



Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'oléfines et de distillats moyens à partir d'un effluent hydrocarboné issu de la synthèse Fischer-Tropsch.

Etat de la technique

- 5 Le procédé Fischer-Tropsch (FT) permet de produire des hydrocarbures de synthèse à partir d'une charge gazeuse composée majoritairement d'hydrogène et de monoxyde de carbone, appelée également gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$).

En particulier, dans le procédé Fischer-Tropsch basse température, le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) est transformé catalytiquement en eau, produits oxygénés et en hydrocarbures
 10 sous forme gaz, liquide ou solide dans les conditions standard. Après séparation de l'eau, les hydrocarbures de synthèse obtenus sont majoritairement composés de paraffines majoritairement linéaires mais contiennent également des oléfines et des produits oxygénés.

Généralement l'effluent issu du procédé Fischer-Tropsch, en sortie de l'unité, comprend au moins deux fractions, une fraction légère, appelée condensats, et une fraction lourde,
 15 appelée cires. Ces hydrocarbures de synthèse produits ne sont pas directement incorporables aux pools carburants conventionnels ou utilisables comme lubrifiants. A titre d'exemple, le point d'écoulement d'une paraffine à 20 atomes de carbone et ayant un point d'ébullition à 340°C est de 37°C environ ce qui rend son incorporation directe dans la coupe gazole impossible compte tenu de la spécification requise de -15°C . Une étape
 20 d'hydroisomérisation est nécessaire pour abaisser les points d'écoulement des différents composés hydrocarbonés. D'autre part, des étapes de traitement sont nécessaires afin d'éliminer les composés oléfiniques et oxygénés, d'augmenter le rendement en distillats moyens et d'améliorer les propriétés des coupes kérosène et gazole afin de respecter les spécifications.

25 Par ailleurs, les produits de la réaction Fischer-Tropsch peuvent être utilisés de manière avantageuse dans la production d'oléfines et peuvent augmenter le rendement en oléfines légères (par exemples les oléfines en $\text{C}_2\text{-C}_4$). En outre, l'utilisation de naphta synthétique issus de la réaction Fischer-Tropsch dans la production d'oléfines réduit les quantités de dioxyde de carbone et de sous-produits aromatiques par rapport à l'utilisation d'un naphta
 30 dérivé de pétrole brut. Typiquement, le naphta synthétique est envoyé dans une unité de vapocraquage pour former les oléfines. Par exemple, le document US7279610 décrit un

procédé de production d'éthylène, de propylène et de butylène par vapocraquage à partir d'une charge hydrocarbonée de type naphta produit par synthèse Fischer-Tropsch. Dans ce procédé, la fraction lourde ayant un point d'ébullition initial supérieur à 150°C et un point d'ébullition final inférieur à 400°C est soumise à un vapocraquage dans un four de vapocraquage conçu pour du naphta. Le document US7763763 décrit un procédé de production d'oléfines par vapocraquage d'un effluent de Fischer-Tropsch. Dans ce procédé, l'effluent Fischer-Tropsch doit être d'abord fractionné en deux flux, une fraction lourde et une fraction légère. Dans ce procédé, la charge à traiter correspond à un flux combiné de la fraction légère issue du fractionnement de l'effluent Fischer-Tropsch et de la fraction lourde valorisée (obtenue après une étape d'hydrocraquage/hydroisomérisation de la fraction lourde issue du fractionnement de l'effluent de Fischer-Tropsch). Cependant, ces procédés sont réalisés à l'aide de fours de vapocraquage qui sont conçus également pour fonctionner selon des conditions dites de haute sévérité. Cependant les procédés mettant en œuvre ces fours de vapocraquage peuvent présenter de sérieux inconvénients, tels que des phénomènes importants de cokage à l'intérieur du tube de craquage et un effet de vieillissement prématuré des installations de vapocraquage. De plus, ces procédés de vapocraquage produisent de nombreux produits craqués légers que ne peuvent pas être incorporés dans le pool essence.

Objets de l'invention

Un objectif de la présente invention est donc de fournir un procédé de production d'oléfines et de distillats moyens à partir d'un effluent paraffinique produit par la synthèse Fischer-Tropsch dans un enchainement judicieux d'étapes permettant le traitement de la fraction légère (condensat) et le traitement de la fraction lourde (cires) permettant à la fois de maximiser la production de distillats moyens et de limiter la production de produits craqués légers ne pouvant pas être incorporés dans un pool essence et donc d'améliorer la sélectivité envers la production en base distillats moyens, tout en maximisant la production d'oléfines légères.

La présente invention a pour objet un procédé de production d'oléfines et de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) on récupère ladite charge paraffinique issue d'une unité Fischer-Tropsch (A), ladite charge paraffinique comprenant au moins une fraction légère, appelée condensat, et une fraction lourde, appelée cires ;
- 5 b) on envoie au moins une partie de ladite fraction légère dans une unité de craquage catalytique (C) ;
- c) on sépare l'effluent issu de l'unité de craquage catalytique dans une unité de fractionnement (D) pour obtenir au moins une fraction comprenant des hydrocarbures légers, au moins une fraction oléfinique, et au moins une fraction liquide résiduelle ;
- 10 d) on envoie au moins une partie ladite fraction lourde dans une unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F) en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation ;
- e) on sépare l'effluent issu de l'unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation dans une unité de fractionnement (G) pour obtenir une fraction de distillats moyens, une coupe naphta ayant une température maximale d'ébullition inférieure à 180 °C, et une
- 15 fraction lourde non convertie ;
- f) on envoie au moins une partie de ladite coupe naphta issue de l'unité de fractionnement dans l'unité de craquage catalytique (C).

Dans un mode de réalisation selon l'invention, on réalise :

- 20 - une étape a') supplémentaire dans laquelle on fractionne ladite fraction légère obtenue à l'étape a) dans une unité de fractionnement (H) pour obtenir une coupe légère de ladite fraction légère dont le point final d'ébullition est inférieur à 180 °C et une coupe lourde de ladite fraction légère dont le point initial d'ébullition est supérieur à 120 °C ;
- 25 - une étape b) dans laquelle on envoie ladite coupe légère de ladite fraction légère issue de l'étape a') dans ladite unité de craquage catalytique (C).

Dans un mode de réalisation selon l'invention, on réalise une étape supplémentaire a'') dans laquelle on envoie ladite coupe lourde de ladite fraction légère obtenue à l'issue de l'étape a') dans ladite unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F), en mélange avec ladite fraction lourde issue de l'étape a).

Dans un mode de réalisation selon l'invention, on réalise une étape g) dans laquelle on envoie ladite coupe lourde de ladite fraction légère obtenue à l'issue de l'étape a') dans une unité d'hydrotraitement (I) pour obtenir une coupe lourde hydrotraitée de ladite fraction légère.

5

Dans un mode de réalisation selon l'invention, on réalise une étape h) dans laquelle on envoie ladite coupe lourde hydrotraitée de ladite fraction légère obtenue à l'issue de l'étape g) dans une unité d'isomérisation (J).

10 Dans un mode de réalisation selon l'invention, on réalise une étape i) dans laquelle on envoie l'effluent issu de l'unité d'isomérisation (J) de l'étape h) dans l'unité de fractionnement (G), en mélange avec l'effluent issu de l'unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F).

15 Dans un mode de réalisation selon l'invention, on envoie avant l'étape b) ladite fraction légère et/ou ladite fraction lourde obtenue(s) à l'issue de l'étape a) dans une unité d'hydrotraitement.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, on recycle au moins en partie ladite fraction liquide résiduelle obtenue à l'issue de l'étape c) à l'étape b).

20

Dans un mode de réalisation selon l'invention, on recycle au moins en partie ladite fraction lourde non convertie obtenue à l'issue de l'étape e) à l'étape d).

25 Dans un mode de réalisation selon l'invention, on envoie l'intégralité de ladite coupe naphta issue de l'unité de fractionnement (G) dans l'unité de craquage catalytique.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, l'unité de craquage catalytique comprend un catalyseur comprenant une zéolite ZSM-5.

30 Dans un mode de réalisation selon l'invention, le catalyseur de l'unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (C) comprend au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII et au moins un solide acide de Bronsted.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, le catalyseur de l'unité d'isomérisation (J) comprend au moins un métal noble du groupe VIII et un support comprenant au moins une zéolithe IZM-2 et au moins un liant.

5 Description détaillée de l'invention

Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seuls ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

10 Etape a)

Conformément à l'invention, la présente invention concerne un procédé de production d'oléfines et de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch comprenant au moins, et de préférence étant constitué de deux fractions, une fraction légère, appelée condensat, et une fraction lourde, appelée cires.

15 Le procédé Fischer-Tropsch bien connu de l'Homme du métier permet de produire des hydrocarbures de synthèse à partir d'une charge gazeuse composée majoritairement d'hydrogène et de monoxyde de carbone, appelée également gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$).

Le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) alimentant le procédé Fischer-Tropsch peut avantageusement être produit à partir de gaz naturel, de charbon, de biomasse, de toute source de composés
20 hydrocarbonés ou d'un mélange de ces sources.

En particulier, dans le procédé Fischer-Tropsch basse température, le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) est transformé catalytiquement en eau, produits oxygénés et en hydrocarbures sous forme gaz, liquide ou solide dans les conditions standard. Après séparation de l'eau, les hydrocarbures de synthèse obtenus sont majoritairement composés de paraffines mais
25 contiennent également des oléfines et des produits oxygénés.

De préférence, l'effluent issu du procédé Fischer-Tropsch comprend une teneur en n-paraffines supérieure à 70% poids et de manière encore plus préférée supérieure à 80% poids par rapport à la masse totale de ladite charge.

De préférence, l'effluent paraffinique issu du procédé Fischer-Tropsch est exempt
30 d'impuretés hétéroatomiques telles que, par exemple, le soufre, l'azote ou des métaux.

Conformément à l'invention, l'effluent paraffinique issu du procédé Fischer-Tropsch, en sortie de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch (A) comprend au moins, et de préférence est

constitué de deux fractions, une fraction légère, appelée condensat, et une fraction lourde, appelée cires.

La fraction légère appelée condensat correspond aux hydrocarbures à l'état gazeux dans les conditions de la réaction Fischer-Tropsch et la fraction lourde appelée cires correspond aux hydrocarbures à l'état liquide dans les conditions de la réaction Fischer-Tropsch.

La fraction légère condensat présente avantageusement un point d'ébullition initial T1 compris entre 15 et 50°C et de préférence entre 25 et 40°C et un point d'ébullition final T2 compris entre 350°C et 400°C et de préférence entre 360°C et 380°C et de préférence inférieur à 370°C.

La fraction lourde cires bout présente avantageusement un point d'ébullition initial T2 compris entre 100 et 300°C et de préférence entre 125 et 200°C. De préférence, ladite fraction lourde correspondant à une fraction paraffinique ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 8. Cette fraction lourde a la particularité de par sa composition, formé de n-paraffines ayant un nombre d'atomes de carbone élevés pouvant aller jusqu'à plus de 150, d'être solide à température ambiante.

Dans la fraction légère, la teneur en paraffines est supérieure à 70 % en poids par rapport au poids total de ladite fraction légère, la teneur en oléfines inférieure à 20 % en poids et la teneur composés oxygénés inférieure à 10 % en poids, les teneurs étant exprimées en pourcentage poids par rapport à la masse totale de ladite fraction légère.

Dans la fraction lourde, la teneur en paraffines est supérieure à 80 % en poids, la teneur en oléfines inférieure à 15 % en poids et la teneur composés oxygénés inférieure à 5 % en poids, les teneurs étant exprimées en pourcentage poids par rapport à la masse totale de ladite fraction lourde.

Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape dans laquelle la fraction légère issue de l'étape a) est envoyée dans une unité d'hydrotraitement (B) en présence d'un catalyseur d'hydrotraitement et opérant à une température comprise entre 250 et 450°C, à une pression comprise entre 0,5 et 15 MPa, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport compris entre 100 et 3000 normaux litres par litre, et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 40 h⁻¹.

De préférence, l'étape d'hydrotraitement est réalisée à une température comprise 300 et 400°C, et de manière préférée entre 330 et 360°C, à une pression comprise entre 0,5 et 0,7 MPa, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport compris entre 250 et 2000 normaux litres par litre et de manière préférée entre 500 et 1500 normaux litres par litre, et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,25 et 20 h⁻¹ et de manière préférée entre 0,5 et 10 h⁻¹. L'effluent issu de l'unité d'hydrotraitement (B) peut avantageusement être envoyé dans une étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau formée durant l'étape d'hydrotraitement, et de préférence de la totalité de l'eau formée avant d'être envoyé dans l'étape b) de craquage catalytique selon l'invention.

Ladite étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau peut avantageusement être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'homme du métier, par exemple par séchage, passage sur un dessicant, flash ou décantation.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape dans laquelle la fraction lourde issue de l'étape a) est envoyée dans une unité d'hydrotraitement (E), dans les mêmes conditions opératoires que décrites ci-avant. Ladite étape d'hydrotraitement permet de réduire la teneur en composés oléfiniques et insaturés ainsi que d'éventuellement décomposer les composés oxygénés présents dans la fraction légère et/ou lourde issue de l'étape a).

Le catalyseur d'hydrotraitement mis en œuvre dans les étapes d'hydrotraitement est un catalyseur classique d'hydrotraitement. Ledit catalyseur comprend 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 seul ou en mélange, et comprend au moins un support choisi parmi 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 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, 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 est avantageusement utilisée. 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% 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 réduite.

Dans ces conditions, la teneur en molécules insaturées et oxygénées dans l'effluent issu de l'étape d'hydrotraitement est réduite à moins de 0,5% en poids, et à environ moins de 0,1% en poids en général par rapport au poids total de l'effluent.

- 10 Lorsque la fraction lourde issue de l'étape a) est envoyée dans une unité d'hydrotraitement (E), l'effluent issu de l'unité d'hydrotraitement (E) peut avantageusement être envoyé dans une étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau formée durant l'étape d'hydrotraitement, et de préférence de la totalité de l'eau formée avant d'être envoyé dans l'étape d) d'hydrocraquage/hydroisomérisation selon l'invention.
- 15 Ladite étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau peut avantageusement être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'homme du métier, par exemple par séchage, passage sur un dessicant, flash ou décantation.

Etape a') (optionnelle)

- 20 Dans un mode de réalisation selon l'invention, on réalise une étape a') supplémentaire dans laquelle on fractionne ladite fraction légère obtenue à l'issue de l'étape a) dans une unité de fractionnement (H) pour obtenir une coupe légère de ladite fraction légère dont le point final d'ébullition est inférieur à 180 °C et une coupe lourde de ladite fraction légère dont le point initial d'ébullition est supérieur à 120 °C. Dans ce mode de réalisation, ladite coupe légère de ladite fraction légère peut être envoyée dans l'unité de craquage catalytique (C) [étape b) du procédé selon l'invention], dans les mêmes conditions opératoires présentées ci-après.
- 25 Avant d'être envoyée dans l'unité de craquage catalytique (C), la coupe légère de la fraction légère peut être envoyée dans une unité d'hydrotraitement (B), dans les mêmes conditions opératoires que décrites au paragraphe de l'étape a) du procédé selon l'invention ci-avant.

30

Dans un mode de réalisation selon l'invention, la coupe lourde de ladite fraction légère peut être envoyée à l'étape d) d'hydrocraquage/ hydroisomérisation, en mélange avec la fraction lourde issue de l'étape a) du procédé selon l'invention, telle que décrite en détail ci-après. Ladite coupe lourde de ladite fraction légère peut être envoyée dans une unité

d'hydrotraitement (E), en mélange avec la fraction lourde issue de l'étape a) du procédé selon l'invention, avant d'être envoyée à l'étape d) d'hydrocraquage/hydroisomérisation.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, la coupe lourde de ladite fraction légère peut être envoyée à l'étape g) d'hydrotraitement de ladite coupe, puis l'effluent issu de cette étape d'hydrotraitement peut être envoyé à l'étape h) d'isomérisation, telle que décrite en détail ci-après.

Etape b)

Dans un mode de réalisation selon l'invention, le procédé comprend une étape b) dans laquelle on envoie au moins une partie et de préférence la totalité de ladite fraction légère dans une unité de craquage catalytique (C), et plus particulièrement une unité de craquage catalytique du naphta (appelé aussi NCC pour « *naphtha catalytic cracking* » selon la terminologie anglo-saxonne).

Le NCC est une unité de craquage catalytique particulière qu'on peut considérer comme une déclinaison d'une unité de craquage catalytique FCC dont la particularité est de craquer des charges paraffiniques très légères (essence) afin de produire des oléfines légères. L'unité NCC possède au moins un réacteur principal fonctionnant soit en flux ascendant (« riser » selon la terminologie anglo-saxonne), soit en flux descendant (« downer » selon la terminologie anglo-saxonne). L'unité NCC possède une section de séparation-stripage dans laquelle le catalyseur est séparé des effluents hydrocarbonés. Elle possède en outre une section de régénération du catalyseur dans laquelle le coke formé pendant la réaction et déposé à la surface du catalyseur est brûlé afin d'une part de rendre son activité au catalyseur, et d'autre part de produire les calories nécessaires à la vaporisation de la charge et à l'endothermicité de la réaction de craquage.

L'unité NCC est opérée de préférence à haute sévérité, c'est-à-dire à forte température sortie réacteur (ROT) et à fort ratio de débits massiques catalyseur sur charge (C/O). La gamme large de conditions opératoires de l'unité NCC est donnée dans le tableau 1 ci-dessous:

Condition	Min	Max
ROT, °C	500	750
C/O, (kg/h)/(kg/h)	5	40

Tableau 1 : Gamme des conditions opératoires de l'unité de NCC

De manière préférée, la température de sortie réacteur est comprise entre 600°C et 730°C et le rapport C/O est compris entre 10 et 35, et de manière encore préférée compris entre 15 et 30.

Le catalyseur peut être tout type de catalyseur de craquage catalytique, de préférence
5 contenant une forte proportion de zéolite. Il pourra être additivé ou non à la ZSM-5 et pourra même être composé à 100 % de ZSM-5.

Dans le mode de réalisation dans lequel on réalise une étape a') dans laquelle on fractionne la fraction légère obtenue à l'issue de l'étape a) dans une unité de fractionnement (H) pour
10 obtenir une coupe légère de ladite fraction légère dont le point final d'ébullition est inférieur à 180°C et une coupe lourde de ladite fraction légère dont le point initial d'ébullition est supérieur à 120°C, on envoie alors ladite coupe légère de ladite fraction légère dans l'unité de craquage catalytique (C) (étape b), dans les mêmes conditions opératoires présentées ci-avant.

15

Etape c)

Selon l'invention, on sépare l'effluent issu de l'unité de craquage catalytique (C) dans une unité de fractionnement (D) pour obtenir au moins une fraction comprenant des hydrocarbures légers (comprenant notamment l'hydrogène, le méthane, l'éthane, le propane,
20 le butane), au moins une fraction oléfinique (comprenant notamment l'éthylène, le propylène, les C4 oléfiniques), et au moins une fraction liquide résiduelle comprenant des composés hydrocarbonés C5+

La fraction liquide résiduelle est au moins en partie et de préférence en totalité recyclée dans l'étape de craquage catalytique b) du procédé selon l'invention pour augmenter le rendement
25 en oléfines.

Etape d)

Dans un mode de réalisation selon l'invention, le procédé comprend une étape d) dans laquelle on envoie au moins une partie et de préférence la totalité de la fraction lourde des cires issue dans l'étape a), éventuellement en mélange avec au moins une partie et de
30 préférence la totalité de la coupe lourde de la fraction légère obtenue à l'issue de l'étape optionnelle a'), dans une unité d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation (F) en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation et opérant à une température comprise entre 250°C et 450°C, à une pression comprise entre 0,2 et 15 MPa, à une vitesse spatiale

comprise entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ et 10 h^{-1} , et à un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport compris entre 100 et 2000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

De préférence, l'étape d) opère à une température comprise entre 280 et 450 °C, et de manière encore plus préférée entre 320 et 420 °C, à une pression comprise entre 0,5 et 10 MPa, de manière plus préférée entre 1 à 9 MPa et de manière très préférée entre 2 et 8 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre $0,2 \text{ h}^{-1}$ et 7 h^{-1} , et de manière plus préférée entre $0,5 \text{ h}^{-1}$ et 5 h^{-1} , et à un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport compris entre 150 et 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et de manière plus préférée entre 300 et 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

La fraction lourde des cires envoyée à l'étape d) du procédé selon l'invention est une fraction bouillant au-dessus de la fraction légère issue de l'étape de séparation a)

Ladite fraction lourde comprend peu d'oléfines et peu de composés oxygénés, ces composés étant principalement présents dans les coupes légères produites par la synthèse Fischer-Tropsch.

Lorsque la fraction lourde des cires Fischer-Tropsch issu de l'étape a) selon l'invention, subit une étape d'hydrotraitement, ladite fraction lourde peut avantageusement être envoyée dans une étape d'élimination d'au moins une partie et de préférence la totalité de l'eau avant d'être envoyée dans l'étape e) d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation selon l'invention.

Ladite étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau peut avantageusement être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'homme du métier, par exemple par séchage, passage sur un dessicant, flash ou décantation.

Le catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation mis en œuvre lors de l'étape d) comprend avantageusement au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et au moins un solide acide de Bronsted, c'est-à-dire un solide pouvant libérer un ou plusieurs protons, et éventuellement un liant.

De préférence, ledit catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation comprend soit au moins un métal noble du groupe VIII choisi parmi le platine et le palladium, pris seuls ou en mélange, actifs sous leur forme réduite, 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 VIB

choisi parmi le molybdène et le tungstène, pris seuls ou en mélange, et utilisés de préférence sous leur forme sulfurée.

De manière préférée, ledit catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation comprend au moins un métal noble du groupe VIII choisi parmi le platine et le palladium, pris seuls ou en
5 mélange, et de préférence le platine, actif(s) sous leur (sa) forme réduite.

Dans le cas où ledit catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation comprend au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur en métal noble dudit catalyseur est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% en masse par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 0,05 et 4% en masse et de manière très préférée entre 0,10 et 2% en
10 masse.

Dans le cas où ledit catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt, la teneur en métal du groupe VIB dudit catalyseur est avantageusement comprise en équivalent oxyde entre 5 et 40% en masse par rapport au
15 catalyseur fini, de manière préférée entre 10 et 35% en masse et la teneur en métal du groupe VIII dudit catalyseur est avantageusement comprise en équivalent oxyde entre 0,5 et 10% en masse par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 1 et 8% en masse et de manière très préférée entre 1,5 et 6% en masse.

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

Avantageusement, le solide acide de Bronsted comprend et de préférence est constitué par de la silice alumine ou de la zéolithe Y.

Éventuellement, un liant peut également être utilisé durant l'étape de mise en forme du support. On utilise de préférence un liant lorsque la zéolithe est employée. 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,
30 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.

Un catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation préféré selon l'invention comporte avantageusement au moins un métal noble, ledit métal noble étant le platine et un solide acide de Bronsted de type silice-alumine, sans aucun liant. La teneur en silice de la silice-alumine, exprimée en pourcentage masse, est généralement comprise entre 1 et 95%,
 5 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.

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

Un catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation préféré utilisé dans le procédé selon l'invention, comprend une silice-alumine particulière. De préférence, ledit catalyseur comprend, 0,05 à 10% en masse, de préférence entre 0,1 et 5% masse d'au moins un métal
 15 noble du groupe VIII, de préférence choisi parmi le platine et le palladium (de manière préférée 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 masse, 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
 20 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,
- 25 - 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,
- 30 - 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 ,
- une teneur en composés alcalins ou alcalino-terreux inférieure à 300 ppm masse et de préférence inférieure à 200 ppm masse.

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 mésopores du catalyseur est avantageusement mesuré à partir du profil de répartition poreuse obtenu à l'aide d'un porosimètre au mercure.

De préférence, la dispersion du métal dudit catalyseur préféré 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 ou par microscopie électronique à transmission.

De préférence, le coefficient de répartition du métal noble dudit catalyseur préféré 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 le 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. Le coefficient de répartition du métal noble peut être mesuré par microsonde de Castaing.

Le sel de métal noble est avantageusement introduit par une des méthodes usuelles utilisées pour déposer le métal à la surface d'un solide. 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 solide à imprégner. Avant 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 d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation préféré utilisé dans le procédé selon l'invention 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% masse d'oxyde d'un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium et un support non zéolithique à base de silice - alumine contenant une

quantité supérieure à 5% masse et inférieure ou égale à 95% masse de silice (SiO_2), ledit catalyseur présentant les caractéristiques suivantes :

- un diamètre moyen mésoporeux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 2 et 14 nm,
- 5 - 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 ,
- 10 - 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 supérieur à 20 nm, inférieur à 0,1 ml/g,
- 15 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur 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,
- 20 - une densité de remplissage tassée supérieure à 0,7 g/ml.

Un autre catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation préféré utilisé dans le procédé selon l'invention comprend (et de préférence est essentiellement constitué de) 0,05 à 10% en masse et de préférence 0,1 et 5% masse d'au moins un métal noble du groupe VIII, de préférence choisi 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 masse, 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 150 à 600 m^2/g et de préférence comprise entre 200 m^2/g et 600 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 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 et de manière très préférée entre 0,2 et 0,8 ml/g,
- une teneur en composés alcalins ou alcalino-terreux inférieure à 300 ppm masse et de préférence inférieure à 200 ppm masse.

De préférence, la dispersion dudit catalyseur préféré utilisé dans l'étape b) 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%.

De préférence, le coefficient de répartition du métal noble dudit catalyseur préféré utilisé dans l'étape d) 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.

Durant cette étape d) la fraction entrant dans le réacteur subit au contact du catalyseur et en présence d'hydrogène essentiellement des réactions d'hydrocraquage qui, accompagnées de réactions d'hydroisomérisation des n-paraffines, vont permettre d'améliorer la qualité des produits formés et plus particulièrement les propriétés à froid du kérosène et du gazole, et également d'obtenir de très bons rendements en distillats moyens. La conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égal à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 50% poids, souvent d'au moins 60% et de préférence supérieure ou égal à 70%.

La conversion est définie comme :

Conversion des 370°C + en 370°C = $\frac{[(\% \text{ masse des } 370^\circ\text{C- effluent}) - (\% \text{ masse des } 370^\circ\text{C- charge})]}{[100 - (\% \text{ masse des } 370^\circ\text{C- charge})]}$,

avec :

- % masse des 370°C- effluent = fraction massique en composés ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C dans les effluents,
- % masse des 370°C- charge = fraction massique en composés ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C dans la charge d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation.

5 L'effluent issu de l'étape d) d'hydrocraquage et hydroisomérisation ne contient plus de composés oléfinique et de composés oxygénés et est craqué et isomérisé.

Etape e)

10 Le procédé selon l'invention comprend une étape e) dans laquelle on sépare l'effluent issue de l'unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation dans une unité de fractionnement (G) en une fraction de distillats moyens, une coupe naphta ayant une température maximale d'ébullition inférieure à 180°C, et une fraction lourde non convertie ayant un point d'ébullition initial supérieur à 340°C, de préférence supérieur à 370°C et de manière préférée supérieur à 380°C également appelée UCO ou « *unconverted oil* » selon la terminologie anglo-saxonne.

15 La fraction liquide, résidu non convertie, (UCO) contenant des produits dont le point d'ébullition initial est supérieur à 340°C, de préférence supérieur à 370°C et de manière préférée supérieur à 380°C et issue de la distillation est au moins en partie et de préférence en totalité recyclé dans l'étape d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation d) du procédé selon l'invention pour augmenter le rendement en distillats moyens.

Etape f)

25 Selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de la coupe naphta obtenue à l'issue de l'étape e) est envoyée à l'étape b) dans l'unité de craquage catalytique (C). En effet, l'utilisation de la coupe naphta obtenue à l'étape e) permet de maximiser la production en oléfines tout en gardant le rendement en distillat moyen constant.

Etape g) (optionnelle)

30 Le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre une étape dans laquelle au moins une partie et de préférence la totalité de la coupe lourde de la fraction légère issue de l'étape a') est envoyée dans une unité d'hydrotraitement (I), préalablement à l'étape d'hydroisomérisation h). Dans le cas où elle est mise en œuvre, l'étape d'hydrotraitement est avantageusement mise en œuvre dans des conditions opératoires et catalytiques identiques

à celles mise en œuvre pour les étapes d'hydrotraitement de la fraction légère et/ou de la fraction lourde issue de l'étape a), telle(s) que décrite(s) ci-avant. Le catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans cette étape d'hydrotraitement peut avantageusement être identique ou différent de ceux mis en œuvre dans les étapes d'hydrotraitement de la fraction

5 légère et/ou de la fraction lourde issue de l'étape a) , telle(s) que décrite(s) ci-avant. L'effluent issu de l'unité d'hydrotraitement (I) peut avantageusement être envoyé dans une étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau formée durant l'étape d'hydrotraitement, et de préférence de la totalité de l'eau formée avant d'être envoyé dans l'étape h) d'hydroisomérisation. Ladite étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau peut

10 avantageusement être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'homme du métier, par exemple par séchage, passage sur un dessicant, flash ou décantation.

Etape h) (optionnelle)

Selon l'invention, le procédé peut éventuellement comprendre une étape dans laquelle au

15 moins une partie et de préférence de la totalité de l'effluent issu de l'étape g) est envoyée dans une unité d'hydroisomérisation (J) en présence d'un catalyseur d'hydroisomérisation comprenant au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique, et un support comprenant et de préférence constitué d'au moins une zéolithe IZM-2 et au moins un liant, l'étape h) opérant à une température comprise entre 200 et 450°C, une pression

20 comprise entre 1 et 15 MPa, une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport compris entre 100 et 2000 Normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

De préférence, ladite étape h) opère à une température comprise entre 250°C et 450°C et de

25 manière préférée entre 300 et 450°C, une pression comprise entre 1 et 10 MPa et de préférence comprise entre 1 et 9 MPa, une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 7 h⁻¹ et de préférence entre 0,5 et 5h⁻¹, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport compris entre 150 et 2000 Normaux litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 150 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

30

Le catalyseur utilisé dans l'étape h) d'hydroisomérisation comprend et de préférence constitué d'au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique, et un support comprenant et de préférence constitué d'au moins une zéolithe IZM-2 et au moins un liant.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est avantageusement de type bifonctionnel, c'est-à-dire qu'il possède une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante.

- 5 De préférence, le métal noble du groupe VIII est choisi parmi le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium ou le platine, pris seuls ou en mélange et de manière préférée parmi le platine et le palladium, pris seul ou en mélange.

Le ou lesdits métaux sont avantageusement utilisés sous leur forme réduite.

- De préférence, la teneur en métal noble dudit catalyseur est avantageusement comprise
10 entre 0,01 et 5% en poids de manière préférée entre 0,1 et 4% en poids et de manière très préférée entre 0,1 et 2% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

Selon un mode préféré, ledit catalyseur peut également comprendre de l'étain en plus dudit ou desdits métal(aux) noble(s), le teneur en étain étant de préférence comprise entre 0,1 et 0,5% en poids par rapport à la masse totale de catalyseur.

15

La zéolithe IZM-2 utilisée dans le catalyseur de l'étape h) est un solide microporeux cristallisé présentant une structure cristalline décrite dans la demande de brevet FR 2 918 050. Le procédé de préparation de la zéolithe IZM-2 est également décrit dans ladite demande.

- 20 Ledit solide IZM-2 présente une composition chimique exprimée sur une base anhydre, en termes de moles d'oxydes, définie par la formule générale suivante : $XO_2 : aY_2O_3 : bM_2/nO$, dans laquelle X représente au moins un élément tétravalent, Y représente au moins un élément trivalent et M est au moins un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux de valence n.

- 25 X est préférentiellement choisi parmi le silicium, le germanium, le titane et le mélange d'au moins deux de ces éléments tétravalents, très préférentiellement X est le silicium et Y est préférentiellement choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium et le gallium, très préférentiellement Y est l'aluminium. M est préférentiellement choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium et le mélange d'au moins deux de ces
30 métaux et très préférentiellement M est le sodium. De manière préférée, X représente le silicium, le solide cristallisé IZM-2 selon l'invention est alors un solide entièrement silicique lorsque l'élément Y est absent de la composition dudit solide IZM-2. Il est également avantageux d'employer comme élément X un mélange de plusieurs éléments X, en particulier un mélange de silicium avec un autre élément X choisi parmi le germanium et le

titane, de préférence le germanium. Ainsi, lorsque le silicium est présent en mélange avec un autre élément X, le solide cristallisé IZM-2 selon l'invention est alors un métalosilicate cristallisé présentant un diagramme de diffraction des rayons X identique à celui décrit dans le tableau 1 lorsqu'il se trouve sous sa forme calcinée. De manière encore plus préférée et

5 en présence d'un élément Y, X étant le silicium et Y étant l'aluminium : le solide cristallisé IZM-2 selon l'invention est alors un aluminosilicate

De préférence, la zéolithe IZM-2 est sous forme aluminosilicate.

De préférence, le rapport molaire du nombre d'atomes de silicium sur le nombre d'atomes d'aluminium Si/Al est inférieur à 200, de préférence inférieure à 150, de manière très

10 préférée inférieure à 120.

La zéolithe IZM-2 entrant dans la composition du support du catalyseur selon l'invention est avantageusement échangée par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium de la zéolithe IZM-2 qui une fois

15 calcinée conduit à la forme acide (H^+) de ladite zéolithe IZM-2. Cette étape d'échange peut être effectuée à toute étape de la préparation du catalyseur, c'est-à-dire après l'étape de préparation de la zéolithe IZM-2, après l'étape de mise en forme de la zéolithe IZM-2 par un liant minéral poreux, ou encore après l'étape d'introduction du métal hydro-déshydrogénant. De préférence l'étape d'échange est effectuée après l'étape de mise en forme de la zéolithe

20 IZM-2.

Ladite zéolithe IZM-2 entrant dans la composition du support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est avantageusement au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme acide (H^+).

25 De préférence, ledit catalyseur de l'étape h) comprend de 2 à 80% en poids de zéolithe IZM-2, de manière très préférée de 5 à 50% en poids et de manière encore préférée de 5 à 30% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

Selon l'invention, le support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention contient un

30 liant. Ledit liant peut avantageusement être amorphe ou cristallisé. De préférence, ledit liant est avantageusement choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore et la zircone, pris seuls ou en mélange. On peut choisir également les aluminates. De préférence, ledit liant du support est l'alumine. De manière préférée, ledit liant du support est une matrice contenant de l'alumine sous toutes ses

formes connues de l'homme du métier, telles que par exemple les alumines de type alpha, gamma, éta, delta. Lesdites alumines diffèrent par leur surface spécifique et leur volume poreux. Ledit liant du support se présente de préférence sous la forme de billes, grains ou extrudés.

- 5 De préférence, ledit catalyseur comprend de 5 à 98% en poids de liant, de manière très préférée de 10 à 95% en poids et de manière encore préférée de 20 à 95% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

10 Le support du catalyseur utilisé dans l'étape h) selon l'invention peut avantageusement être préparé selon toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier.

Selon un mode de préparation préféré, ladite zéolithe cristallisée IZM-2 peut avantageusement être introduite au cours de la mise en solution ou en suspension des composés d'alumine avantageusement utilisés selon l'invention. Ladite zéolithe cristallisée IZM-2 peut être, sans que cela soit limitatif, par exemple sous forme de poudre, poudre
15 broyée, suspension, suspension ayant subi un traitement de désagglomération. Ainsi, par exemple, ladite zéolithe cristallisée peut avantageusement être mise en suspension acidulée ou non à une concentration ajustée à la teneur finale en solide IZM-2 visée dans le catalyseur utilisé selon la présente invention. Cette suspension appelée couramment une barbotine est alors mélangée avec les composés d'alumine.

20 Le support du catalyseur utilisé dans l'étape h) selon l'invention peut avantageusement être mis en forme par toute technique connue de l'homme du métier. La mise en forme peut avantageusement être réalisée par exemple par extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte ("oil-drop"), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier.

25 La mise en forme peut avantageusement également être réalisée en présence des différents constituants du catalyseur et extrusion de la pâte minérale obtenue, par pastillage, mise en forme sous forme de billes au drageoir tournant ou au tambour, coagulation en goutte, "oil-drop", "oil-up", ou tout autre procédé connu d'agglomération d'une poudre contenant de l'alumine et éventuellement d'autres ingrédients choisis parmi ceux mentionnés plus haut.

30 Par ailleurs, les supports mis en œuvre dans le procédé selon la présente invention peuvent avantageusement avoir été traités ainsi qu'il est bien connu de l'homme du métier par des additifs pour faciliter la mise en forme et/ou améliorer les propriétés mécaniques finales des supports. A titre d'exemple d'additifs, on peut citer notamment la cellulose, la carboxyméthyl-cellulose, la carboxy-ethyl-cellulose, du tall-oil, les gommes xanthaniques, des agents tensio-
35 actifs, des agents flocculants comme les polyacrylamides, le noir de carbone, les amidons,

l'acide stéarique, l'alcool polyacrylique, l'alcool polyvinylique, des biopolymères, le glucose, les polyéthylènes glycols, etc.

L'extrusion peut avantageusement être réalisée par n'importe quel outil conventionnel, disponible commercialement. La pâte issue du malaxage est avantageusement extrudée à travers une filière, par exemple à l'aide d'un piston ou d'une mono-vis ou double vis d'extrusion. Cette étape d'extrusion peut avantageusement être réalisée par toute méthode connue de l'homme de métier.

Le support du catalyseur mis en œuvre dans l'étape h) selon la présente invention est ensuite avantageusement soumis à une étape de séchage réalisée selon toute technique connue de l'homme du métier.

De préférence, le séchage est effectué sous flux d'air. Ledit séchage peut également être avantageusement effectué sous flux de tout gaz oxydant, réducteur ou inerte. De préférence, le séchage est avantageusement effectué entre 50 et 180 °C, de manière préférée entre 60 et 150 °C et de manière très préférée entre 80 et 130 °C.

Ledit support, éventuellement séché, subit ensuite de préférence, une étape de calcination. Ladite étape de calcination est avantageusement réalisée en présence d'oxygène moléculaire, par exemple en effectuant un balayage d'air, à une température avantageusement supérieure à 200 °C et inférieure ou égale à 1100 °C. Ladite étape de calcination peut avantageusement être effectuée en lit traversé, en lit léché ou en atmosphère statique. Par exemple, le four utilisé peut être un four rotatif tournant ou être un four vertical à couches traversées radiales. De préférence, ladite étape de calcination est effectuée entre plus d'une heure à 200 °C à moins d'une heure à 1100 °C. La calcination peut avantageusement être opérée en présence de vapeur d'eau et / ou en présence d'une vapeur acide ou basique. Par exemple, la calcination peut être réalisée sous pression partielle d'ammoniaque.

Des traitements post-calcination peuvent éventuellement être effectués, de manière à améliorer les propriétés du support, par exemple texturales.

Le support IZM-2 / liant du catalyseur mis en œuvre dans l'étape h) selon la présente invention peut ainsi être éventuellement soumis à un traitement hydrothermal en atmosphère confinée. On entend par traitement hydrothermal en atmosphère confinée un traitement par passage à l'autoclave en présence d'eau à une température supérieure à la température ambiante.

Au cours de ce traitement hydrothermal, on peut avantageusement traiter le support. Ainsi, on peut avantageusement imprégner le support, préalablement à son passage à l'autoclave, l'autoclavage étant fait soit en phase vapeur, soit en phase liquide, cette phase vapeur ou liquide de l'autoclave pouvant être acide ou non. Cette imprégnation, préalable à

5 l'autoclavage, peut avantageusement être acide ou non. Cette imprégnation, préalable à l'autoclavage peut avantageusement être effectuée à sec ou par immersion du support dans une solution aqueuse acide. Par imprégnation à sec, on entend mise en contact du support avec un volume de solution inférieur ou égal au volume poreux total du support. De préférence, l'imprégnation est réalisée à sec.

10 L'autoclave est de préférence un autoclave à panier rotatif tel que celui défini dans la demande brevet EP-A-0 387 109.

La température pendant l'autoclavage peut être comprise entre 100 et 250°C pendant une période de temps comprise entre 30 minutes et 3 heures.

15 La fonction hydro-déshydrogénante peut avantageusement être introduite à toute étape de la préparation, de manière très préférée après mise en forme dudit support IZM-2 / liant. La mise en forme est avantageusement suivie d'une calcination, la fonction hydro-déshydrogénante peut également avantageusement être introduite avant ou après cette calcination. La préparation se termine généralement par une calcination à une température

20 de 250 à 600°C. Une autre des méthodes préférées selon la présente invention consiste avantageusement à mettre en forme le support IZM-2 / liant après un malaxage de ce dernier, puis passage de la pâte ainsi obtenue au travers d'une filière pour former des extrudés. La fonction hydro-déshydrogénante peut avantageusement être alors introduite en partie seulement ou en totalité, au moment du malaxage. Elle peut également

25 avantageusement être introduite par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur le support calciné.

D'une façon préférée, le support est imprégné par une solution aqueuse. L'imprégnation du support est de préférence effectuée par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier. L'imprégnation peut avantageusement être effectuée en une seule

30 étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final.

La fonction hydro-déshydrogénante peut avantageusement être introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, par une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un oxyde d'au moins un métal choisi dans le groupe parmi les métaux nobles du groupes VIII.

Les métaux nobles du groupe VIII du catalyseur de la présente invention peuvent avantageusement être présents en totalité ou partiellement sous forme métallique et/ou oxyde.

Les sources d'éléments nobles du groupe VIII qui peuvent avantageusement être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Pour les métaux nobles on utilise les halogénures, par exemple les chlorures, les nitrates, les acides tels que l'acide chloroplatinique, les hydroxydes, les oxychlorures tels que l'oxychlorure ammoniacal de ruthénium. On peut également avantageusement utiliser les complexes cationiques tels que les sels d'ammonium lorsque l'on souhaite déposer le platine sur le solide IZM-2 par échange cationique.

Les catalyseurs ainsi 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 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.

De préférence, les catalyseurs mis en œuvre dans le procédé selon l'invention ont la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est avantageusement utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut avantageusement être utilisée.

Le métal noble contenu dans ledit catalyseur est avantageusement sous forme réduite. La réduction du métal est avantageusement réalisée par le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 0,1 et 25 MPa. 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 cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 normaux m³ hydrogène par m³ catalyseur et la pression totale maintenue constante à 0,1 MPa. Toute méthode de réduction ex-situ peut avantageusement être envisagée.

Les conditions opératoires mises en œuvre dans l'étape h) permettent d'obtenir un effluent isomérisé ne contenant peu ou plus de composés oléfinique et de composés oxygénés.

Etape i) (optionnelle)

- 5 Au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent isomérisé issu de l'étape h) est envoyé dans une unité de fractionnement (G), en mélange avec l'effluent issu de l'unité hydrocraquage/hydroisomérisation (F) (étape d) pour obtenir au moins une fraction distillats moyens, une coupe naphta ayant une température maximale d'ébullition inférieure à 180 °C et une fraction lourde convertie, dans les mêmes conditions opératoires décrits à l'étape e)
- 10 ci-avant.

Description des figures

La figure 1 illustre un mode de réalisation dans lequel la totalité de la fraction légère du condensats est envoyée dans une unité de craquage catalytique de naphta (C).

- 15 La figure 2 illustre un mode de réalisation dans lequel la fraction légère du condensats est fractionnée pour obtenir une coupe légère de ladite fraction légère dont le point final d'ébullition est inférieur à 180 °C et une coupe lourde de ladite fraction légère dont le point initial d'ébullition est supérieur à 120 °C. Dans ce mode de réalisation, la coupe légère de la fraction légère est envoyée dans une unité de craquage catalytique (C), et la coupe lourde
- 20 de la fraction légère est envoyée dans une unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F), en mélange avec la fraction lourde de cires.

- La figure 3 illustre un mode de réalisation dans lequel la fraction légère du condensats est fractionnée pour obtenir une coupe légère de ladite fraction légère dont le point final d'ébullition est inférieur à 180 °C et une coupe lourde de ladite fraction légère dont le point
- 25 initial d'ébullition est supérieur à 120 °C. Dans ce mode de réalisation, la coupe légère de la fraction légère est envoyée dans une unité de craquage catalytique (C), et la coupe lourde de la fraction légère est envoyée dans une unité d'hydrotraitement (I) puis une unité d'hydroisomérisation (J).

- La figure 4 est une représentation schématique d'un procédé selon l'art antérieur dans lequel
- 30 la fraction légère issue de la synthèse Fischer-Tropsch est envoyée dans une unité de vapocraquage.

Sur les figures 1, 2, 3 et 4, les mêmes références désignent des éléments identiques ou analogues.

Sur la figure 1, le gaz de synthèse **1**, gaz composé majoritairement de monoxyde de carbone et d'hydrogène, est dirigé vers un unité de synthèse Fischer-Tropsch (A). La fraction gazeuse aux conditions opératoires de la synthèse Fischer-Tropsch est composée de la fraction de gaz non convertie, de la partie hydrocarbonés légère et de l'eau formée par la synthèse Fischer-Tropsch. Ces trois phases sont séparées par refroidissement puis flash. La fraction gaz est de préférence recyclée avec le gaz de synthèse **1** de façon à augmenter la conversion totale et le rendement matière. La fraction aqueuse est traitée avant d'être renvoyée dans le procédé ou à l'extérieur. La fraction légère **2**, ou condensat, est quant à elle envoyée vers une unité d'hydrotraitement (B). Cette étape d'hydrotraitement est optionnelle. L'effluent **3** issu de l'étape d'hydrotraitement ne contient plus de composés oléfiniques et de composés oxygénés. L'effluent **3** issu de l'étape d'hydrotraitement est envoyé vers une unité de craquage catalytique du naphta (C) après élimination de l'eau et de la fraction gazeuse contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone. L'effluent **4** produit par l'enchaînement de l'étape d'hydrotraitement et de craquage catalytique du naphta contient majoritairement des composés gazeux dans les conditions normales, i.e. à une température de 20 °C et à pression atmosphérique (1 013,25 hPa). L'effluent **4** est envoyé vers une unité de séparation (D) pour récupérer au moins une fraction d'hydrocarbures légers **5**, au moins une fraction oléfinique **6** et au moins une fraction liquide résiduelle **7**. La séparation est effectuée par tout procédé connu par l'homme du métier mais plus particulièrement par une succession de distillations. Une partie de la fraction liquide **7** peut être recyclée vers l'unité de craquage catalytique du naphta (C) via la ligne **8**.

La fraction lourde **9** issue de la synthèse Fischer-Tropsch correspond à la fraction liquide aux conditions opératoires de la section réactionnelle. La coupe lourde **9** peut être dirigée vers une unité d'hydrotraitement (E). Cette étape d'hydrotraitement est optionnelle car cette partie de l'effluent contient peu d'oléfines et peu d'oxygénés, composés principalement présents dans la fraction légère **2** produite par la synthèse Fischer-Tropsch. L'effluent **10** est envoyé après élimination de l'eau vers une unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F). L'effluent **11** issu de l'enchaînement des étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage / hydroisomérisation est envoyé vers une unité de séparation (G). La séparation est effectuée par tout procédé connu par l'homme du métier mais plus particulièrement par distillation. A

l'issu de cette étape de séparation, quatre flux principaux sont produits : une coupe légère **12** assimilée à un naphta dont la température maximale d'ébullition est inférieure à 180 °C, une coupe intermédiaire **13** équivalent à un kérosène de point initial d'ébullition supérieur à 120 °C et point final d'ébullition inférieur à 250 °C, une coupe lourde **14** équivalent d'un gazole composé de produit de points d'ébullition compris entre 120 °C et 370 °C, et une coupe très lourde **15** correspondant à la fraction non convertie à l'étape d'hydrocraquage/hydroisomérisation. Cet effluent **15** peut être recyclé vers l'unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F). La coupe **12** peut être envoyée totalement ou en partie au niveau de l'unité de craquage catalytique (C), via la ligne **16**, pour maximiser le rendement en oléfines légères issues du procédé de craquage catalytique du naphta.

Sur la figure 2, le gaz de synthèse **1** est dirigé vers un unité de synthèse Fischer-Tropsch (A). La fraction légère **2**, ou condensats, est envoyée vers une unité de séparation (H). La séparation est effectuée par tout procédé connu par l'homme du métier mais plus particulièrement par distillation. La séparation est effectuée de façon à obtenir une coupe légère **17** dont le point final d'ébullition est inférieur à 180 °C et une coupe lourde **18** dont le point initial d'ébullition est supérieure à 120 °C. La coupe légère **17** est envoyée vers l'unité d'hydrotraitement (B). Cette étape d'hydrotraitement est optionnelle. L'effluent **3** issu de l'étape d'hydrotraitement ne contient plus de composés oléfiniques et de composés oxygénés. L'effluent **3** issu de l'étape d'hydrotraitement est envoyé vers une unité de craquage catalytique du naphta (C) après élimination de l'eau et de la fraction gazeuse contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone. L'effluent **4** produit par l'enchainement de l'étape d'hydrotraitement et de craquage catalytique du naphta contient majoritairement des composés gazeux dans les conditions normales, i.e. à une température de 20°C et à pression atmosphérique (1 013,25 hPa). L'effluent **4** est envoyé vers une unité de séparation (D) pour récupérer une fraction d'hydrocarbures légers **5**, une fraction oléfinique **6** et une fraction liquide résiduelle **7**. Tout ou une partie de la fraction liquide **7** peut être recyclée vers l'unité de craquage catalytique du naphta (C), via la ligne **8**. La fraction lourde **9** issue de la synthèse Fischer-Tropsch correspond à la fraction liquide aux conditions opératoires de section réactionnelle. Cette fraction est mélangée avec la coupe **18** issue de l'unité de séparation (H) pour former le flux **19**. Le flux **19** peut être dirigée vers une unité d'hydrotraitement (E). Cette étape d'hydrotraitement est optionnelle car cette partie de l'effluent contient peu d'oléfiniques et peu d'oxygénés, composés principalement présents dans la fraction légère **2** produite par la synthèse Fischer-Tropsch. L'effluent **10** est envoyé après

élimination de l'eau vers une unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F). L'effluent **11** issu de l'enchaînement des étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage/hydroisomérisation est envoyé vers une unité de séparation (G). La séparation est effectuée par tout procédé connu par l'homme du métier mais plus particulièrement par distillation. A l'issu de cette étape de

5 séparation, quatre flux principaux sont produits : une coupe légère **12** assimilée à un naphta dont la température maximale d'ébullition est inférieure à 180 °C, une coupe intermédiaire **13** équivalent à un kérosène de point initial d'ébullition supérieur à 120 °C et point final d'ébullition inférieur à 250 °C, une coupe lourde **14**, équivalent d'un gazole composé de produit de points d'ébullition compris entre 120 °C et 370 °C, et une coupe très lourde **15**

10 correspond à la fraction non convertie à l'étape d'hydrocraquage/hydroisomérisation. Cet effluent **15** peut-être est recyclé vers l'unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F). La coupe **12** peut être envoyée totalement ou en partie vers l'unité de craquage catalytique (C) pour maximiser le rendement en oléfines légères issues du procédé de craquage catalytique du naphta, via la ligne **16**.

15

Sur la figure 3, le gaz de synthèse **1** est dirigé vers un unité de synthèse Fischer-Tropsch (A). La fraction légère **2**, ou condensats, est envoyée vers une étape de séparation (H). La est effectuée par tout procédé connu par l'homme du métier mais plus particulièrement par distillation. La séparation est effectuée de façon à obtenir une coupe légère **17** dont le point

20 final d'ébullition est inférieur à 180 °C et une coupe lourde **18** dont le point initial d'ébullition est supérieure à 120 °C. La coupe légère **17** est envoyée vers l'unité d'hydrotraitement (B). Cette étape d'hydrotraitement est optionnelle. L'effluent **3** issu de l'étape d'hydrotraitement ne contient plus de composés oléfiniques et de composés oxygénés. L'effluent **3** issu de l'étape d'hydrotraitement est envoyé vers une unité de craquage catalytique du naphta (C)

25 après élimination de l'eau et de la fraction gazeuse contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone. L'effluent **4** produit par l'enchainement de l'étape d'hydrotraitement et de craquage catalytique du naphta contient majoritairement des composés gazeux dans les conditions normales, i.e. à une température de 20°C et à pression atmosphérique (1 013,25 hPa). L'effluent **4** est envoyé vers une unité de séparation

30 (D) pour récupérer une fraction d'hydrocarbures légers **5**, une fraction oléfinique **6** et une fraction liquide résiduelle **7**. Tout ou une partie de la fraction liquide **7** peut être recyclée vers l'unité de craquage catalytique du naphta (C), via la ligne **8**.

La coupe lourde **18** issue de l'étape de séparation est envoyée vers une unité d'hydrotraitement (I). L'effluent **20** issu de l'étape d'hydrotraitement ne contient plus de

composés oléfiniques et de composés oxygénés. L'effluent **20** issu de l'étape d'hydrotraitement est envoyé vers une unité d'hydroisomérisation (J).

La fraction lourde **9** issue de la synthèse Fischer-Tropsch correspond à la fraction liquide aux conditions opératoires de section réactionnelle. La fraction lourde **9** peut être dirigée vers une unité d'hydrotraitement (E). Cette étape d'hydrotraitement est optionnelle car cette partie de l'effluent contient peu d'oléfines et peu d'oxygénés, composés principalement présents dans la coupe légère produite par la synthèse Fischer-Tropsch. L'effluent **10** est envoyé après élimination de l'eau vers une unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F). L'effluent **11** issu de l'enchaînement des étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage/hydroisomérisation est mélangé avec l'effluent **21** issu de l'unité d'hydroisomérisation (J). Le mélange **22** est envoyé vers une unité de séparation (G). La séparation est effectuée par tout procédé connu par l'homme du métier mais plus particulièrement par distillation. A l'issue de cette étape de séparation, quatre flux principaux sont produits : une coupe légère **12** assimilée à un naphta dont la température maximale d'ébullition est inférieure à 180 °C, une coupe intermédiaire, **13**, équivalent à un kérosène de point initial d'ébullition supérieur à 120 °C et point final d'ébullition inférieur à 250 °C, une coupe lourde **14**, équivalent d'un gazole composé de produit de points d'ébullition compris entre 120 °C et 370 °C, une coupe très lourde **15** correspond à la fraction non convertie à l'étape d'hydrocraquage/hydroisomérisation. Cet effluent **15** peut-être est recyclé vers l'unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F). La coupe **12** peut être envoyée totalement ou en partie au niveau de l'unité de craquage catalytique (C), via la ligne **16**, pour maximiser le rendement en oléfiniques légères issues du procédé de craquage catalytique du naphta.

Les exemples illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples

Exemple 1 (conforme à l'invention) :

L'exemple 1 illustre le mode de réalisation selon la figure 1.

L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch comprend deux fractions, une fraction légère, appelée condensat, et une fraction lourde, appelée cires. Les caractéristiques de la fraction légère issue de la synthèse Fischer-Tropsch sont donnés dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1: Composition de la fraction légère

	Unité	Teneur
Paraffines	[%pds]	73
Oléfines	[%pds]	20
Oxygénés	[%pds]	7

La fraction légère et la fraction lourde sont envoyées respectivement dans une étape d'hydrotraitement en présence d'un catalyseur d'hydrotraitement comprenant 11,4 % pds de NiO et 8 % poids de MoO₃ sur un support alumine et opérant à une température de 330 °C, à une pression de 0,65 MPa, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 600 normaux litres par litre, et à une vitesse volumique horaire de 2 h⁻¹.

La fraction légère hydrotraitée, dont le point d'ébullition final est inférieur à 370 °C, est envoyée dans l'étape b) de craquage catalytique. Cette étape est réalisée à haute sévérité (T=650 °C, C/O=15) en présence d'un catalyseur composé à 100 % de ZSM-5.

La fraction lourde hydrotraitée est envoyée dans une étape d) d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation comprenant 0,3% poids de Pt sur un support SiAl et opérant à une température de 360 °C, à une pression de 0,65 MPa, à une vitesse spatiale de 2 h⁻¹, et à un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 600 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

L'effluent issu de l'étape d) d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation est ensuite envoyé dans l'étape de fractionnement e) pour séparer une fraction essence, une fraction distillats moyens (kérosène et gazole), une fraction non convertie, et une coupe naphta qui est envoyée à l'étape b) de craquage catalytique.

L'effluent issu de l'unité de craquage catalytique est ensuite envoyé à l'étape c) pour obtenir au moins une fraction comprenant des hydrocarbures légers, au moins une fraction oléfinique, et au moins une fraction liquide résiduelle.

Le bilan matière selon le schéma est donné dans le Tableau 2 ci-après. La consommation d'hydrogène étant très faible, elle est négligée dans cet exemple.

Tableau 2 : Bilan matière selon le schéma en faisant référence au flux de la figure 1

Description (Flux)	[-]	Condensat (2)	Oléfines (6)	Hydrocarbures légers (5)	Fraction liquide résiduelle (7)
Débit	[t/h]	55	34	8	13

Le débit d'oléfines est augmenté de 17 % pds par rapport à l'exemple 2 illustrant un schéma non-conforme à l'invention.

5

Exemple 2 (non conforme à l'invention) :

L'exemple 2 est non conforme à l'invention en ce que la fraction légère issue de la synthèse Fischer-Tropsch est envoyée dans une unité de vapocraquage (température : 850 °C ; pression : 0,25 MPa ; taux de vapeur : 0,25 % poids) selon un schéma représenté sur la figure 4. De plus, la coupe assimilée à la coupe naphta issue de l'unité de fractionnement (G) de l'effluent d'hydrocraquage/hydroisomérisation n'est pas envoyée dans l'unité de vapocraquage.

Les conditions opératoires et les catalyseurs utilisés dans l'exemple 2 sont identiques à ceux utilisés dans l'exemple 1 selon l'invention dans les étapes et d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation. Le bilan matière selon le schéma est donné dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Bilan matière selon le schéma de l'art antérieur en se référant aux flux de la figure 4

Description	[-]	Condensat (2)	Oléfines (6)	Hydrocarbures légers (5)	Fraction liquide résiduelle (7)
Débit	[t/h]	55	29	13	13

20

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'oléfines et de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse de Fischer-Tropsch comprenant au moins les étapes suivantes :

- 5 a) on récupère ladite charge paraffiniques issue d'une unité de Fischer-Tropsch (A), ladite charge paraffiniques comprenant au moins une fraction légère, appelée condensat, et une fraction lourde, appelée cires ;
- b) on envoie au moins une partie de ladite fraction légère dans une unité de craquage catalytique (C) ;
- 10 c) on sépare l'effluent issu de l'unité de craquage catalytique dans une unité de fractionnement (D) pour obtenir au moins une fraction comprenant des hydrocarbures légers, au moins une fraction oléfinique, et au moins une fraction liquide résiduelle ;
- d) on envoie au moins une partie ladite fraction lourde dans une unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F) en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation ;
- 15 e) on sépare l'effluent issu de l'unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation dans une unité de fractionnement (G) pour obtenir une fraction de distillats moyens, une coupe naphta ayant une température maximale d'ébullition inférieure à 180 °C, et
- 20 une fraction lourde non convertie ;
- f) on envoie au moins une partie de ladite coupe naphta issue de l'unité de fractionnement dans l'unité de craquage catalytique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on réalise :

- 25 - une étape a') supplémentaire dans laquelle on fractionne ladite fraction légère obtenue à l'étape a) dans une unité de fractionnement (H) pour obtenir une coupe légère de ladite fraction légère dont le point final d'ébullition est inférieur à 180 °C et une coupe lourde de ladite fraction légère dont le point initial d'ébullition est supérieur à 120 °C ;
- 30 - une étape b) dans laquelle on envoie ladite coupe légère de ladite fraction légère issue de l'étape a') dans ladite unité de craquage catalytique (C).

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel on réalise une étape supplémentaire a'') dans laquelle on envoie ladite coupe lourde de ladite fraction légère obtenue à l'issue de l'étape a') dans ladite unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F), en mélange avec ladite fraction lourde issue de l'étape a).
- 5 4. Procédé selon la revendication 2, dans lequel on réalise une étape g) dans laquelle on envoie ladite coupe lourde de ladite fraction légère obtenue à l'issue de l'étape a') dans une unité d'hydrotraitement (I) pour obtenir une coupe lourde hydrotraitée de ladite fraction légère.
- 10 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel on réalise une étape h) dans laquelle on envoie ladite coupe lourde hydrotraitée de ladite fraction légère obtenue à l'issue de l'étape g) dans l'unité d'isomérisation (J).
- 15 6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel on réalise une étape i) dans laquelle on envoie l'effluent issu de l'unité d'isomérisation (J) de l'étape h) est envoyé dans l'unité de fractionnement (G), en mélange avec l'effluent issu de l'unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (F).
- 20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel avant l'étape b) on envoie ladite fraction légère et/ou ladite fraction lourde obtenue(s) à l'issue de l'étape a) est dans une unité d'hydrotraitement.
- 25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel on recycle au moins en partie ladite fraction liquide résiduelle obtenue à l'issue de l'étape c) à l'étape b).
- 30 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel on recycle au moins en partie ladite fraction lourde non convertie obtenue à l'issue de l'étape e) à l'étape d).
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel on envoie l'intégralité de ladite coupe naphta issue de l'unité de fractionnement dans l'unité de craquage catalytique.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'unité de craquage catalytique comprend un catalyseur comprenant une zéolite ZSM-5.
- 5 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le catalyseur de l'unité d'hydrocraquage/hydroisomérisation (C) comprend au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII et au moins un solide acide de Bronsted.
- 10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, dans lequel le catalyseur de l'unité d'isomérisation (J) comprend au moins un métal noble du groupe VIII et un support comprenant au moins une zéolithe IZM-2 et au moins un liant.

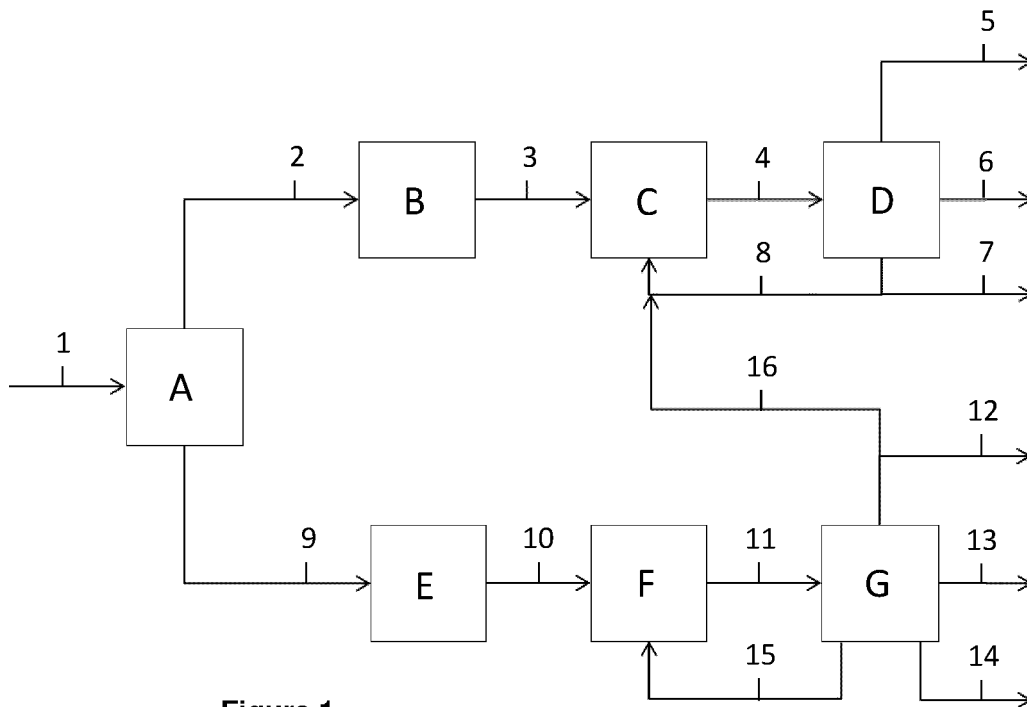


Figure 1

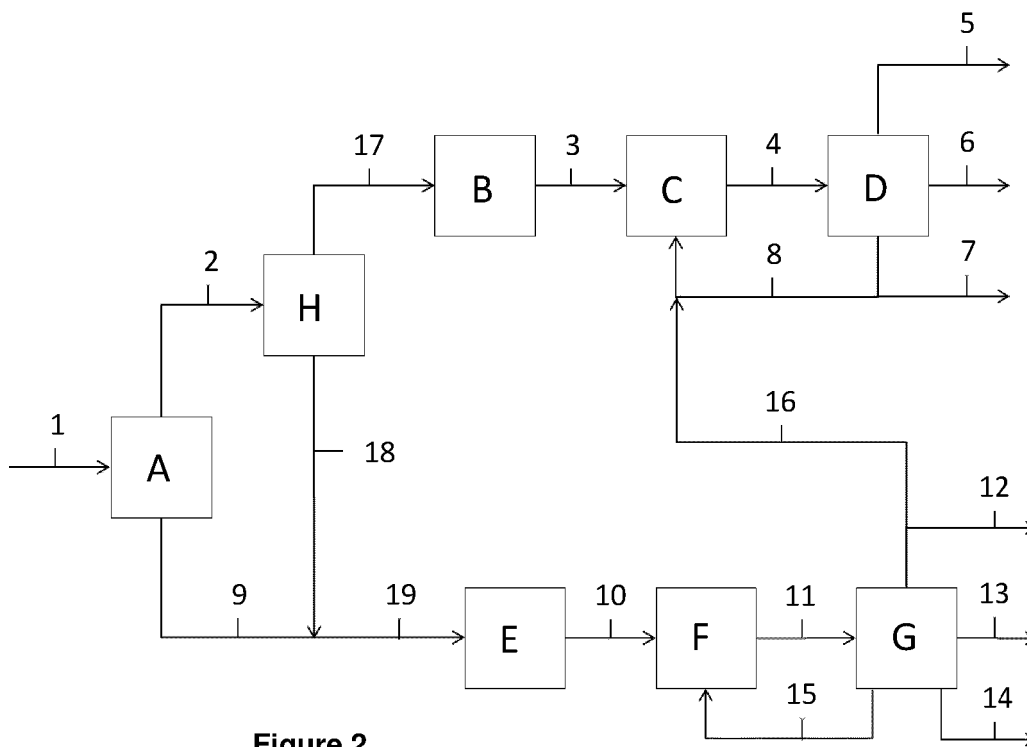


Figure 2

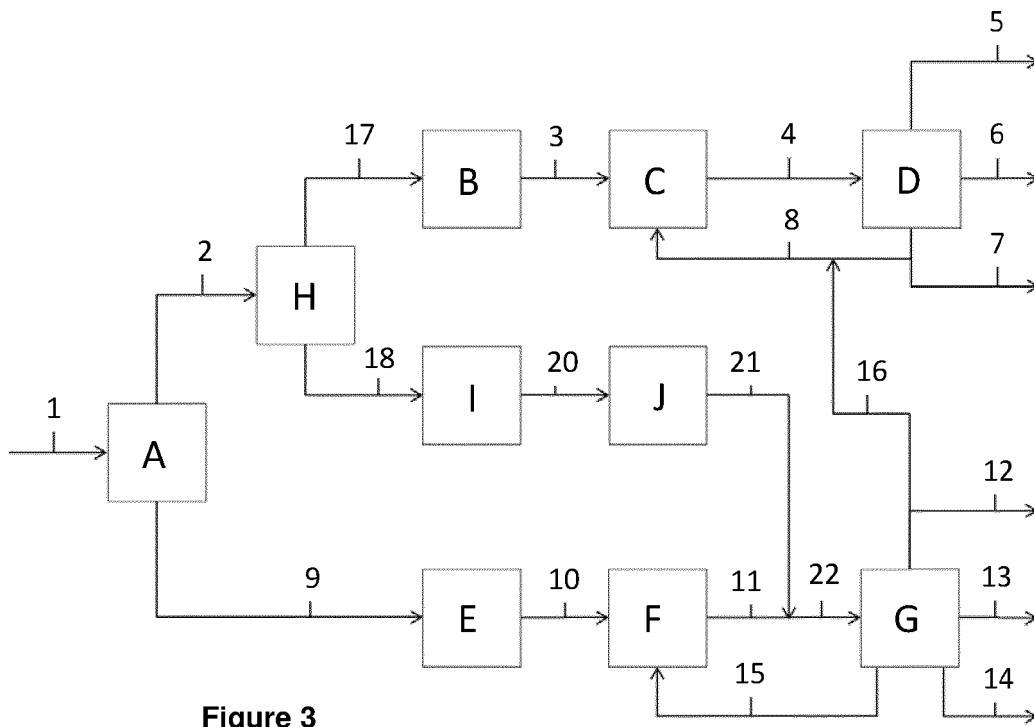


Figure 3

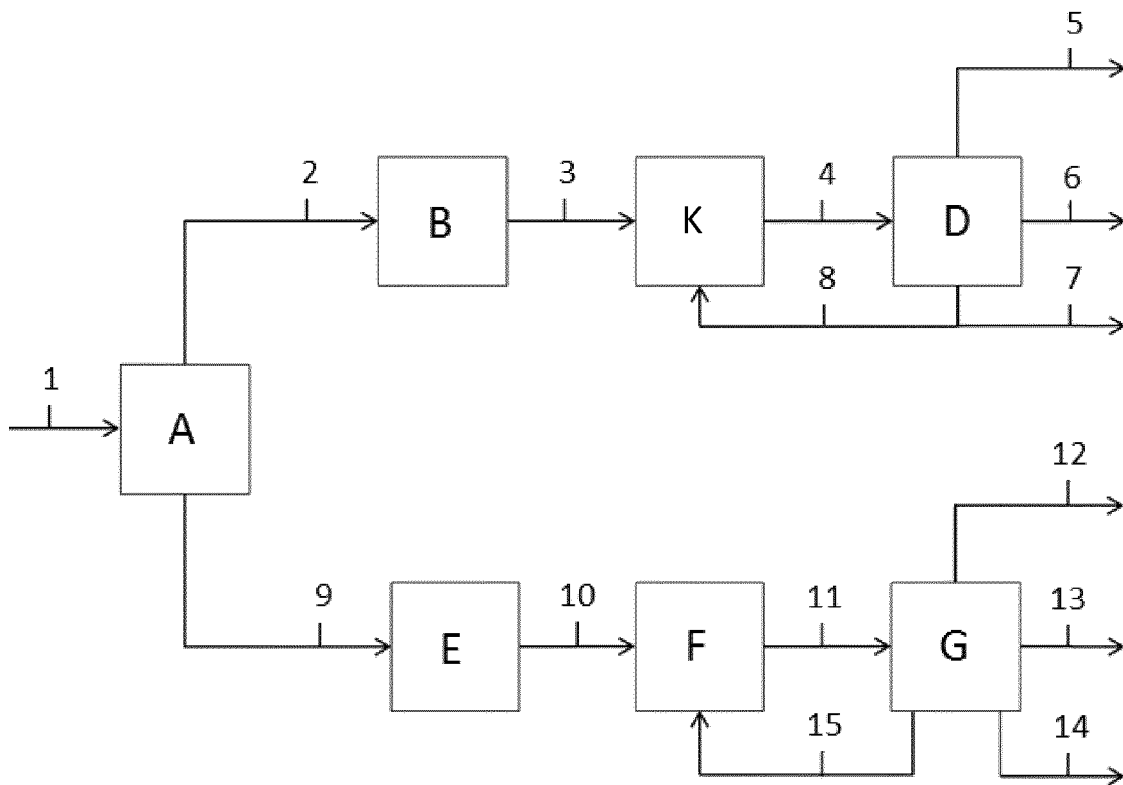


Figure 4

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 855630
FR 1856667

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 888 584 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; ENI SPA [IT]) 19 janvier 2007 (2007-01-19) * page 21, ligne 19 - page 27, ligne 12; figure 1 * * page 18, lignes 1-29 * * page 28, ligne 1 - ligne 35 * * page 29, ligne 1 - page 32, ligne 27 * * figure 2 *	1-13	C10G69/00 C10G11/05 C10G47/00 C10G45/58 C07C4/06
A	FR 2 362 208 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 17 mars 1978 (1978-03-17) * page 4, ligne 1 - ligne 18 * * page 7, ligne 1 - page 10, ligne 23 * * figure 1 *	1-13	
A	MALLESWARA RAO T V ET AL: "Fluid catalytic cracking: Processing opportunities for Fischer-Tropsch waxes and vegetable oils to produce transportation fuels and light olefins", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, vol. 164, 14 juillet 2012 (2012-07-14), pages 148-163, XP028974389, ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2012.07.016 * alinéa [03.1]; figures 1-2 *	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 mars 2019		Bernet, Olivier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1856667 FA 855630

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-03-2019

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2888584	A1	19-01-2007	EP 1907508 A2 09-04-2008
			FR 2888584 A1 19-01-2007
			NO 341451 B1 13-11-2017
			US 2007017850 A1 25-01-2007
			WO 2007010126 A2 25-01-2007
			ZA 200800183 B 29-04-2009
FR 2362208	A1	17-03-1978	AU 507906 B2 28-02-1980
			CA 1094579 A 27-01-1981
			DD 132440 A1 27-09-1978
			DE 2736566 A1 23-02-1978
			FR 2362208 A1 17-03-1978
			GB 1541204 A 21-02-1979
			PL 200297 A1 24-04-1978
			US 4125566 A 14-11-1978
			ZA 7704985 B 26-07-1978