



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2008/06/03
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2009/01/08
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/12/01
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2008/000753
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2009/004179
(30) Priorité/Priority: 2007/06/12 (FR0704224)

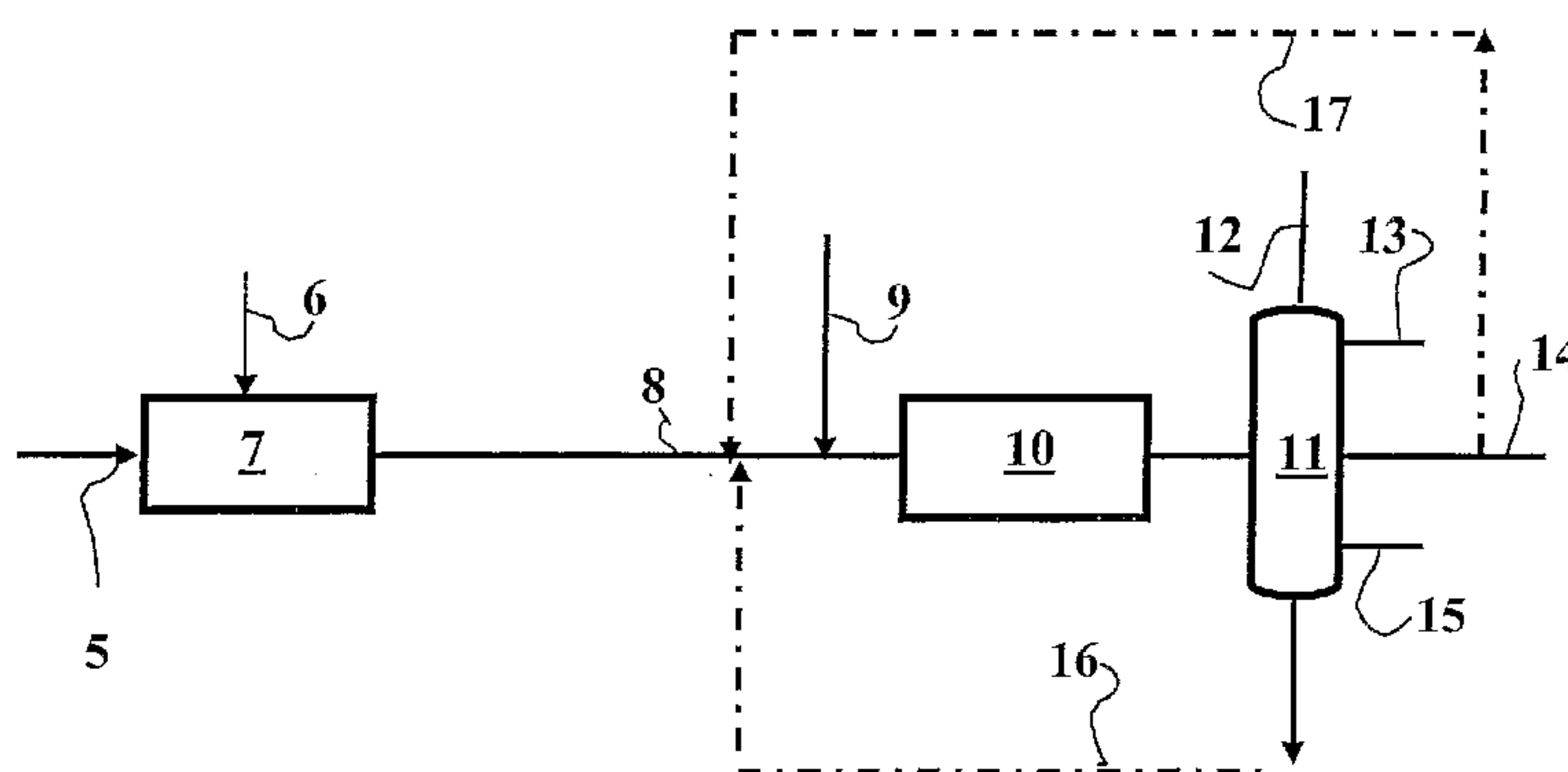
(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10G 45/00* (2006.01),
C10G 45/34 (2006.01), *C10G 45/58* (2006.01),
C10G 45/60 (2006.01), *C10G 47/16* (2006.01),
C10G 65/04 (2006.01), *C10G 65/12* (2006.01),
C10G 7/00 (2006.01)

(71) Demandeurs/Applicants:
ENI S.P.A., IT;
IFP, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
MARCHAL-GEORGE, NATHALIE, FR;
COSYNS, JEAN, FR;
COUPARD, VINCENT, FR;
CAPRANI, ERIC, FR;

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS PAR HYDROISOMERISATION ET
HYDROCRAQUAGE D'UNE FRACTION LOURDE ISSUE D'UN EFFLUENT FISCHER-TROPSCH
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MIDDLE DISTILLATES BY HYDROISOMERISATION AND HYDROCRACKING
OF A HEAVY FRACTION FROM A FISCHER-TROPSCH EFFLUENT

FIG. 1



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention décrit un procédé dans lequel l'effluent paraffinique issu d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch est séparé de façon à obtenir une fraction C5+ lourde, cette fraction lourde étant ensuite hydrogénée en présence d'un catalyseur d'hydrogénation à une température comprise entre 100° C et 180° C, à une pression totale comprise entre 0,5 à 6 MPa, à une vitesse volumique horaire comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et à un débit d'hydrogène correspondant à un rapport volumique hydrogène /hydrocarbure s compris entre 5 à 80 N1 /1 /h, l'effluent hydrogéné liquide étant ensuite mis en contact avec un catalyseur d'hydroisomérisation/hydrocraquage, sans étape de séparation préalable, l'effluent hydroisomérisé/hydrocraqué, sans étape ensuite distillé pour obtenir les distillats moyens et éventuellement des bases huiles.



(72) Inventeurs(suite)/Inventors(continued): DOUZIECH, DAMIEN, FR; DANDEU, AURELIE, FR; FEDOU, STEPHANE, FR

(74) Agent: ROBIC

(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
8 janvier 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/004179 A3(51) Classification internationale des brevets :
C10G 45/00 (2006.01) *C10G 65/04* (2006.01)
C10G 45/58 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/000753

(22) Date de dépôt international : 3 juin 2008 (03.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0704224 12 juin 2007 (12.06.2007) FR(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : IFP
[FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-
Malmaison Cedex (FR). ENI S.P.A. [IT/IT]; Piazzale E.
Mattei 1, I-00144 Roma (IT).

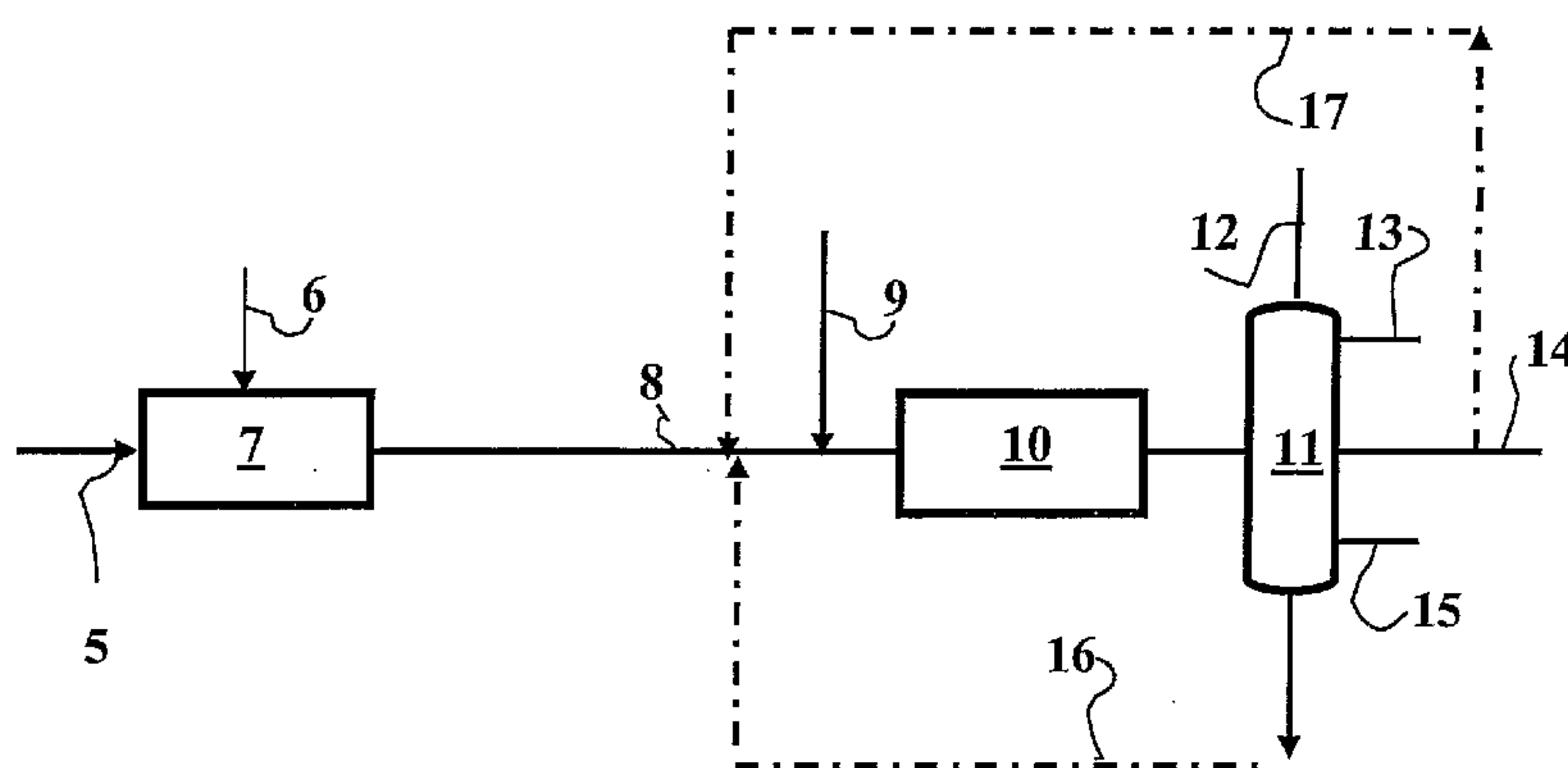
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAR-
CHAL-GEORGE, Nathalie [FR/FR]; 12, route duMillénaire, F-69230 Saint Genis Laval (FR). COSYNS,
Jean [FR/FR]; Route d'Herbeville, La Maze, F-78580
Maule (FR). COUPARD, Vincent [FR/FR]; 5, rue Alfred
Béraud, F-69120 Vaulx en Velin (FR). CAPRANI, Eric
[FR/FR]; 1, rue Pierre Bourdan, F-75012 Paris (FR).
DOUZIECH, Damien [FR/FR]; 25, rue du Docteur
Zamenhof, F-92500 Rueil Malmaison (FR). DANDEU,
Aurélie [FR/FR]; 2, impasse des Pervenches, F-38540 St
Just Chaleyssin (FR). FEDOU, Stéphane [FR/FR]; 4, rue
de la Michaudière, F-75002 Paris (FR).(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; IFP, 1 et 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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MIDDLE DISTILLATES BY HYDROISOMERISATION AND HYDROCRACKING
OF A HEAVY FRACTION FROM A FISCHER-TROPSCH EFFLUENT(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS PAR HYDROISOMERISATION ET HYDROCRAC-
QUAGE D'UNE FRACTION LOURDE ISSUE D'UN EFFLUENT FISCHER-TROPSCH

FIG. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method in which the paraffin effluent from a Fischer-Tropsch synthesis unit is separated in order to obtain a C5+ heavy fraction, said heavy fraction being then hydrogenated in the presence of a hydrogenation catalyst at a temperature of between 100°C and 180°C, at a global pressure of between 0.5 and 6 MPa, at an hourly volumetric rate of between 1 and 10h⁻¹, and at a hydrogen flow rate corresponding to a volumetric hydrogen/hydrocarbon ratio of between 5 and 80 NI/h, the liquid hydrogenated effluent being then contacted with a hydroisomerisation / hydrocracking catalyst without any preliminary separation step, the hydroisomerised/hydrocracked effluent being then distilled for obtaining the middle distillates and optionally oil bases.

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/004179 A3

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, 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), eurasién (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 :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

19 février 2009

(57) Abrégé : L'invention décrit un procédé dans lequel l'effluent paraffinique issu d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch est séparé de façon à obtenir une fraction C5+ lourde, cette fraction lourde étant ensuite hydrogénée en présence d'un catalyseur d'hydrogénation à une température comprise entre 100° C et 180° C, à une pression totale comprise entre 0,5 à 6 MPa, à une vitesse volumique horaire comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et à un débit d'hydrogène correspondant à un rapport volumique hydrogène/hydrocarbure compris entre 5 à 80 Nl /l /h, l'effluent hydrogéné liquide étant ensuite mis en contact avec un catalyseur d'hydroisomérisation/hydrocraquage, sans étape de séparation préalable, l'effluent hydroisomérisé/hydrocraqué, sans étape ensuite distillé pour obtenir les distillats moyens et éventuellement des bases huiles.

**PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS PAR
HYDROISOMÉRIISATION ET HYDROCRAQUAGE D'UNE FRACTION LOURDE
ISSUE D'UN EFFLUENT FISCHER-TROPSCH**

La présente invention décrit un procédé de traitement avec hydrocraquage et hydroisomérisation, de charges issues du procédé Fischer-Tropsch, permettant d'obtenir des distillats moyens (gazole, kérosène), c'est à dire des coupes à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et final d'au plus 340°C et éventuellement des bases huiles.

5

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. 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 (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 gasoil. Ainsi, les hydrocarbures issus du procédé Fischer-Tropsch comprenant majoritairement des n-paraffines doivent être transformés en produits plus valorisables tels que par exemple le gazole, kérosène, qui sont obtenus, par exemple, après des réactions catalytiques d'hydrocraquage/hydroisomérisation. Ces produits sont généralement exempt d'impuretés hétéroatomiques telles que le soufre, l'azote ou les métaux. Ils ne contiennent pratiquement pas d'aromatiques, de naphthènes et plus généralement de cycles en particulier dans le cas de catalyseurs au cobalt.

En revanche, ils peuvent présenter une teneur non négligeable en composés insaturés de type oléfiniques et produits oxygénés (tels que des alcools, acides carboxyliques, cétones, aldéhydes et esters). Ces composés oxygénés et insaturés sont davantage concentrés dans les fractions légères. Ainsi dans la fraction C5+ correspondant aux produits bouillant à une température d'ébullition initiale comprise entre 20°C et 40°C, ces composés représentent entre 10-20% en poids de composés insaturés de type oléfiniques et entre 5-10% en poids de composés oxygénés.

Un des objectifs de l'invention est d'éliminer au cours d'une étape d'hydrotraitement, en amont d'une étape d'hydrocraquage, les composés insaturés de type oléfiniques, ladite étape d'hydrotraitement étant réalisée dans des conditions moins sévères que celles de l'étape d'hydrocraquage. Les composés insaturés de type oléfiniques présents dans les charges d'hydrocraquage réduisent la durée de vie d'un catalyseur d'hydrocraquage. En effet, dans les conditions opératoires sévères d'hydrocraquage/hydroisomérisation, l'hydrogénation des composés insaturés de type oléfiniques étant une réaction fortement exothermique, la transformation des composés insaturés peut avoir un impact négatif sur

l'étape d'hydroisomérisation / hydrocraquage et provoquer par exemple un emballement thermique de la réaction, un cokage important du catalyseur ou la formation de gomme par oligomérisation.

- 5 Un des avantages de l'invention est de fournir un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer Tropsch dans lequel l'étape d'hydrocraquage est précédée d'une étape d'hydrogénation permettant l'élimination au préalable et dans des conditions moins sévères que celles utilisées dans l'étape d'hydrocraquage, des éléments les plus réactifs et en particulier, des composés insaturés de
10 type oléfiniques.

État de la technique

- La demande de brevet Shell (EP-583,836) décrit un procédé pour la production de distillats moyens à partir d'une charge obtenue par la synthèse Fischer-Tropsch. Dans ce procédé, la
15 charge issue de la synthèse Fischer-Tropsch peut être traitée dans sa globalité, mais de préférence la fraction C4- est soutirée de la charge de manière à ce que seule la fraction C5+ bouillant à une température supérieure à 20°C soit introduite dans l'étape ultérieure. Ladite charge est soumise à un hydrotraitement pour hydrogéner les oléfines et alcools, en présence d'un fort excès d'hydrogène, de sorte que la conversion de produits bouillant au-
20 dessus de 370°C en produits à point d'ébullition inférieur, soit inférieure à 20%. L'effluent hydrotraité constitué d'hydrocarbures paraffiniques à haut poids moléculaire est, de préférence séparé des composés hydrocarbonés ayant un poids moléculaire bas et en particulier de la fraction C4- avant la deuxième étape d'hydroconversion. Au moins une partie de la fraction restante C5+ est ensuite soumise à une étape
25 d'hydrocraquage/hydroisomérisation avec une conversion de produits bouillant au-dessus de 370°C en produits à point d'ébullition inférieur d'au moins 40% poids.

La présente invention propose un procédé alternatif pour la production de distillats moyens. Les avantages de la présente invention sont :

- 30 - de protéger le catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage des éléments les plus réactifs tels que les composés insaturés de type oléfinique par la mise en oeuvre en amont de l'étape d'hydroisomérisation / hydrocraquage, d'une étape d'hydrogénation des composés insaturés, l'élimination des composés insaturés de type oléfinique avant l'étape d'hydroisomérisation / hydrocraquage permettant d'éviter la formation de coke ou de gomme
35 dans la zone d'hydroisomérisation / hydrocraquage,

- de faciliter le contrôle du profil de température à l'intérieur de la zone d'hydroisomérisation / hydrocraquage par la mise en oeuvre en amont de l'étape d'hydroisomérisation / hydrocraquage d'une étape d'hydrogénation des composés insaturés. L'hydrogénation des composés insaturés de type oléfiniques est en effet une réaction
5 fortement exothermique qui peut avoir un impact négatif sur l'étape d'hydroisomérisation / hydrocraquage et provoquer par exemple un emballement thermique de la réaction dans le cas où ces composés insaturés ne seraient pas éliminés en amont de l'étape d'hydroisomérisation / hydrocraquage,
- 10 - de mettre en oeuvre un procédé simplifié dans lequel la quantité d'hydrogène introduite dans la zone d'hydrogénation correspond à une quantité d'hydrogène en léger excès par rapport à la quantité strictement nécessaire pour réaliser la réaction d'hydrogénation des composés insaturés de type oléfinique de sorte que le procédé ne nécessite pas l'intégration d'un compresseur de recycle et que l'on ne réalise pas de
15 craquage dans la zone d'hydrogénation. Ceci permet l'envoi direct, de préférence par pompage, de la totalité de l'effluent hydrogéné liquide, sans étape de séparation intermédiaire, dans la zone d'hydroisomérisation / hydrocraquage, ainsi que l'utilisation d'une quantité d'hydrogène considérablement réduite.
- 20 - d'améliorer fortement les propriétés à froid des paraffines issues du procédé Fisher-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.
- 25 - d'augmenter la quantité de distillats moyens disponibles par hydrocraquage des composés paraffiniques les plus lourds, présents dans l'effluent de sortie de l'unité Fischer-Tropsch, et qui ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des coupes kérosène et gazole, par exemple la fraction 370°C+.
- 30 La figure 1 représente le mode de réalisation du procédé selon l'invention le plus large. Plus précisément, la figure 1 représente 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 gazeuse C4-, dite légère, à point d'ébullition final
35 inférieur à 20°C, de l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer Tropsch de façon à

obtenir une seule fraction liquide C5+, dite lourde, à point d'ébullition initial compris entre 20 et 40°C,

- 5 b) hydrogénation des composés insaturés de type oléfiniques d'au moins une partie de ladite fraction lourde C5+, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation à une température comprise entre 100°C et 180 °C, à une pression totale comprise entre 0,5 et 6 MPa, à une vitesse volumique horaire comprise entre 1 et 10h⁻¹, et à un débit d'hydrogène correspondant à un rapport volumique hydrogène/hydrocarbures compris entre 5 et 80 NI/l/h,
- 10 c) hydroisomérisation/hydrocraquage de la totalité de l'effluent hydrogéné liquide issu de l'étape b), sans étape de séparation préalable, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydroisomérisation/hydrocraquage,
- d) distillation de l'effluent hydrocraqué / hydroisomérisé.

Description détaillée de l'invention

- 15 Dans toute la suite de la description, nous allons détailler les différentes étapes du procédé selon l'invention en se référant aux figures 2 et 3 qui représentent des modes de réalisation préférés du procédé selon l'invention sans en limiter la portée.

Étape (a)

- 20 L'étape a) selon l'invention, non représentée sur la figure 1, est une étape de séparation d'au moins une fraction C4-, dite légère, à point d'ébullition final inférieur à 20°C, de préférence inférieur à 10°C et de manière très préférée, inférieur à 0°C, de l'effluent issu de la synthèse Fischer Tropsch de façon à obtenir une seule fraction C5+, dite lourde, à point d'ébullition
- 25 initial compris entre 20 et 40°C et de préférence ayant une température d'ébullition supérieure ou égale à 30 °C, constituant au moins une partie de la charge de l'étape b) d'hydrogénation selon l'invention.

- 30 L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch est, en sortie de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch avantageusement divisé en deux fractions, une fraction légère, appelée condensat à froid, (conduite (1)) et une fraction lourde, appelée cires, (conduite (3)).

- 35 Les deux fractions ainsi définies comportent de l'eau, du dioxyde de carbone (CO₂), du monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène (H₂) non réagi. De plus, la fraction légère, condensat à froid, contient des composés hydrocarbures légers C1 à C4, appelés fraction C4-, sous forme de gaz.

Selon un mode de réalisation préféré représenté sur la figure 2, la fraction légère, appelée condensat à froid (1), et la fraction lourde, appelée cires (3), sont traitées séparément dans des moyens de fractionnement séparés puis recombinaées dans la conduite (5), de façon à
5 obtenir une seule fraction C5+, dite lourde, à point d'ébullition initial compris entre 20 et 40°C et de préférence ayant une température d'ébullition supérieure ou égale à 30 °C. La fraction lourde, appelée cires, entre dans un moyen de fractionnement (4) par la conduite (3). Le moyen de fractionnement (4) peut être par exemple constitué par des méthodes bien connues de l'homme du métier telles que une détente rapide (ou flash, selon la terminologie
10 anglo-saxonne), une distillation ou un stripping. Avantageusement, un ballon de détente ou flash ou un strippeur suffit pour éliminer la majeure partie de l'eau, le dioxyde de carbone (CO₂) et le monoxyde de carbone (CO) par la conduite (4') de la fraction lourdes, appelée cires.

La fraction légère, appelée condensat à froid, entre dans un moyen de fractionnement (2)
15 par la conduite (1). Le moyen de fractionnement (2) peut être par exemple constitué par des méthodes bien connues de l'homme du métier telles que un ballon de détente ou flash, une distillation ou un stripping. Avantageusement, le moyen de fractionnement (2) est une colonne de distillation permettant l'élimination des composés hydrocarbures légers et gazeux C1 à C4, appelés fraction gazeuse C4-, correspondant aux produits bouillant à une
20 température inférieure à 20°C, de préférence inférieure à 10°C et de manière très préférée, inférieure à 0°C, par la conduite (2').

Les effluents stabilisés issus des moyens de fractionnement (2) et (4) sont ensuite recombinaés dans la conduite (5). Une fraction liquide C5+ stabilisée, correspondant aux
25 produits bouillant à une température d'ébullition initiale comprise entre 20 et 40°C et de préférence ayant une température d'ébullition supérieure ou égale à 30 °C est ainsi récupérée dans la conduite (5) et constitue la charge de l'étape b) d'hydrogénation du procédé selon l'invention.

30 Selon un autre mode de réalisation préféré représenté sur la figure 3, la fraction légère, appelée condensat à froid, sortant de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch par la conduite (1) et la fraction lourde, appelée cires, sortant de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch par la conduite (3), sont recombinaées dans la conduite (18) et traitées dans un même moyen de fractionnement (4). Le moyen de fractionnement (4) peut être par exemple constitué par des
35 méthodes bien connues de l'homme du métier telles que le flash, la distillation ou le stripping. Avantageusement, le moyen de fractionnement (4) est une colonne de distillation

permettant l'élimination de la fraction gazeuse C4-, de l'eau, du dioxyde de carbone (CO₂) et du monoxyde de carbone (CO) par la conduite (4').

5 Une fraction liquide C5+ stabilisée, correspondant aux produits bouillant à une température d'ébullition comprise entre 20 et 40 °C et de préférence ayant une température d'ébullition supérieure ou égale à 30 °C est ainsi récupérée en sortie du moyen de fractionnement (4) dans la conduite (5) et constitue la charge de l'étape b) d'hydrogénation du procédé selon l'invention.

10 Étape b)

L'étape b) du procédé selon l'invention est une étape d'hydrogénation des composés insaturés de type oléfiniques d'au moins une partie et de préférence de la totalité de la fraction lourde liquide C5+ issu de l'étape a) du procédé selon l'invention, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation.

15 Ladite fraction lourde liquide C5+ est admise en présence d'hydrogène (conduite 6) dans une zone d'hydrogénation (7) contenant un catalyseur d'hydrogénation qui a pour objectif de saturer les composés insaturés de type oléfiniques présents dans la fraction lourde liquide C5+ décrite ci-dessus.

20 De manière préférée, le catalyseur utilisé dans l'étape (b) selon l'invention est un catalyseur d'hydrogénation non craquants ou peu craquants comportant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments et comportant au moins un support à base d'oxyde réfractaire.

25 De préférence, ledit catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel, le molybdène, le tungstène, le cobalt, le ruthénium, l'indium, le palladium et le platine et comportant au moins un support à base d'oxyde réfractaire choisi parmi l'alumine et la silice alumine.

30 De manière préférée, le métal du groupe VIII est choisi parmi le nickel, le palladium et le platine.

Selon un mode de réalisation préféré de l'étape b) du procédé selon l'invention, le métal du groupe VIII est choisi parmi le palladium et/ou le platine et la teneur en ce métal est avantageusement comprise entre 0,1% et 5 % poids, et de préférence entre 0,2% et 0,6 %
35 poids par rapport au poids total du catalyseur.

Selon un mode de réalisation très préféré de l'étape b) du procédé selon l'invention, le métal du groupe VIII est le palladium.

5 Selon un autre mode de réalisation préféré de l'étape b) du procédé selon l'invention, le métal du groupe VIII est le nickel et la teneur en ce métal est avantageusement comprise entre 5% et 25 % poids, de préférence entre 7% et 20 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

10 Le support du catalyseur utilisé dans l'étape (b) du procédé selon l'invention est un support à base d'oxyde réfractaire, de préférence choisi parmi l'alumine et la silice alumine.

Lorsque le support est une alumine, il présente une surface spécifique BET permettant de limiter les réactions de polymérisation à la surface du catalyseur d'hydrogénation, ladite surface étant comprise entre 5 et 140 m²/g.

15 Lorsque le support est une silice alumine, le support contient un pourcentage de silice compris entre 5 et 95 % poids, de préférence entre 10 et 80%, de manière plus préférée entre 20 et 60 % et de manière très préférée entre 30 et 50%, une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m²/g, de préférence comprise entre 150 et 500 m²/g, de manière
20 préférée inférieure à 350 m²/g et de manière encore plus préférée inférieure à 250 m²/g,

L'étape b) d'hydrogénation du procédé selon l'invention est de préférence conduite dans un ou plusieurs réacteur(s) à lit fixe.

25 Dans la zone d'hydrogénation (7), la charge est mise en contact du catalyseur d'hydrogénation en présence d'hydrogène et à des températures et des pressions opératoires permettant l'hydrogénation des composés insaturés de type oléfiniques présents dans la charge. Dans ces conditions opératoires, les composés oxygénés ne sont pas convertis, l'effluent hydrogéné liquide issu de l'étape b) du procédé selon l'invention ne
30 contient donc pas d'eau issue de la transformation desdits composés oxygénés.

Selon l'invention, les conditions opératoires de l'étape b) d'hydrogénation sont choisies de sorte que l'effluent en sortie de ladite zone d'hydrogénation (7) soit à l'état liquide : en effet, la quantité d'hydrogène introduite dans la zone d'hydrogénation (7) correspond à une
35 quantité d'hydrogène en léger excès par rapport à la quantité d'hydrogène strictement nécessaire pour réaliser la réaction d'hydrogénation des composés insaturés de type

oléfinique. Ainsi, on ne réalise pas de craquage dans la zone d'hydrogénation (7), et l'effluent hydrogéné liquide ne contient pas de composés hydrocarbonés bouillant à une température inférieure à 20°C, de préférence inférieure à 10°C et de manière très préférée, inférieure à 0°C, correspondant à la fraction gazeuse C4-.

5

Les conditions opératoires de l'étape b) d'hydrogénation du procédé selon l'invention sont les suivantes : la température au sein de ladite zone d'hydrogénation (7) est comprise entre 100 et 180 °C et de manière préférée, entre 120 et 165°C, la pression totale est comprise entre 0,5 et 6 MPa, de préférence entre 1 et 5 MPa et de manière encore plus préférée entre 2 et 5 MPa. Le débit de charge est tel que la vitesse volumique horaire (rapport du débit volumique horaire à 15°C de charge fraîche liquide sur le volume de catalyseur chargé) est comprise entre 1 et 10h⁻¹, de préférence entre 1 et 5 h⁻¹ et de manière encore plus préférée entre 1 et 4 h⁻¹. L'hydrogène qui alimente la zone d'hydrotraitement est introduit à un débit tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 5 à 80 NI/l/h, de préférence entre 5 et 60, de manière préférée, entre 10 et 50 NI/l/h, et de manière encore plus préférée entre 15 et 35 NI/l/h.

15

Dans ces conditions, les composés insaturés de type oléfinique sont hydrogénés à plus de 50%, de préférence à plus de 75% et de manière préférée, à plus de 85%.

20

L'étape d'hydrogénation b) du procédé selon l'invention est de préférence 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 nulle. L'effluent hydrogéné issu de l'étape b) du procédé selon l'invention ne contient donc pas de composés bouillant à une température inférieure à 20°C, de préférence inférieure à 10°C et de manière très préférée, inférieure à 0°C, correspondant à la fraction gazeuse C4-.

25

Selon un mode de réalisation préféré de l'étape b) du procédé selon l'invention, on utilise un lit de garde (non représenté sur les figures) contenant au moins un catalyseur de lit de garde en amont de la zone d'hydrogénation (7) afin de réduire la teneur en particules minérales solides et éventuellement de réduire la teneur en composés métalliques néfastes pour les catalyseurs d'hydrogénation. Le lit de garde peut avantageusement être soit intégré dans la zone d'hydrogénation (7) en amont du lit de catalyseur d'hydrogénation soit être placé dans une zone séparée en amont de la zone d'hydrogénation (7).

30

35

En effet, les fractions traitées peuvent éventuellement contenir des particules solides tels que des solides minéraux. Elles peuvent éventuellement contenir des métaux contenus dans des structures hydrocarbonés tels que des composés organo-métalliques plus ou moins solubles. Par le terme fines, on entend des fines résultant d'une attrition physique ou chimique du catalyseur. Elles peuvent être microniques ou sub-microniques. Ces particules minérales contiennent alors les composants actifs de ces catalyseurs sans que la liste suivante soit limitative : alumine, silice, titane, zircone, oxyde de cobalt, oxyde de fer, tungstène, oxyde de rhuthénium... Ces solides minéraux peuvent se présenter sous la forme d'oxyde mixte calciné : par exemple, alumine-cobalt, alumine-fer, alumine-silice, alumine-zircone, alumine-titane, alumine-silice-cobalt, alumine-zircone-cobalt,....

Elles peuvent également contenir des métaux au sein de structures hydrocarbonées, pouvant éventuellement contenir de l'oxygène ou des composés organo-métalliques plus ou moins solubles. Plus particulièrement, ces composés peuvent être à base de silicium. Il peut s'agir par exemple des agents anti-moussants utilisés dans le procédé de synthèse. Par ailleurs, les fines de catalyseurs décrites ci-dessus peuvent avoir une teneur en silice supérieure à la formulation du catalyseur, résultant de l'interaction intime entre les fines de catalyseurs et des agents anti-moussants décrits ci-dessus.

Les catalyseurs de lits de garde utilisés peuvent avantageusement avoir 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 utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée.

Afin de remédier à la présence de contaminants et/ou de poisons dans la charge, les catalyseurs de lits de garde peuvent, dans un autre mode de réalisation préféré, avoir des formes géométriques plus particulières afin d'augmenter leur fraction de vide. La fraction de vide de ces catalyseurs est comprise entre 0,2 et 0,75. Leur diamètre extérieur peut varier entre 1 et 35 mm. Parmi les formes particulières possibles sans que cette liste soit limitative : les cylindres creux, les anneaux creux, les anneaux de Raschig, les cylindres creux dentelés, les cylindres creux crénelés, les roues de charrettes pentaring, les cylindres à multiples trous...

De préférence, lesdits catalyseurs de lits de garde utilisés ne sont pas imprégnés par une phase active. Les lits de garde peuvent être commercialisés par Norton-Saint-Gobain, par

exemple les lits de garde MacroTrap®. Les lits de garde peuvent être commercialisés par Axens dans la famille ACT : ACT077, ACT935, ACT961 ou HMC841, HMC845, HMC941 ou HMC945. Il peut particulièrement avantageux de superposer ces catalyseurs dans au moins deux lits différents de hauteurs variable. Les catalyseurs ayant le plus fort taux de vide sont de préférence utilisés dans le ou les premiers lits catalytiques en entrée de réacteur catalytique. Il peut également être avantageux d'utiliser au moins deux réacteurs différents pour ces catalyseurs. Ces catalyseurs de lits de garde utilisés peuvent avantageusement présenter de la macroporosité. Dans un mode préférée de réalisation, le volume macroporeux pour un diamètre moyen à 50 nm est supérieur à 0,1 cm³/g et un volume total supérieur à 0,60 cm³/g. Dans un autre mode de réalisation, le volume mercure pour un diamètre de pores supérieur à 1 microns est supérieur à 0,5 cm³/g et le volume mercure pour un diamètre de pores supérieur à 10 microns est supérieur à 0,25 cm³/g. Ces deux modes de réalisation peuvent de manière avantageuse être associés dans un lit mixte ou un lit combiné. Les lits de garde préférés selon l'invention sont les HMC et l'ACT961.

Après passage sur le lit de garde, la teneur en particules solides est avantageusement inférieure à 20 ppm, de manière préférée inférieure à 10 ppm et de manière encore plus préférée inférieure à 5 ppm. La teneur en silicium soluble est avantageusement inférieure à 5 ppm, de manière préférée inférieure à 2 ppm et de manière encore plus préférée inférieure à 1 ppm.

A l'issue de l'étape b) du procédé selon l'invention, la totalité de l'effluent hydrogéné liquide est directement envoyée dans une zone d'hydrocraquage/hydroisomérisation (10).

Étape c)

Conformément à l'étape c) du procédé selon l'invention, la totalité de l'effluent hydrogéné liquide issu de l'étape b) du procédé selon l'invention est directement envoyée, sans étape de séparation préalable, dans la zone d'hydroisomérisation / hydrocraquage (10) contenant le catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage et de préférence en même temps qu'un flux d'hydrogène (conduite 9).

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée l'étape (c) d'hydroisomérisation / hydrocraquage du procédé selon l'invention sont de préférence les suivantes :

La pression est généralement maintenue entre 0,2 et 15 MPa et de préférence entre 0,5 et 10 MPa et avantageusement de 1 à 9 MPa, la vitesse spatiale est généralement comprise

entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹ et de préférence entre 0,2 et 7 h⁻¹ est avantageusement entre 0,5 et 5,0 h⁻¹. Le taux d'hydrogène est généralement compris entre 100 et 2000 Normaux litres d'hydrogène par litre de charge et par heure et préférentiellement entre 150 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

5

La température utilisée dans cette étape est généralement comprise entre 200 et 450°C et préférentiellement de 250°C à 450°C avantageusement de 300 à 450°C, et encore plus avantageusement supérieure à 320°C ou par exemple entre 320-420°C.

- 10 L'étape c) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage du procédé selon l'invention est avantageusement conduite dans des conditions telles que la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 80% poids, et de façon encore plus préférée d'au moins 85% de préférence supérieure à 88%, de manière à obtenir des distillats moyens
15 (gazole et kérosène) ayant des propriétés à froid suffisamment bonnes (point d'écoulement, point de congélation) pour satisfaire aux spécifications en vigueur pour ce type de carburant.

Les catalyseurs d'hydroisomérisation / hydrocraquage

- La majorité des catalyseurs utilisés actuellement en hydroisomérisation / hydrocraquage sont
20 du type bifonctionnels associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est généralement apportée par des supports de grandes surfaces (150 à 800 m².g⁻¹ généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les alumines phosphorées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silices alumines. La fonction hydrogénante est généralement
25 apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une association d'au moins un métal du groupe VI tels que chrome, molybdène et tungstène et au moins un métal du groupe VIII.

- 30 Dans le cas des catalyseurs bi-fonctionnels, l'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante est le paramètre fondamental qui régit l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs et sélectifs envers l'isomérisation alors qu'une fonction acide forte et une fonction hydrogénante faible donnent des catalyseurs très actifs et sélectifs envers le craquage. Une
35 troisième possibilité est d'utiliser une fonction acide forte et une fonction hydrogénante forte afin d'obtenir un catalyseur très actif mais également très sélectif envers l'isomérisation. Il est

donc possible, en choisissant judicieusement chacune des fonctions d'ajuster le couple activité/sélectivité du catalyseur.

Avantageusement, les catalyseurs d'hydroisomérisation-hydrocraquage sont des catalyseurs
5 bifonctionnels comportant un support acide amorphe (de préférence une silice-alumine) et
une fonction métallique hydro-déshydrogénante assurée de préférence par au moins un
métal noble. Le support est dit amorphe, c'est-à-dire dépourvu de tamis moléculaire, et en
particulier de zéolithe, ainsi que le catalyseur. Le support acide amorphe est
avantageusement une silice-alumine mais d'autres supports sont utilisables. Lorsque il s'agit
10 d'une silice-alumine, le catalyseur, de préférence, ne contient pas d'halogène ajouté, autre
que celui qui pourrait être introduit pour l'imprégnation du métal noble par exemple.

De façon plus générale et de préférence, le catalyseur ne contient pas d'halogène ajouté,
par exemple fluor. De façon générale et de préférence le support n'a pas subi d'imprégnation
15 par un composé de silicium.

Un catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage préféré utilisé dans l'étape c) du
procédé selon l'invention comporte jusqu'à 3 % poids de métal d'au moins un élément hydro-
déshydrogénant choisi parmi les métaux nobles du groupe VIII, de préférence déposé sur le
20 support, et de manière très préférée, le métal noble du groupe VIII étant le platine et un
support comprenant (ou de préférence constitué par) au moins une silice-alumine, ladite
silice-alumine possédant les caractéristiques suivantes :

- une teneur pondérale en silice SiO_2 comprise entre 5 et 95% de préférence entre 10
et 80%, de manière plus préférée, entre 20 et 60% et de manière encore plus préférée entre
25 30 et 50% poids.
- une teneur en Na inférieure à 300 ppm poids et de préférence inférieure à 200 ppm
poids,
- un volume poreux total compris entre 0,45 et 1,2 ml/g mesuré par porosimétrie au
mercure,
- 30 - la porosité de ladite silice-alumine étant la suivante :

i/ Le volume des mésopores dont le diamètre est compris entre 40Å et 150Å, et dont le
diamètre moyen varie entre 80 et 140 Å et de préférence entre 80 et 120 Å, représente entre
20 et 80% du volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure,

35 ii/ Le volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 500 Å, et de préférence
compris entre 1000 Å et 10000 Å représente entre 20 et 80% du volume poreux total mesuré

par porosimétrie au mercure,

- une surface spécifique comprise entre 100 et 550 m²/g, de préférence comprise entre 150 et 500 m²/g, de manière préférée inférieure à 350 m²/g et de manière encore plus préférée, inférieure à 250 m²/g.

Un deuxième catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage préféré utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention comporte jusqu'à 3% en poids de métal d'au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi les métaux nobles du groupe VIII de la classification périodique et de préférence le métal noble du groupe VIII étant le platine, 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 15% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice (SiO₂), ladite silice - alumine présentant les caractéristiques suivantes :

- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- 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 0,6 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 diamètre supérieur à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å, inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,1 ml/g.
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des aluminés de transition comprise dans le groupe composé par les aluminés alpha, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.
- une densité de remplissage tassée des catalyseurs supérieure à 0,55 g/cm³.

Avantageusement, les caractéristiques associées au catalyseur correspondant sont identiques à celles de la silice alumine décrite ci-dessus.

Les deux étapes b) et c) du procédé selon l'invention, hydrogénation et hydroisomérisation-hydrocraquage, peuvent avantageusement être réalisées sur les deux types de catalyseurs dans deux ou plusieurs réacteurs différents, ou/et dans un même réacteur.

5

- Un troisième catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage préféré utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention comporte au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi les métaux non nobles du groupe VIII et les métaux du groupe VIB de la classification périodique, de préférence entre 2,5 et 5% poids d'oxyde d'élément non nobles du groupe VIII et entre 20 et 35% en poids d'oxyde d'élément du groupe VIB par rapport au poids du catalyseur final et de manière préférée, le métal non noble du groupe VIII est le nickel et le métal du groupe VIB est le tungstène, éventuellement de 0,01 à 5,5% poids d'oxyde d'un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium et de manière préférée, de 0,01 à 2,5% poids d'oxyde d'un élément dopant et un support non zéolitique à base de silice
- 10 - alumine contenant une quantité supérieure à 15% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice (SiO_2), de préférence une quantité supérieure à 15% poids et inférieure ou égale à 50% poids de silice, ladite silice - alumine présentant les caractéristiques suivantes :
- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
 - 20 - 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 0,6 ml/g,
 - une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m^2/g ,
 - 25 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å, inférieur à 0,1 ml/g,
 - 30 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å 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
 - 35 composé par les alumines alpha, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.
 - une densité de remplissage tassée des catalyseurs supérieure à 0,55 g/cm^3 .

Avantageusement, les caractéristiques associées au catalyseur correspondant sont identiques à celles de la silice alumine décrite ci-dessus.

- 5 Lorsque le troisième catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage préféré est utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention, ledit catalyseur est sulfuré.

Selon un premier mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on utilise dans l'étape b) d'hydrogénation un catalyseur contenant du palladium et dans l'étape c)
10 d'hydroisomérisation / hydrocraquage, un catalyseur contenant du platine.

Selon un deuxième mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on utilise dans l'étape b) d'hydrogénation un catalyseur contenant du palladium et dans l'étape c) d'hydroisomérisation / hydrocraquage, un catalyseur sulfuré contenant au moins un élément
15 hydro-déshydrogénant choisi parmi les métaux non nobles du groupe VIII et les métaux du groupe VIB.

Selon un troisième mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on utilise dans l'étape b) d'hydrogénation un catalyseur contenant au moins un élément hydro-déshydrogénant non noble du groupe VIII et dans l'étape c) d'hydroisomérisation /
20 hydrocraquage, un catalyseur sulfuré contenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi les métaux non nobles du groupe VIII et les métaux du groupe VIB.

Étape (d)

- 25 L'effluent (fraction dite hydrocraquée / hydroisomérisée) en sortie de la zone d'hydroisomérisation / hydrocraquage (10), issu de l'étape (c) du procédé selon l'invention, est envoyé, conformément à l'étape d) du procédé selon l'invention, dans un train de distillation (11), 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
30 à 340°C et de préférence inférieur à 370°C et incluant notamment ceux formés lors de l'étape (c) dans le réacteur d'hydroisomérisation / hydrocraquage (10), et de séparer la fraction résiduelle dont le point initial d'ébullition est généralement supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur ou égal à au moins 370°C. Parmi les produits de conversion et hydroisomérisés, il est séparé outre les gaz légers C1-C4 (conduite 14) au
35 moins une fraction essence (ou naphta) (conduite 13), et au moins une fraction distillat moyen kérosène (conduite 14) et gazole (conduite 15). De préférence, la fraction résiduelle,

dont le point initial d'ébullition est généralement supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur ou égal à au moins 370°C est recyclée (conduite 16) dans l'étape c) du procédé selon l'invention en tête de la zone (10) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage. Selon un autre mode de réalisation de l'étape d) du procédé selon l'invention, ladite fraction
5 résiduelle peut fournir d'excellentes bases pour les huiles.

Il peut être également avantageux de recycler (conduite 17) au moins en partie et de préférence en totalité, dans l'étape (c) (zone 10) l'une au moins des coupes kérosène et gazole ainsi obtenus. Les coupes gazoles et kérosènes sont de préférence récupérées
10 séparément ou mélangées, mais les points de coupe sont ajustés par l'exploitant en fonction de ses besoins. On a pu constater qu'il est avantageux de recycler une partie du kérosène pour améliorer ses propriétés à froid.

Les produits obtenus

15 Le(s) gazole(s) obtenu présente un point d'écoulement d'au plus 0°C, généralement inférieur à -10°C et souvent inférieur à -15°C. L'indice de cétane est supérieur à 60, généralement supérieur à 65, souvent supérieur à 70.
20 Le(s) kérosène(s) obtenu(s) présente un point de congélation d'au plus -35°C, généralement inférieur à -40°C. Le point de fumée est supérieur à 25 mm, généralement supérieur à 30 mm. Dans ce procédé, la production d'essence (non recherchée) est la plus faible possible. Le rendement en essence est toujours inférieur à 50% pds, de préférence inférieur à 40% pds, avantageusement inférieur à 30% pds ou encore 20% pds ou même de 15% pds.

REVENDICATIONS

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

5

e) séparation d'au moins une fraction gazeuse C4-, dite légère, à point d'ébullition final inférieur à 20°C, de l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer Tropsch de façon à obtenir une seule fraction liquide C5+, dite lourde, à point d'ébullition initial compris entre 20 et 40°C,

10

f) hydrogénation des composés insaturés de type oléfiniques d'au moins une partie de ladite fraction lourde C5+, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation à une température comprise entre 100°C et 180 °C, à une pression totale comprise entre 0,5 et 6 MPa, à une vitesse volumique horaire comprise entre 1 et 10h⁻¹, et à un débit d'hydrogène correspondant à un rapport volumique hydrogène/hydrocarbures compris entre 5 et 80 NI/l/h,

15

g) hydroisomérisation/hydrocraquage de la totalité de l'effluent hydrogéné liquide issu de l'étape b), sans étape de séparation préalable, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydroisomérisation/hydrocraquage,

h) distillation de l'effluent hydrocraqué / hydroisomérisé.

20

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit effluent issu de l'unité de synthèse Fischer Tropsch est, en sortie de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch divisé en deux fractions, une fraction légère, appelée condensat à froid, et une fraction lourde, appelée cires.

25

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel la fraction légère, appelée condensat à froid, et la fraction lourde, appelée cires, sont traitées séparément dans des moyens de fractionnement séparés puis recombinaées, de façon à obtenir une seule fraction C5+, dite lourde, à point d'ébullition initial compris entre 20 et 40°C.

30

4. Procédé selon la revendication 2 dans lequel la fraction légère, appelée condensat à froid et la fraction lourde, appelée cires, sont recombinaées et traitées dans un même moyen de fractionnement.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ledit catalyseur d'hydrogénation comporte au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments et comportant au moins un support à base d'oxyde réfractaire.
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le métal du groupe VIII est le palladium.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel l'hydrogénation des composés insaturés de type oléfiniques d'au moins une partie de ladite fraction lourde, opère à un rapport volumique hydrogène/hydrocarbures compris entre 10 et 50 NI/h.
- 10 8. Procédé selon la revendication 8 dans lequel l'hydrogénation des composés insaturés de type oléfiniques d'au moins une partie de ladite fraction lourde, opère à un rapport volumique hydrogène/hydrocarbures compris entre 15 et 35 NI/h.
- 15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel on utilise un lit de garde contenant au moins un catalyseur de lit de garde en amont de la zone d'hydrogénation, ledit lit de garde étant soit intégré dans la zone d'hydrogénation en amont du lit de catalyseur d'hydrogénation soit placé dans une zone séparée en amont de la zone d'hydrogénation.
- 20 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel ladite étape (c) d'hydroisomérisation / hydrocraquage est effectuée à une pression comprise entre 0,2 et 15 MPa, à une la vitesse spatiale est comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, à un taux d'hydrogène compris entre 100 et 2000 Normaux litres d'hydrogène par litre de charge et par heure et à une température comprise entre 200 et 450°C.
- 25 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel ledit catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage comporte jusqu'à 3 % poids de métal d'au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi les métaux nobles du groupe VIII et un support comprenant (ou de préférence constitué par) au moins une silice-alumine, ladite silice-alumine possédant les caractéristiques suivantes :
- 30 - une teneur pondérale en silice SiO₂ comprise entre 5 et 95%
- une teneur en Na inférieure à 300 ppm poids,
- 35 - un volume poreux total compris entre 0,45 et 1,2 ml/g mesuré par porosimétrie au mercure,

- la porosité de ladite silice-alumine étant la suivante :

i/ Le volume des mésopores dont le diamètre est compris entre 40Å et 150Å, et dont le diamètre moyen varie entre 80 et 140 Å, représente entre 20 et 80% du volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure,

ii/ Le volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 500 Å, et de préférence compris entre 1000 Å et 10000 Å représente entre 20 et 80% du volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure,

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

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel ledit catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage comporte jusqu'à 3% en poids de métal d'au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi les métaux nobles 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 15% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice (SiO₂), ladite silice - alumine présentant les caractéristiques suivantes :

- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- 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 0,6 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 diamètre supérieur à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å, inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å 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.

- une densité de remplissage tassée des catalyseurs supérieure à 0,55 g/cm³.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel ledit catalyseur
d'hydroisomérisation / hydrocraquage comporte entre 2,5 et 5% poids d'oxyde d'élément
du groupe VIII et entre 20 et 35% en poids d'oxyde d'élément du groupe VIB par rapport
au poids du catalyseur final, éventuellement 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 15% poids et inférieure ou
égale à 95% poids de silice (SiO₂), ladite silice - alumine présentant les caractéristiques
suivantes :

- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- 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 0,6 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 diamètre supérieur à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å, inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å 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.
- une densité de remplissage tassée des catalyseurs supérieure à 0,55 g/cm³.

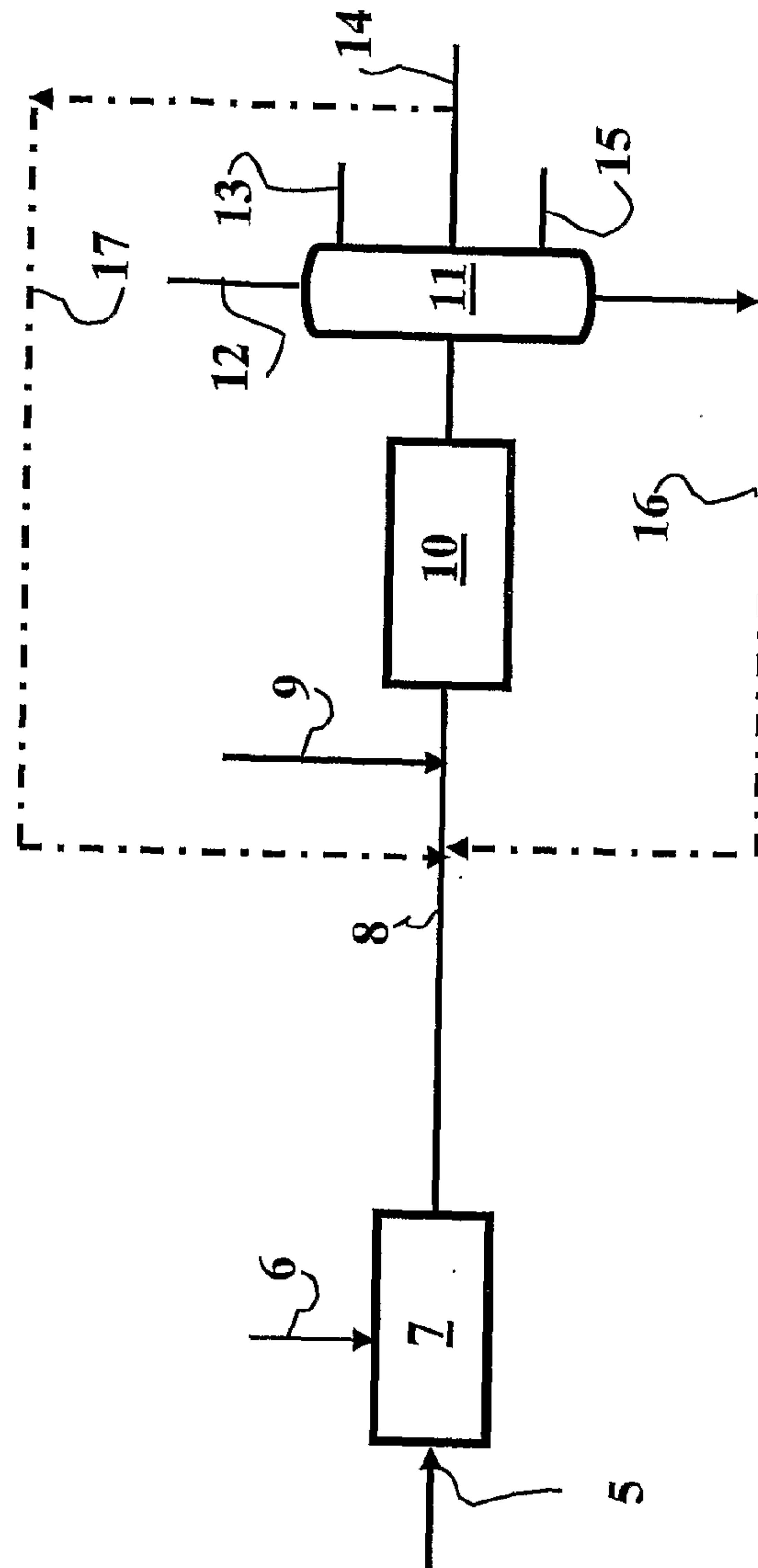
14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel ledit catalyseur est sulfuré.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel une fraction résiduelle dont le point d'ébullition est supérieur à au moins 340°C est recyclée dans l'étape c).

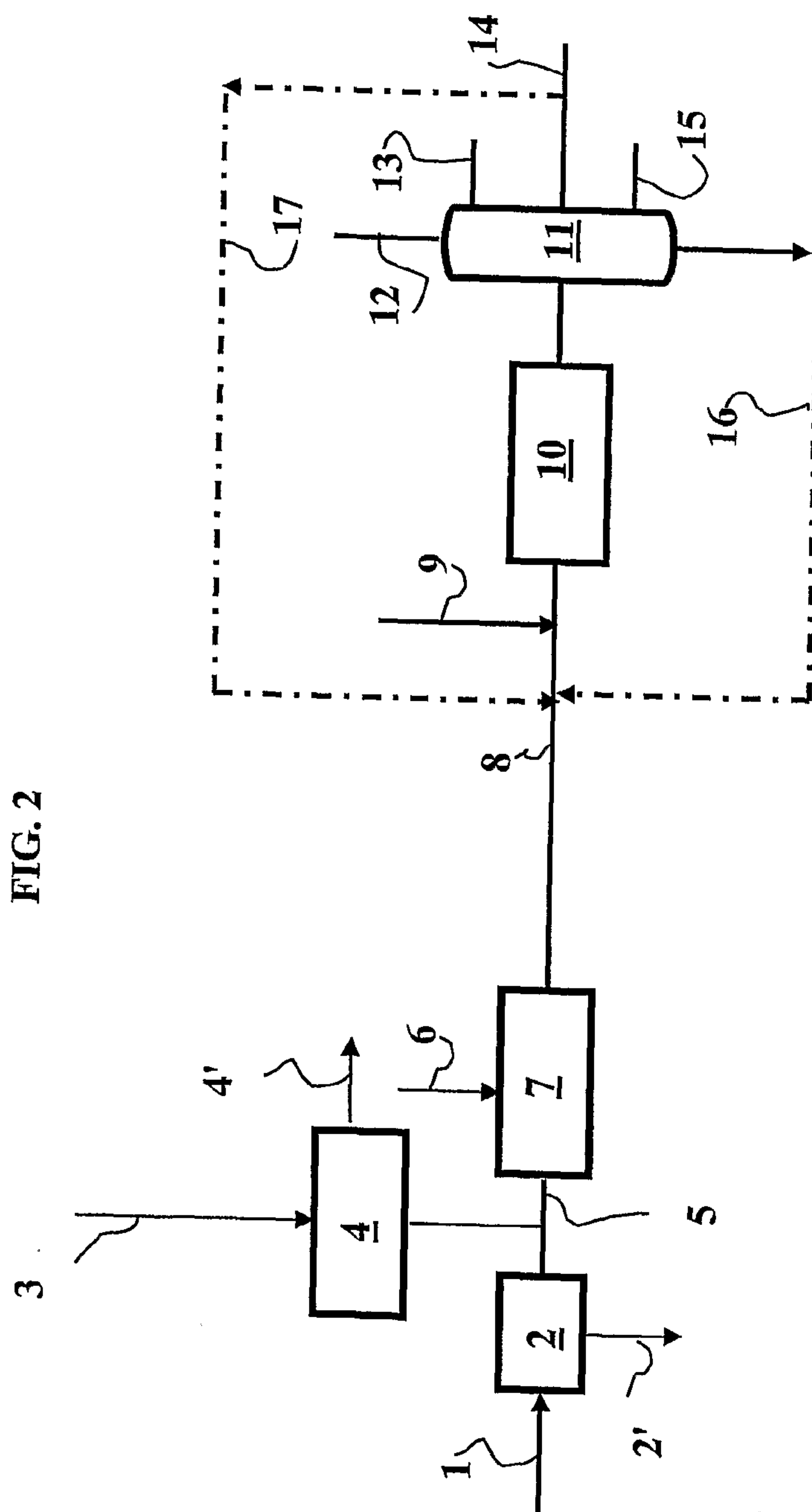
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel l'une au moins des coupes kérosène et gazole issue de l'étape d) est recyclée au moins en partie dans l'étape c).

1/3

FIG. 1



2/3



3/3

FIG.3

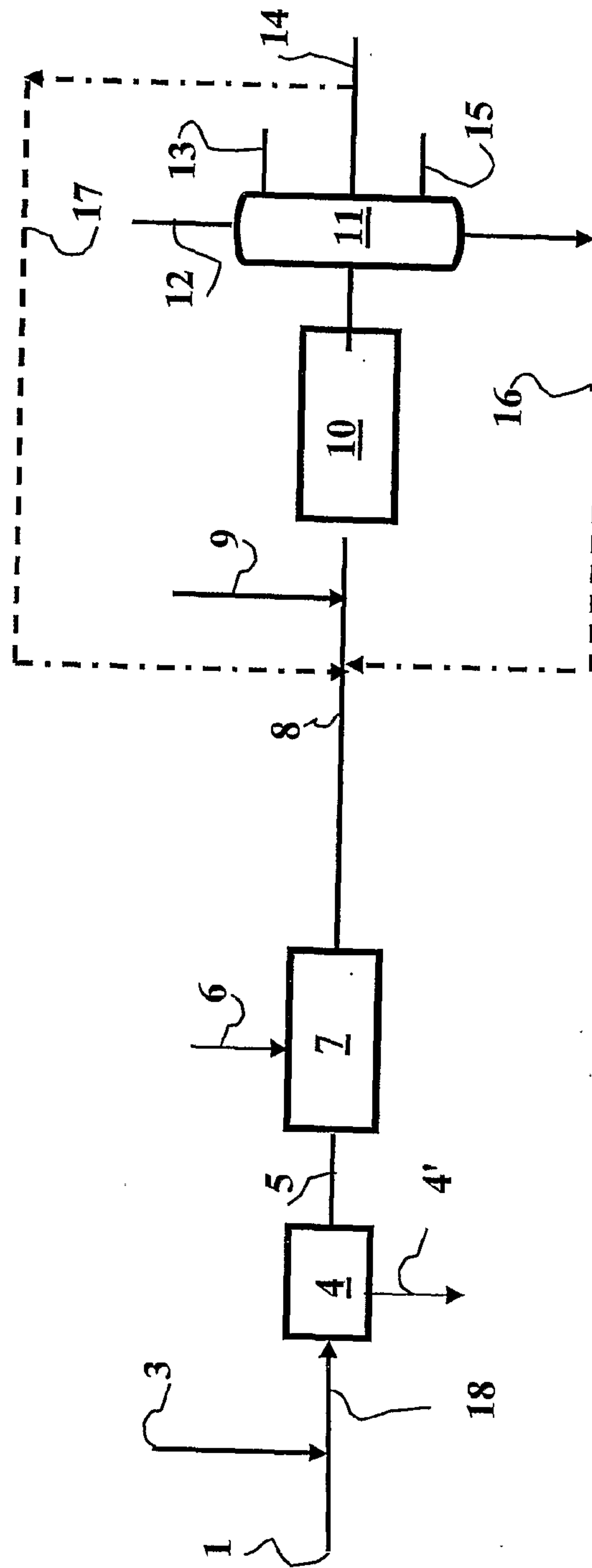


FIG. 1

