 dans lequel la teneur en métal du groupe VI dudit deuxième catalyseur d'hydrocraquage est comprise entre 5 et 40 % en poids par rapport au catalyseur fini, et la teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,5 et 10 % en poids par rapport au catalyseur fini.

35 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 dans lequel ledit deuxième catalyseur d'hydrocraquage comporte au moins un métal noble, ledit métal noble étant le platine et un

support silice alumine, sans aucun liant.

21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 dans lequel ledit deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprend 0,05 à 10% en poids et de préférence comprise entre 0,1 et 5% poids d'au moins un métal noble du groupe VIII, déposé sur un support silice-alumine, sans aucun liant, contenant une quantité de silice (SiO_2) comprise entre 1 et 95%, exprimée en pourcentage poids, ledit catalyseur présentant :

- une surface spécifique BET de 100 à 500 m^2/g ,
- un diamètre moyen des mésopores compris entre 3 et 12 nm,
- un volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen tel que défini précédemment diminué de 3 nm et le diamètre moyen tel que défini précédemment augmenté de 3 nm est supérieur à 40% du volume poreux total,
- un volume poreux total compris entre 0,4 et 1,2 ml/g,
- un volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 50 nm, et de préférence compris entre 100 nm et 1000 nm, représentant entre 5 et 60% du volume poreux total,
- une teneur en composés alcalins ou alcalino-terreux inférieure à 300 ppm poids et de préférence inférieure à 200 ppm poids.

22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 dans lequel ledit deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprend au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, de 0,01 à 5,5% poids d'oxyde d'un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium et un support non zéolitique à base de silice - alumine contenant une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice, ledit catalyseur présentant les caractéristiques suivantes :

- un diamètre moyen mésoporeux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 2 et 14 nm,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m^2/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 14 nm inférieur à 0,1 ml/g ,

- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 16 nm inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 20 nm, inférieur à 0,1 ml/g,
- 5 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 50 nm inférieur à 0,1 ml/g.
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.
- 10 - une densité de remplissage tassée des catalyseurs supérieure à 0,75 g/ml.

23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 dans lequel ledit deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprend 0,05 à 10% en poids d'au moins un métal noble du groupe VIII, déposé sur un support silice-alumine, sans aucun liant, contenant une quantité de silice
15 comprise entre 1 et 95%, exprimée en pourcentage poids, ledit catalyseur présentant :

- une surface spécifique BET de 200 à 600 m²/g
- un diamètre moyen des mésopores compris entre 3 et 12 nm,
- un volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen tel que défini précédemment diminué de 3 nm et le diamètre moyen tel que défini
20 précédemment augmenté de 3 nm est supérieur à 60% du volume poreux total,
- un volume poreux total inférieur à 1 ml/g,
- une teneur en composés alcalins ou alcalino-terreux inférieure à 300 ppm poids.

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23 dans lequel l'étape c) d'hydrocraquage
25 opère à une pression comprise entre 2 et 150 bar, à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures est compris entre 100 et 2000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et à une température comprise entre 100 et 550°C.

30 25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 24 dans lequel la totalité de l'effluent hydrocraqué issu de l'étape c) d'hydrocraquage subit une étape d'hydroisomérisation additionnelle, dans laquelle l'effluent hydrocraqué est mis en contact avec un catalyseur d'hydroisomérisation additionnel, la conversion sur ledit catalyseur des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C
35 inférieure à 20% en poids.

26. Procédé selon l'une des revendications 1 à 25 dans lequel le premier catalyseur d'hydroisomérisation utilisé dans l'étape b) et le catalyseur d'hydroisomérisation additionnel sont identiques.
- 5 27. Procédé selon l'une des revendications 1 à 26 dans lequel la fraction résiduelle est recyclée dans la zone d'hydrocraquage.

FIGURE 1

