(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 950 896**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **09 04771**

(51) Int Cl[8] : ***C 10 G 65/12*** *(2006.01), C 10 G 45/64, 47/16, B 01 J 29/08, 27/224*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 06.10.09.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 08.04.11 Bulletin 11/14.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *IFP Etablissement public à caractère industriel et commercial* — FR et *ENI S.P.A.* — IT.

(72) **Inventeur(s) :** BOUCHY CHRISTOPHE.

(73) **Titulaire(s) :** IFP Etablissement public à caractère industriel et commercial, ENI S.P.A..

(74) **Mandataire(s) :** IFP.

(54) PROCEDE DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS PAR HYDROISOMERISATION ET HYDROCRAQUAGE DE CHARGES ISSUES DU PROCEDE FISCHER-TROPSCH METTANT EN OEUVRE UN CATALYSEUR A BASE DE CARBURE DE SILICIUM.

(57) L'invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en oeuvre un catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation comprenant 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 un composite formé par une zéolithe de type Y et du carbure de silicium SiC, ledit procédé opérant à une température comprise entre 270 et 400°C, une pression comprise entre 1 et 9 MPa, une vitesse volumique horaire comprise entre 0,5 et 5 h^{-1}, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 400 à 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

FR 2 950 896 - A1

La présente invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprenant 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, pris seuls ou en mélange, et un support composite formé par une zéolithe de type structural Y et du carbure de silicium SiC, ledit procédé opérant à une température comprise entre 270 et 400°C, une pression comprise entre 1 et 9 MPa, une vitesse volumique horaire comprise entre 0,5 et 5 h^{-1}, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 400 à 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

Art antérieur

Dans le procédé Fischer-Tropsch basse température, le gaz de synthèse ($CO+H_2$) est transformé catalytiquement en produits oxygénés et en hydrocarbures essentiellement linéaires sous forme gazeuse, liquide ou solide. Ces produits sont généralement exempts d'impuretés hétéroatomiques telles que, par exemple, le soufre, l'azote ou des métaux. Ils ne contiennent également pratiquement peu ou pas d'aromatiques, de naphtènes et plus généralement de cycles en particulier dans le cas de catalyseurs au cobalt. Par contre, ils peuvent présenter une teneur non négligeable en produits oxygénés qui, exprimée en poids d'oxygène, est généralement inférieure à 5 % poids environ et également une teneur en insaturés (produits oléfiniques en général) généralement inférieure à 10 % en poids. 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 distillats moyens) est de +37°C environ ce qui rend son utilisation impossible, la spécification étant de -15°C pour le gazole. 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'hydroisomérisation et d'hydrocraquage.

Tous les catalyseurs utilisés actuellement en hydroisomérisation/hydrocraquage sont du type bifonctionnels associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (150 à 800 $m^2.g^{-1}$ 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, et les silice-alumines. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une association d'au moins un métal du groupe VI tels que chrome, molybdène et tungstène et au moins un métal du groupe VIII.

L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante est l'un des paramètres qui régissent 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 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.

Les catalyseurs conventionnels de l'hydrocraquage catalytique sont, pour leur grande majorité, constitués de supports faiblement acides, tels les silice-alumines par exemple. Ces systèmes sont plus particulièrement utilisés pour produire des distillats moyens de très bonne qualité. Beaucoup de catalyseurs du marché de l'hydrocraquage sont à base de silice-alumine associée à un métal du groupe VIII. Ces systèmes ont une très bonne sélectivité en distillats moyens, et les produits formés sont de bonne qualité. L'inconvénient de tous ces systèmes catalytiques à base de silice-alumine est, comme on l'a dit, leur faible activité. En revanche, les systèmes catalytiques à base de zéolithe (en particulier zéolithe USY ou bêta) sont très actifs pour la réaction d'hydrocraquage mais peu sélectifs.

Dans le domaine de l'hydrocraquage et de l'hydroisomérisation de charges paraffiniques issues de la synthèse de Fischer-Tropsch, différents systèmes catalytiques sont ainsi proposés. La demande de brevet US2007/0131586 A1 enseigne l'utilisation d'un catalyseur à base de nickel et de silice-alumine. Le brevet EP 0 583 836 B2 décrit un procédé de préparation de carburants hydrocarbonés caractérisé en ce que l'étape d'hydroconversion de la charge s'effectue sur un catalyseur ne contenant pas de zéolithe cristalline.

La demande de brevet WO2006/01912A2 décrit une méthode permettant de réduire le volume microporeux d'un solide amorphe afin de diminuer la sélectivité du catalyseur bifonctionnel d'hydrocraquage résultant envers la formation de produits de craquage légers non désirés.

La demande de brevet US 5,968,344 décrit un catalyseur pour l'hydroisomérisation de normales paraffines longues, composé d'une silice alumine amorphe spécifique et d'un ou plusieurs métaux du groupe VIIIA.

La demande de brevet US2003/0173253A1 revendique un catalyseur amorphe d'hydrocraquage de charges peu ou pas soufrées telles que les charges issues du procédé Fischer-Tropsch, ledit catalyseur étant constitué par une silice-alumine, un métal noble et un oxyde de métal de transition du groupe V, VI et VII.

La demande US 2005/0145541A1 décrit l'utilisation d'un catalyseur d'hydrocraquage comprenant à la fois un aluminosilicate amorphe (silice-alumine) et un aluminosilicate cristallisé (zéolithe); les exemples démontrent qu'une proportion trop élevée de zéolithe USY par rapport à la silice alumine conduit à une perte de sélectivité mais également de tenue à froid en gazole.

A la lecture de l'art antérieur dans le domaine de l'hydrocraquage et de l'hydroisomérisation de charges paraffiniques issues de la synthèse de Fischer-Tropsch, l'homme du métier serait donc peu enclin à utiliser un catalyseur à base de zéolithe Y.

Le brevet FR2834655 enseigne la synthèse de composites zéolithe / SiC et leur utilisation en catalyse. Ce brevet n'enseigne pas l'utilisation potentielle d'un composite de type zéolithe Y / SiC en hydrocraquage de

cires de Fischer-Tropsch et n'enseigne pas non plus la mise en oeuvre de post-traitements spécifiques du composite afin d'ajuster le niveau d'acidité et/ou la porosité de la zéolithe dudit composite.

En tentant de développer des catalyseurs d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de charges paraffiniques telles que les charges issues de la synthèse de Fischer-Tropsch, la demanderesse a découvert qu'un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprenant 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, pris seuls ou en mélange et un support composite formé par une zéolithe de type Y et du carbure de silicium SiC, permettait d'augmenter les rendements en distillats moyens produits.

Objet de l'invention

La présente invention concerne donc un procédé pour la production de distillats moyens. Ce procédé permet 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 supérieur à ceux des coupes kérosène et gazole, par exemple la fraction $370°C^+$.

Plus précisément l'invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch mettant en œuvre un catalyseur particulier tel que défini dans la description qui suit.

La présente invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprenant 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, pris seuls ou en mélange, et un support composite formé par une zéolithe de type Y et du carbure de silicium SiC, ledit procédé opérant à une température comprise entre 270 et 400°C, une pression comprise entre 1 et 9 MPa, une vitesse volumique horaire comprise entre 0,5 et 5 h^{-1}, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 400 à 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

Description détaillée de l'invention

La présente invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprenant 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, pris seuls ou en mélange et un support composite formé par, de préférence comprenant et de manière préférée constitué par, une zéolithe de type Y et du carbure de silicium SiC, ledit procédé opérant à une température comprise entre 270 et 400°C et de préférence entre 300 et 390 °C, une pression comprise entre 1 et 9 MPa et de

préférence comprise entre 2 et 8 MPa, une vitesse volumique horaire comprise entre 0,5 et 5 h^{-1} et de préférence comprise entre 0,8 et 3 h^{-1}, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 400 à 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence un rapport de 600 et 1300 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

Description des figures

La figure 1 représente la mise en œuvre du procédé selon le mode de réalisation a).

La figure 2 représente la mise en œuvre du procédé selon le mode de réalisation b).

La figure 3 représente la mise en œuvre du procédé selon le mode de réalisation c).

Les figure 4 et 5 représentent la mise en œuvre du procédé selon le mode de réalisation d).

Les figures 9, 10 et 11 représentent la mise en œuvre du procédé selon le mode de réalisation e).

La figure 6 représente le diagramme DRX du support composite NaY/SiC.

La figure 7 représente un cliché de microscopie électronique à balayage du composite NaY/SiC.

La figure 8 représente le spectre RMN MAS de ^{27}Al du composite NaY/SiC.

Le catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation

De préférence, ledit catalyseur d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation utilisé dans le procédé selon l'invention comprend un support composite comprenant et de préférence constitué, en pourcentage poids par rapport à la masse totale du catalyseur, de :

- 70 à 99,5 % et de préférence 80 à 99 %, de manière préférée 85 à 99 % et de manière très préférée de 90 à 99 % de carbure de silicium (SiC) dont la surface spécifique mesurée par la méthode BET est supérieure à 5 m^2/g;
- 0,5 à 30 %, de préférence de 1 à 20 %, de manière préférée de 1 à 15 % et de manière très préférée, de 1 à 10 % d'une zéolithe de type Y;

les pourcentages en métal hydro-déshydrogénant étant exprimés en pourcentage poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

a) La fonction hydro-déshydrogénante

Conformément à l'invention, le catalyseur comprend au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIII et les métaux du groupe VIB, pris seuls ou en mélange.

De préférence, les éléments du groupe VIII sont choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium ou le platine, pris seuls ou en mélange.

Dans le cas où les éléments du groupe VIII sont choisis parmi les métaux nobles du groupe VIII, les éléments du groupe VIII sont avantageusement choisis parmi le platine et le palladium, pris seuls ou en mélange.

Dans le cas où les éléments du groupe VIII sont choisis parmi les métaux non nobles du groupe VIII, les éléments du groupe VIII sont avantageusement choisis parmi le fer, le cobalt et le nickel et de préférence le cobalt et le nickel, pris seuls ou en mélange.

De préférence, les éléments du groupe VIB du catalyseur selon la présente invention sont choisis parmi le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange.

Dans le cas où la fonction hydrogénante comprend un élément du groupe VIII et un élément du groupe VIB, les associations de métaux suivants sont préférées : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, fer-molybdène, fer-tungstène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, et de manière très préférée : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux tel que par exemple nickel-cobalt-molybdène.

Lorsqu'une combinaison de métaux du groupe VIB et du groupe VIII est utilisée, le catalyseur est alors préférentiellement utilisé sous une forme sulfurée.

Dans le cas où le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, la teneur en métal du groupe VIB est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40 % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur, de manière préférée entre 10 et 35 % en poids et de manière très préférée entre 15 et 30 % en poids et la teneur en métal non noble du groupe VIII est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 10 % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur, de manière préférée entre 1 et 8 % en poids et de manière très préférée entre 1,5 et 6 % en poids.

Dans le cas ou le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, ledit catalyseur peut également avantageusement comprendre au moins un élément dopant choisi dans le groupe constitué par le silicium, le bore et le phosphore, pris seul ou en mélange, la teneur en élément dopant étant de préférence comprise entre 0 et 20% en poids d'oxyde de l'élément dopant, de manière préférée entre 0,1 et 15% en poids, de manière très préférée entre 0,1 et 10% en poids et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 6% poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

Lorsque l'élément hydro-déshydrogénant est un métal noble du groupe VIII, le catalyseur renferme de préférence une teneur en métal noble comprise entre 0,01 et 10 % poids, de manière encore plus préférée de 0,02 à 5 % poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur .

Le métal noble est de préférence utilisé sous sa forme réduite et non sulfurée. Dans le cas où ledit catalyseur d'hydrocraquage et /ou d'hydroisomérisation utilisé dans le procédé selon l'invention comprend au moins un métal noble du groupe VIII, ledit métal noble contenu dans le catalyseur doit être réduit avant utilisation dans la réaction. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 0,1 et 25 MPa. Par exemple, une réduction consiste en un palier à 120°C de une 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 1600 normaux litres hydrogène / litre catalyseur et la pression totale maintenue constante à 0,1 MPa. Notons également que toute méthode de réduction ex-situ est convenable.

Il est avantageusement également possible d'employer un catalyseur à base de nickel réduit et non sulfuré. Dans ce cas, la teneur en nickel métallique sous sa forme oxyde est avantageusement comprise entre 0,5 et 25 % en poids par rapport au catalyseur fini. De préférence, le catalyseur contient également, en plus du nickel réduit, un métal du groupe IB et de préférence le cuivre, ou un métal du groupe IVB et de préférence, l'étain dans des proportions telles que le rapport massique du métal du groupe IB ou IVB et du nickel sur le catalyseur soit avantageusement compris entre 0,03 et 1.

b) Le composite zéolithe de type Y / carbure de silicium

Le carbure de silicium

Le carbure de silicium utilisable dans l'invention présente avantageusement une surface spécifique (mesurée par la technique BET) supérieure à 5 m^2/g, de préférence comprise entre 5 et 300 m^2/g, et de manière encore préférée comprise entre 10 et 250 m^2/g. Le volume poreux du support est avantageusement compris entre 0,20 cm^3/g et 1,0 cm^3/g, de préférence compris entre 0,25 cm^3/g et 0,80 cm^3/g, et de manière encore préférée comprise entre 0,25 cm^3/g et 0,75 cm^3/g.

Les valeurs de surface spécifique BET ont été déterminées par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide selon la méthode BET connue de l'homme du métier.

La fabrication de supports de type carbure de silicium utilisables en catalyse hétérogène est déjà connue et enseignée dans les brevets tels que notamment le brevet EP 0440569 B1 ou encore le brevet US 6,184,178 B1, sans que cette liste soit limitative. Ce type de support est industriellement fabriqué par exemple par la société SICAT Sarl.

Synthèse du composite zéolithe de type Y / carbure de silicium

Le composite est obtenu par germination et croissance de cristallites de zéolithe à la surface du carbure de silicium déjà préformé, c'est à dire déjà sous toute forme permettant l'utilisation ultérieure du catalyseur préparé à partir de ce composite dans une unité catalytique industrielle. A titre d'exemple, le carbure de silicium peut se présenter sous la forme de billes, d'extrudés, voire de mousse. Le carbure de silicium peut subir un traitement thermique, de préférence une calcination, avant l'étape de zéolithisation.

La zéolithisation du carbure de silicium peut être effectuée par toute méthode connue de l'homme du métier. On peut par exemple le zéolithiser selon la méthode hydrothermale classique: le carbure de silicium est immergé dans le milieu réactionnel liquide qui contient les sources des éléments de la charpente zéolithique, des sources d'agent minéralisateur (OH^-); des cations minéraux et/ou des espèces organiques et un solvant (en général de l'eau). Le mélange réactionnel et le solide sont ensuite introduits dans une

autoclave, puis portés en température pour une durée appropriée à la germination et croissance de cristaux de zéolithe à la surface du carbure de silicium.

La zéolithisation du carbure de silicium peut également être effectuée par application de la méthode dite "Dry Gel Conversion". On effectue alors une imprégnation à sec du carbure de silicium par le milieu réactionnel liquide puis le solide subit alors un traitement hydrothermal en autoclave.

Après zéolithisation, le matériau est ensuite filtré (lorsque la méthode hydrothermale classique est mise en oeuvre), lavé abondamment à l'eau distillée, séché et éventuellement calciné. Il peut ensuite subir une étape d'ultrasonication afin d'éliminer les cristaux de zéolithe insuffisamment fixés à la surface du carbure de silicium. Le composite ainsi obtenu peut être éventuellement à nouveau zéolithisé une ou plusieurs fois.

Après séchage et éventuelle calcination, différentes caractérisations telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage ou encore la RMN de rotation à l'angle magique de l'aluminium 27 peuvent être effectuées sur le composite de manière à mettre en évidence la présence de cristallites de zéolithe.

Le composite est ensuite avantageusement échangé par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium tel que par exemple du nitrate d'ammonium ou du chlorure d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium de la zéolithe Y qui une fois calcinée conduit à la forme hydrogène de ladite zéolithe. Après échange, le rapport atomique Na/Al de la zéolithe est généralement avantageusement inférieur à 0,1 et de préférence inférieur à 0,05 et de manière encore plus préférée inférieur à 0,01. L'étape d'échange peut être effectuée avant ou après le dépôt de la phase hydrogénante, avantageusement avant.

Le composite peut également avantageusement subir une étape de désalumination afin d'ajuster le niveau d'acidité de la zéolithe Y et/ou de générer de la mésoporosité au sein des cristaux de zéolithe. Cette étape de désalumination peut être effectuée par toute méthode connue de l'homme du métier comme par exemple un traitement hydrothermal, une désalumination par voie chimique ou encore une combinaison des deux méthodes (se référer par exemple à "Hydrocracking science and technology" de J. Scherzer et A.J. Gruia, Marcel Dekker Inc., 1996). Cette étape de désalumination peut être effectuée avant ou après les étapes d'échange et de dépôt de la phase hydrogénante, avantageusement après l'étape d'échange et avant l'étape de dépôt de la phase hydrogénante. Avantageusement l'étape de désalumination est ajustée pour obtenir un rapport atomique silicium de réseau sur aluminium de réseau supérieur à 5, de préférence compris entre 10 et 60, de manière très préférée compris entre 10 et 40. Le rapport Si/Al de réseau est calculé à partir de la corrélation de Fichtner – Schmittler (H. Fichtner – Schmittler et coll., Crystal Research and Technology, 19, 1984, K1-K3) selon la formule suivante:

$$(Si/Al)_{réseau} = [\ 192 / (112{,}4 * (a_0 - 24{,}233))\ ] - 1$$

où a_0 représente le paramètre de maille de la zéolithe (en Angstrom) tel que déterminé par diffraction des rayons X par application de la méthode ASTM D3942.

Avantageusement l'étape de désalumination est ajustée de manière à éliminer substantiellement du solide les aluminiums extraits du réseau cristallin, dits aluminiums extra-réseau. Ceci peut être réalisé par toute méthode connu par l'homme du métier. Le pourcentage d'aluminium extra-réseau est déterminé par RMN de l'aluminium, et correspond au pourcentage d'aluminium octaédrique (pic de résonance à 0 ppm); de préférence le composite présente un pourcentage d'aluminium extra-réseau inférieur à 40 %, et de manière très préférée inférieur à 20 %.

c) Le dépôt de la fonction hydro-déshydrogénante

La fonction hydro-déshydrogénante peut avantageusement être introduite à toute étape de la préparation, de manière très préférée après les étapes de zéolithisation, échange et désalumination. La préparation se termine généralement par une calcination du solide à une température de 250 à 600°C. D'une façon préférée, le composite est imprégné par une solution aqueuse. L'imprégnation du composite 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 étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs de la fonction hydrogénante du catalyseur final.

La fonction hydro-déshydrogénante peut avantageusement être introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du composite, par une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un oxyde d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupes VIII et les métaux du groupe VIB, éventuellement au moins un précurseur d'au moins un élément dopant choisi parmi le bore, le silicium et le phosphore et éventuellement au moins un précurseur d'au moins un oxyde d'un élément du groupe IB ou du groupe IVB dans le cas ou le catalyseur contient du nickel réduit, le(s) précurseur(s) d'au moins un oxyde d'au moins un métal du groupe VIII étant de préférence introduit(s) après ceux du groupe VIB ou en même temps que ces derniers, si le catalyseur contient au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII.

Dans le cas où le catalyseur contient avantageusement au moins un élément du groupe VIB par exemple le molybdène, il est par exemple possible d'imprégner le composite avec une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, de sécher, de calciner. L'imprégnation du molybdène peut avantageusement être facilitée par ajout d'acide phosphorique dans les solutions de paramolybdate d'ammonium, ce qui permet d'introduire aussi le phosphore de façon à promouvoir l'activité catalytique.

Selon un autre mode préféré de la présente invention, le dépôt des éléments du groupe IVB ou du groupe IB peut aussi être réalisé de manière simultanée en utilisant par exemple une solution contenant un sel de d'étain ou un sel de cuivre.

Les éléments dopants suivants : bore et/ou silicium et/ou phosphore peuvent être introduits dans le catalyseur à tout niveau de la préparation et selon toute technique connue de l'homme du métier.

Une méthode préférée selon l'invention consiste à déposer le ou les éléments promoteurs choisis, par exemple le couple bore-silicium, sur le composite zéolithe de type Y / carbure de silicium calciné ou non, de

préférence calciné. Pour cela on prépare une solution aqueuse d'au moins un sel de bore tel que le biborate d'ammonium ou le pentaborate d'ammonium en milieu alcalin et en présence d'eau oxygénée et on procède à une imprégnation dite à sec, dans laquelle on remplit le volume des pores du précurseur par la solution contenant par exemple le bore. Dans le cas où l'on dépose par exemple également du silicium, on utilise par exemple une solution d'un composé du silicium de type silicone ou émulsion d'huile silicone.

Le ou les élément(s) promoteur(s) choisi(s) dans le groupe formé par le silicium, le bore et le phosphore peuvent avantageusement être introduits par une ou plusieurs opérations d'imprégnation avec excès de solution sur le précurseur calciné.

La source de bore peut avantageusement être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3, le biborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide borique, d'eau oxygénée et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool.

La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique H_3PO_4, mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole.

De nombreuses sources de silicium peuvent avantageusement être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $Si(OEt)_4$, les siloxanes, les polysiloxanes, les silicones, les émulsions de silicones, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium $(NH4)_2SiF_6$ ou le fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6. L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut avantageusement être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation d'un composé du silicium de type silicone ou l'acide silicique mis en suspension dans l'eau.

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 hexachloroplatinique, 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 métal sur la zéolithe de type Y par échange cationique.

Les sources d'éléments du groupe VIB et par exemple les sources de molybdène et de tungstène sont avantageusement choisies parmi les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels, l'acide silicomolybdique, l'acide silicotungstique et leurs sels. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium et le tungstate d'ammonium.

Les sources d'éléments du groupe VIII non nobles qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, pour les métaux non nobles on utilisera les nitrates, les sulfates, les hydroxydes, les phosphates, les halogénures comme par exemple, les chlorures, les bromures et les fluorures, les carboxylates comme par exemple les acétates et les carbonates.

Les sources d'élément du groupe IB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de cuivre, on peut utiliser le nitrate de cuivre Cu(NO3)2.

Les sources d'éléments du groupe IVB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources d'étain, on peut utiliser le chlorure d'étain SnCl2.

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.

La présente invention concerne donc un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation tel que décrit ci dessus, ledit procédé opérant à une température comprise entre 270 et 400°C et de préférence entre 300 et 390 °C, une pression comprise entre 1 et 9 MPa et de préférence comprise entre 2 et 8 MPa, une vitesse volumique horaire comprise entre 0,5 et 5 h^{-1} et de préférence comprise entre 0,8 et 3 h^{-1}, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 400 à 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence un rapport de 600 et 1300 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

Ledit procédé peut avantageusement être mis en œuvre selon les étapes suivantes :

a) un fractionnement de la charge,

b) un éventuel hydrotraitement d'au moins une partie de ladite charge issu du fractionnement

c) une éventuelle étape d'enlèvement d'au moins une partie de l'eau et éventuellement du CO, CO_2, NH_3, H_2S,

d) un passage dans le procédé selon l'invention d'une partie au moins de ladite fraction éventuellement hydrotraitée, la conversion sur le catalyseur selon l'invention ci-dessus décrit des produits à points

d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 40 % en poids,

e) une distillation de la fraction hydrocraquée/hydroisomérisée pour obtenir des distillats moyens, et éventuellement recyclage dans l'étape d) de la fraction résiduelle bouillant au-dessus desdits distillats moyens.

Dans le cas ou une étape d'hydrotraitement est mise en oeuvre en amont dudit procédé selon l'invention, les catalyseurs d'hydrotraitement utilisés dans ladite étape sont décrits dans les différents modes de réalisation.

Les modes de réalisation selon l'invention

Ledit procédé peut avantageusement être mis en oeuvre selon les différents mode de réalisations suivants.

a) Premier mode de réalisation

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé comprend les étapes suivantes à partir d'une charge issue de la synthèse Fischer-Tropsch :

a) séparation d'une seule fraction dite lourde à point d'ébullition initial compris entre 120 et 200°C,

b) hydrotraitement d'une partie au moins de ladite fraction lourde,

c) fractionnement en au moins 3 fractions :

- au moins une fraction intermédiaire ayant un point d'ébullition initial T1 compris entre 120 et 200°C, et un point d'ébullition final T2 supérieur à 300°C et inférieur à 410°C,
- au moins une fraction légère bouillant au-dessous de la fraction intermédiaire,
- au moins une fraction lourde bouillant au-dessus de la fraction intermédiaire,

d) passage d'une partie au moins de ladite fraction intermédiaire sur un catalyseur hydroisomérisant,

e) passage d'une partie au moins de ladite fraction lourde dans le procédé selon l'invention,

f) distillation des fractions hydrocraquées / hydroisomérisées pour obtenir des distillats moyens, et recyclage de la fraction résiduelle bouillant au-dessus desdits distillats moyens dans l'étape (e) sur le catalyseur selon l'invention traitant la fraction lourde.

La description de ce mode de réalisation sera faite en se référant à la figure 1 sans que la figure 1 limite l'interprétation.

Etape (a)

L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch arrivant par la conduite 1 est fractionné (par exemple par distillation) dans un moyen de séparation (2) en au moins deux fractions : au moins une fraction légère et une fraction lourde à point d'ébullition initial égal à une température comprise entre 120 et 200°C et de préférence entre 130 et 180°C et de manière encore plus préférée à une température d'environ 150°C, en

d'autres termes le point de coupe est situé entre 120 et 200°C. La fraction légère de la figure 1 sort par la conduite (3) et la fraction lourde par la conduite (4).

Ce fractionnement peut être réalisé par des méthodes bien connues de l'homme du métier telles que le flash, la distillation etc... A titre d'exemple non limitatif, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch sera soumis à un flash, une décantation pour éliminer l'eau et une distillation afin d'obtenir au moins les deux fractions décrites ci-dessus.

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

Etape (b)

Au moins une partie de la dite fraction lourde (étape a) est admise en présence d'hydrogène (conduite 6) dans une zone (7) contenant un catalyseur d'hydrotraitement qui a pour objectif de réduire la teneur en composés oléfiniques et insaturés ainsi que d'éventuellement décomposer les composés oxygénés présents dans la fraction, ainsi que d'éventuellement décomposer d'éventuelles traces de composés soufrés et azotés présentes dans la fraction lourde. Cette étape d'hydrotraitement est non convertissante, c'est à dire que la conversion de la fraction $370°C^+$ en fraction $370°C^-$ est de préférence inférieure à 20 % en poids, de manière préférée inférieure à 10 % en poids et de manière très préférée inférieure à 5 % en poids.

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

On peut utiliser une combinaison d'au moins un métal du groupe VI (notamment le molybdène ou le tungstène) et d'au moins un métal du groupe VIII (notamment cobalt et le nickel) de la classification périodique des éléments. La concentration en métal du groupe VIII non noble, lorsque celui-ci est utilisé, est de 0,01 à 15 % en poids d'équivalent par rapport au catalyseur fini et celle du métal du groupe VI (notamment le molybdène ou le tungstène) est de 5 % à 30 % en poids d'équivalent oxyde par rapport au catalyseur fini. Lorsqu'une combinaison de métaux du groupe VI et du groupe VIII est utilisée, le catalyseur est alors préférentiellement utilisé sous une forme sulfurée.

Avantageusement, au moins un élément choisi parmi P, B, Si est déposé sur le support.

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet, ce composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

Dans un catalyseur préféré, la concentration totale en métaux des groupes VI et VIII, exprimée en oxydes de métaux, est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde de métal (ou de métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 1,25 et 20 et de préférence entre 2 et 10. Avantageusement, s'il y a du phosphore, la concentration en oxyde de phosphore P_2O_5 sera inférieure à 15 % en poids et de préférence inférieure à 10 % en poids.

On peut utiliser également un catalyseur contenant du bore et du phosphore; avantageusement le bore et le phosphore sont des éléments promoteurs déposés sur le support, et par exemple le catalyseur selon le brevet EP297949. La somme des quantités de bore et de phosphore, exprimées respectivement en poids de trioxyde de bore et pentoxyde de phosphore, par rapport au poids de support, est d'environ 5 à 15 % et le rapport atomique bore sur phosphore est d'environ 1 à 2 et au moins 40 % du volume poreux total du catalyseur fini est contenu dans des pores de diamètre moyen supérieur à 13 nanomètres. De façon préférée, la quantité de métal du groupe VI tel que le molybdène ou le tungstène, est telle que le rapport atomique phosphore sur métal du groupe VIB est d'environ 0,5 à 1,5; les quantités de métal du groupe VIB et de métal du groupe VIII, tel que le nickel ou le cobalt, sont telles que le rapport atomique métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB est d'environ 0,3 à 0,7. La quantité de métal du groupe VIB exprimée en poids de métal par rapport au poids de catalyseur fini est d'environ 2 à 30 % et la quantité de métal du groupe VIII exprimée en poids de métal par rapport au poids de catalyseur fini est d'environ 0,01 à 15 %.

Un autre catalyseur particulièrement avantageux contient du silicium promoteur déposé sur le support. Un catalyseur intéressant contient BSi ou PSi.

Les catalyseurs sulfurés Ni sur alumine, NiMo sur alumine, NiMo sur alumine dopée avec du bore et du phosphore et NiMo sur silice-alumine sont également préférés. Avantageusement, on choisira de l'alumine éta ou gamma comme support.

Dans le cas de l'emploi de métaux nobles (platine et/ou palladium) de préférence, la teneur en métal est comprise entre 0,05 et 3 % en poids par rapport au catalyseur fini et de préférence entre 0,1 et 2 % en poids du catalyseur fini. Le métal noble est de préférence utilisé sous sa forme réduite et non sulfurée. Il est également possible d'employer un catalyseur à base de nickel réduit et non sulfuré. Dans ce cas la teneur en métal sous sa forme oxyde est comprise entre 0,5 et 25 % en poids par rapport au catalyseur fini. De manière préférée le catalyseur contient également un métal du groupe IB tel que le cuivre, dans des proportions telles que le rapport massique du métal du groupe IB et du nickel sur le catalyseur soit compris entre 0,03 et 1.

Ces métaux sont déposés sur un support qui est de préférence une alumine, mais qui peut aussi être de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane, une argile ou une combinaison de ces oxydes. Ces catalyseurs peuvent 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 réacteur d'hydrotraitement (7), la charge est mise en contact du catalyseur en présence d'hydrogène à des températures et des pressions opératoires permettant de réaliser l'hydrogénation des oléfines présentes dans la charge. De manière préférée, le catalyseur et les conditions opératoires choisies permettront également d'effectuer l'hydrodeoxygénation c'est à dire la décomposition des composés oxygénés (principalement des alcools) et/ou l'hydrodésulfuration ou l'hydrodéazotation des traces éventuelles de composés soufrés et/ou azotés présents dans la charge. Les températures réactionnelles utilisées dans le réacteur d'hydrotraitement sont comprises entre 100 et 400°C, de préférence entre 150 et 350°C, de façon encore plus préférée entre 150 et 300°C. La gamme de pression totale utilisée varie de 0,5 à 15 MPa, de préférence entre 1 et 10 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 et 9 MPa. L'hydrogène qui alimente le réacteur d'hydrotraitement est introduit à un débit tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 50 à 3000 normaux litres par litre, de préférence entre 100 et 2000 normaux litres par litre et de façon encore plus préférée entre 150 et 1500 normaux litres par litre. Le débit de charge est tel que la vitesse volumique horaire est comprise entre 0,1 et 10 h^{-1}, de préférence entre 0,2 et 5 h^{-1} et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 3 h^{-1}. Dans ces conditions, la teneur en molécules insaturées et oxygénées est réduite à moins de 0,5 % en poids et à environ moins de 0,1 % en poids en général. L'étape d'hydrotraitement est conduite dans des conditions telles que la conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C est limitée à 20 % en poids, de préférence est inférieure à 10 % en poids et de façon encore plus préférée est inférieure à 5 % en poids.

Etape (c)

L'effluent issu du réacteur d'hydrotraitement est amené par une conduite (8) dans une zone de fractionnement (9) où il est fractionné en au moins trois fractions :

- au moins une fraction légère (sortant par la conduite 10) dont les composés ont des points d'ébullition inférieurs à une température T1 comprise entre 120 et 200°C, et de préférence entre 130 et 180°C et de manière encore plus préférée à une température d'environ 150°C. En d'autres termes le point de coupe est situé entre 120 et 200°C;
- au moins une fraction intermédiaire (conduite 11) comportant les composés dont les points d'ébullition sont compris entre le point de coupe T1, précédemment défini, et une température T2 supérieure à 300°C, de manière encore plus préférée supérieure à 350°C et inférieure à 410°C ou mieux à 370°C;
- au moins une fraction dite lourde (conduite 12) comportant les composés ayant des points d'ébullition supérieurs au point de coupe T2 précédemment défini.

Etape (d)

Une partie au moins de ladite fraction intermédiaire est alors introduite (conduite 11), ainsi qu'éventuellement un flux d'hydrogène, (conduite 13) dans la zone (14) contenant un catalyseur d'hydroisomérisation.

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette étape (d) sont les suivantes. La pression est 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 volumique horaire est comprise entre 0,1 h^{-1} et 10 h^{-1} et de préférence entre 0,2 et 7 h^{-1} et avantageusement entre 0,5 et 5,0 h^{-1}. Le débit d'hydrogène est ajusté pour obtenir un rapport de 100 à 2000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et préférentiellement entre 150 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge. La température utilisée dans cette étape est comprise entre 200 et 450°C et préférentiellement de 250°C à 450°C avantageusement de 300 à 450°C, et encore plus avantageusement supérieure à 320°C ou par exemple entre 320 et 420°C.

L'étape (d) d'hydroisomérisation est avantageusement conduite dans des conditions telles que la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 150°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 150°C est la plus faible possible, de préférence inférieure à 50 %, de manière encore plus préférée inférieure à 30 %, et de manière très préférée inférieure à 15 % en poids, et permet d'obtenir des distillats moyens (gazole et kérosène) ayant des propriétés à froid (point d'écoulement et de congélation) suffisamment bonnes pour satisfaire aux spécifications en vigueur pour ce type de carburant.

Ainsi dans cette étape (d), on cherche à favoriser l'hydroisomérisation plutôt que l'hydrocraquage. Les catalyseurs utilisés sont de type bifonctionnels, c'est-à-dire qu'ils possèdent une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante. La fonction hydro/déshydrogénante est généralement fournie soit par des métaux nobles (Pt et/ou Pd) actifs sous leur forme réduite soit par des métaux non nobles du groupe VI (particulièrement le molybdène et le tungstène) en combinaison avec des métaux non nobles du groupe VIII (particulièrement le nickel et le cobalt), utilisés de préférence sous leur forme sulfurée. La fonction hydroisomérisante est assurée par des solides acides, de type zéolithes, alumines halogénées, agiles à pilier, hétéropolyacides ou zircone sulfatée. Un liant de type alumine peut également être utilisé durant l'étape de mise en forme du catalyseur. La fonction métallique peut être introduite sur le catalyseur par toute méthode connue de l'homme du métier, comme par exemple le comalaxage, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par échange.

Dans le cas où le catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur en métal noble est avantageusement comprise entre 0,01 et 5 % en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 0,1 et 4 % en poids et de manière très préférée entre 0,2 et 2 % en poids. Avant utilisation dans la réaction, le métal noble contenu dans le catalyseur doit être réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 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 litres hydrogène / litre catalyseur et la pression totale maintenue constante à 0,1 MPa. Notons également que toute méthode de réduction ex-situ est convenable.

Dans le cas où le catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal du groupe VI en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, la teneur en métal du groupe VI du catalyseur d'hydroisomérisation, est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40 % en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 10 et 35 % en poids et de manière très préférée entre 15 et 30 % en poids et la teneur en métal du groupe VIII dudit catalyseur est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 10 % en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 1 et 8 % en poids et de manière très préférée entre 1,5 et 6 % en poids. Avant utilisation dans la réaction, les métaux du groupe VI et non nobles du groupe VIII doivent être sulfurés. Toute méthode de sulfuration in-situ ou ex-situ connue de l'homme de l'art est convenable.

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

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

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

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

0,01. Ainsi, les zéolithes entrant dans la composition dudit catalyseur sélectif d'hydroisomérisation sont avantageusement calcinées et échangées par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium des zéolithes qui une fois calcinée conduisent à la forme acide desdites zéolithes.

Ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel dudit catalyseur d'hydroisomérisation est avantageusement choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques de type structural TON (choisis parmi la ZSM-22 et la NU-10, pris seul ou en mélange), FER (choisis parmi la ZSM-35 et la ferrierite, pris seul ou en mélange), EUO (choisis parmi la EU-1 et la ZSM-50, pris seul ou en mélange), la SAPO-11 ou les tamis moléculaires zéolithique ZBM-30 ou ZSM-48, pris seul ou en mélange. De préférence, ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques ZBM-30, NU-10 et ZSM-22, pris seul ou en mélange. De manière très préférée, ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est la ZBM-30 synthétisée avec le structurant organique triéthylènetétramine. En effet, l'utilisation de ladite ZBM-30 produit de bien meilleurs résultats en terme de rendement en isomérisation et d'activité que les autres zéolithes et notamment que la ZSM-48.

La teneur en tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est avantageusement comprise entre 5 et 95 % en poids, de préférence entre 10 et 90 % en poids, de manière plus préférée entre 15 et 85 % en poids et de manière très préférée entre 20 et 80 % en poids par rapport au catalyseur fini. Les catalyseurs 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. La mise en forme peut être réalisée avec d'autres matrices que l'alumine, telles que par exemple la magnésie, les silice-alumines amorphes, les argiles naturelles (kaolin, bentonite, sepiolite, attapulgite), la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon et leurs mélanges. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ses formes connues de l'homme du métier, et de manière encore plus préférée les alumines, par exemple l'alumine gamma. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées.

Etape (e)

Une partie au moins de ladite fraction lourde est introduite via la ligne (12) dans une zone (15) où elle est mise, en présence d'hydrogène (25), au contact d'un catalyseur mis en oeuvre dans le procédé selon la présente invention et dans les conditions opératoires du procédé de la présente invention afin de produire une coupe distillats moyens (kérosène et gazole) présentant de bonnes propriétés à froid.

Le catalyseur utilisé dans la zone (15) de l'étape (e) pour réaliser les réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de la fraction lourde est le catalyseur défini dans la première partie de la demande de brevet. Durant cette étape (e) 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 % en poids, souvent d'au moins 60 % et de préférence supérieure ou égale à 70 %.

Etape (f)

Les effluents en sortie des réacteurs (14) et (15) sont envoyés par les conduites (16) et (17) dans un train de distillation, qui intègre une distillation atmosphérique et éventuellement une distillation sous vide, et qui a pour but de séparer d'une part les produits légers inévitablement formés lors des étapes (d) et (e) par exemple les gaz (C_1-C_4) (conduite 18) et une coupe essence (conduite 19), et de distiller au moins une coupe gazole (conduite 21) et kérosène (conduite 20). Les fractions gazole et kérosène peuvent être recyclées (conduite 23) en partie, conjointement ou de façon séparée, en tête du réacteur (14) d'hydroisomérisation de l'étape (d).

Il est également distillé une fraction (conduite 22) bouillant au-dessus du gazole, c'est à dire dont les composés qui la constituent ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des distillats moyens (kérosène et gazole). Cette fraction, dite fraction résiduelle, présente généralement un point d'ébullition initial d'au moins 350°C, de préférence supérieure à 370°C. Cette fraction est avantageusement recyclée via la conduite (22) en tête du réacteur (15) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage de la fraction lourde (étape e).

Il peut être également avantageux de recycler une partie du kérosène et/ou du gazole dans l'étape (d), l'étape (e) ou les deux. De façon préférée, l'une au moins des fractions kérosène et/ou gazole est recyclée en partie dans l'étape (d) (zone 14). On a pu constater qu'il est avantageux de recycler une partie du kérosène pour améliorer ses propriétés à froid.

Avantageusement et dans le même temps, la fraction non hydrocraquée est recyclée en partie dans l'étape (e) (zone 15).

Il va sans dire que les coupes gazole et kérosène sont de préférence récupérées séparément, mais les points de coupe sont ajustés par l'exploitant en fonction de ses besoins.

Sur la figure 1, on a représenté une colonne (24) de distillation, mais deux colonnes peuvent être utilisées pour traiter séparément les coupes issues de zones (14) et (15).

Sur la figure 1, on a représenté seulement le recyclage du kérosène sur le catalyseur du réacteur (14). Il va sans dire qu'on peut aussi bien recycler une partie du gazole (séparément ou avec le kérosène) et de préférence sur le même catalyseur que le kérosène.

b) Second mode de réalisation

Un autre mode de réalisation de l'invention comprend les étapes suivantes :

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

b) hydrotraitement de ladite fraction lourde, suivi d'une étape,

c) d'enlèvement d'au moins une partie de l'eau et du CO, CO_2, NH_3, H_2S,

d) passage dans le procédé selon l'invention d'une partie au moins de ladite fraction éventuellement hydrotraitée, la conversion sur le catalyseur selon l'invention ci-dessus décrit des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 40 % en poids,

e) distillation de la fraction hydrocraquée/hydroisomérisée pour obtenir des distillats moyens, et recyclage dans l'étape d) de la fraction résiduelle bouillant au-dessus desdits distillats moyens.

La description de ce mode de réalisation sera faite en se référant à la figure 2 sans que la figure 2 ne limite l'interprétation.

Etape (a)

L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch arrivant par la conduite 1 est fractionné (par exemple par distillation) dans un moyen de séparation (2) en au moins deux fractions : au moins une fraction légère et une fraction lourde à point d'ébullition initial égal à une température comprise entre 120 et 200°C et de préférence entre 130 et 180°C et de manière encore plus préférée à une température d'environ 150°C, en d'autres termes le point de coupe est situé entre 120 et 200°C. La fraction légère de la figure 1 sort par la conduite (3) et la fraction lourde par la conduite (4).

Ce fractionnement peut être réalisé par des méthodes bien connues de l'homme du métier telles que le flash, la distillation etc... A titre d'exemple non limitatif, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch sera soumis à un flash, une décantation pour éliminer l'eau et une distillation afin d'obtenir au moins les deux fractions décrites ci-dessus.

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

Etape (b)

Cette fraction est admise en présence d'hydrogène (conduite 6) dans une zone (7) contenant un catalyseur d'hydrotraitement qui a pour objectif de réduire la teneur en composés oléfiniques et insaturés ainsi que de décomposer les composés oxygénés (principalement des alcools) présents dans la fraction lourde décrite ci-dessus, ainsi que de décomposer d'éventuelles traces de composés soufrés et azotés présentes dans la fraction lourde. Cette étape d'hydrotraitement est non convertissante, c'est à dire que la conversion de la fraction $370°C^+$ en fraction $370°C^-$ est de préférence inférieure à 20 % en poids, de manière préférée inférieure à 10 % en poids et de manière très préférée inférieure à 5 % en poids.

Les catalyseurs utilisés dans cette étape (b) sont des catalyseurs d'hydrotraitement décrits dans l'étape (b) du premier mode de réalisation.

Dans le réacteur d'hydrotraitement (7), la charge est mise en contact en présence d'hydrogène et du catalyseur à des températures et des pressions opératoires permettant de réaliser l'hydrogénation des oléfines présents dans la charge. De manière préférée, le catalyseur et les conditions opératoires choisies permettront également d'effectuer l'hydrodeoxygénation c'est à dire la décomposition des composés oxygénés (principalement des alcools) et/ou l'hydrodésulfuration ou l'hydrodéazotation des traces éventuelles de composés soufrés et/ou azotés présents dans la charge. Les températures réactionnelles utilisées dans le réacteur d'hydrotraitement sont comprises entre 100 et 400°C, de préférence entre 150 et 350°C, de façon encore plus préférée entre 150 et 300°C. La gamme de pression totale utilisée varie de 0,5 à 15 MPa, de préférence entre 1 et 10 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 et 9 MPa. L'hydrogène qui alimente le réacteur d'hydrotraitement est introduit à un débit tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 50 à 3000 normaux litres par litre, de préférence entre 100 et 2000 normaux litres par litre et de façon encore plus préférée entre 150 et 1500 normaux litres par litre. Le débit de charge est tel que la vitesse volumique horaire est comprise entre 0,1 et 10 h^{-1}, de préférence entre 0,2 et 5 h^{-1} et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 3 h^{-1}. Dans ces conditions, la teneur en molécules insaturées et oxygénées est réduite à moins de 0,5 % en poids et à environ moins de 0,1 % en poids en général. L'étape d'hydrotraitement est conduite dans des conditions telles que la conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C est limitée à 20 % en poids, de préférence est inférieure à 10 % en poids et de façon encore plus préférée est inférieure à 5 % en poids.

Etape (c)

L'effluent (conduite 8) issu du réacteur (7) d'hydrotraitement est ensuite introduit dans une zone (9) d'enlèvement d'eau qui a pour but d'éliminer au moins en partie l'eau produite lors des réactions d'hydrotraitement. Cette élimination d'eau peut s'effectuer avec ou sans élimination de la fraction gazeuse C_4^- qui est généralement produite lors de l'étape d'hydrotraitement. On entend par élimination de l'eau, l'élimination de l'eau produite par les réactions d'hydrodeoxygénation des oxygénés mais on peut aussi y inclure l'élimination au moins en partie de l'eau de saturation des hydrocarbures. L'élimination de l'eau peut être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'homme du métier, par exemple par séchage, passage sur un dessicant, flash, décantation...

Etape (d)

La fraction lourde hydrotraitée ainsi séchée est alors introduite (conduite 10) ainsi qu'éventuellement un flux d'hydrogène (conduite 11), dans la zone (12) contenant le catalyseur mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention et dans les conditions opératoires du procédé de la présente invention. Une autre éventualité du

procédé aussi selon l'invention consiste à envoyer la totalité de l'effluent sortant du réacteur d'hydrotraitement (sans séchage) dans le réacteur contenant le catalyseur selon l'invention et de préférence en même temps qu'un flux d'hydrogène. Le catalyseur utilisé pour réaliser les réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de la fraction lourde est le catalyseur défini dans la première partie de la demande de brevet.

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette étape (d) sont les conditions opératoires décrites conformément au procédé selon l'invention.

L'étape d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage est conduite dans des conditions telles que la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 40 % en poids, et de façon encore plus préférée d'au moins 50 %, de préférence supérieure à 60 %, de manière à obtenir des distillats moyens (gazole et kérosène) ayant des propriétés à froid suffisamment bonnes (point d'écoulement, point de congélation) pour satisfaire aux spécifications en vigueur pour ce type de carburant.

Etape (e)

L'effluent (fraction dite hydrocraquée et hydroisomérisée) en sortie du réacteur (12), étape (d), est envoyé dans un train de distillation (13), qui intègre une distillation atmosphérique et éventuellement une distillation sous vide, qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C et incluant notamment ceux formés lors de l'étape (d) dans le réacteur (12), 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, il est séparé outre les gaz légers C_1-C_4 (conduite 14) au moins une fraction essence (conduite 15), et au moins une fraction distillats moyens kérosène (conduite 16) et gazole (conduite 17). 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 18) en tête du réacteur (12) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage.

Il peut être également avantageux de recycler (conduite 19) dans l'étape (d) (réacteur 12) une partie du kérosène et/ou du gazole ainsi obtenus.

c) Troisième mode de réalisation

Un autre mode de réalisation de l'invention comprend les étapes suivantes :

a) fractionnement de la charge en au moins trois fractions :
   - au moins une fraction intermédiaire ayant un point d'ébullition initial T1 compris entre 120 et 200°C, et un point d'ébullition final T2 supérieur à 300°C et inférieur à 410°C,
   - au moins une fraction légère bouillant au-dessous de la fraction intermédiaire,
   - au moins une fraction lourde bouillant au-dessus de la fraction intermédiaire,

b) hydrotraitement d'au moins une partie de ladite fraction intermédiaire, puis

c) élimination d'au moins une partie de l'eau produite lors des réactions d'hydrotraitement et éventuellement CO, CO_2, NH_3, H_2S,

d) passage d'au moins une partie de la fraction hydrotraitée sur un catalyseur hydroisomérisant,

e) passage dans le procédé selon l'invention d'une partie au moins de ladite fraction lourde avec une conversion des produits 370°C$^+$ en produits 370°C$^-$ supérieure à 40 % en poids,

f) distillation d'au moins une partie des fractions hydrocraquées / hydroisomérisées pour obtenir des distillats moyens.

La description de ce mode de réalisation sera faite en se référant à la figure 3 sans que la figure 3 limite l'interprétation.

Etape (a)

L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch comporte majoritairement des paraffines, mais contient aussi des oléfines et des composés oxygénés tels que des alcools. Il contient aussi de l'eau, du CO_2, du CO et de l'hydrogène non réagi ainsi que des composés hydrocarbures légers C_1 à C_4 sous forme de gaz, voire éventuellement des impuretés soufrées ou azotées. L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch arrivant par la conduite (1) est fractionné dans un zone de fractionnement (2) en au moins trois fractions :

- au moins une fraction légère (sortant par la conduite 3) dont les composés constituants ont des points d'ébullition inférieurs à une température T1 comprise entre 120 et 200°C, et de préférence entre 130 et 180°C et de manière encore plus préférée à une température d'environ 150°C. En d'autres termes le point de coupe est situé entre 120 et 200°C,
- au moins une fraction intermédiaire (conduite 4) comportant les composés dont les points d'ébullition sont compris entre le point de coupe T1, précédemment défini, et une température T2 supérieure à 300°C, de manière encore plus préférée supérieure à 350°C et inférieure à 410°C ou mieux à 370°C,
- au moins une fraction dite lourde (conduite 5) comportant les composés ayant des points d'ébullition supérieurs au point de coupe T2 précédemment défini.

Le fait de couper à 370°C permet de séparer au moins 90 % en poids des oxygénés et des oléfines, et le plus souvent au moins 95 % en poids. La coupe lourde à traiter est alors purifiée et une élimination des hétéroatomes ou insaturés par hydrotraitement n'est alors pas nécessaire.

Le fractionnement est obtenu ici par distillation, mais il peut être réalisé en une ou plusieurs étapes et par d'autres moyens que la distillation.

Ce fractionnement peut être réalisé par des méthodes bien connues de l'homme du métier telles que le flash, la distillation etc... A titre d'exemple non limitatif, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch sera soumis à un flash, une décantation pour éliminer l'eau et une distillation afin d'obtenir au moins les trois fractions décrites ci-dessus.

La fraction légère n'est pas traitée selon le procédé de l'invention mais peut par exemple constituer une bonne charge pour une unité pétrochimique et plus particulièrement pour un vapocraqueur (installation 6 de vapocraquage).

Les fractions plus lourdes précédemment décrites sont traitées selon le procédé de l'invention.

Etape (b)

Ladite fraction intermédiaire est admise via la ligne (4), en présence d'hydrogène amené par la tubulure (7), dans une zone d'hydrotraitement (8) contenant un catalyseur d'hydrotraitement, qui a pour objectif de réduire la teneur en composés oléfiniques et insaturés ainsi que d'éventuellement décomposer les composés oxygénés (principalement des alcools) présents dans la fraction intermédiaire décrite ci-dessus, ainsi que d'éventuellement décomposer d'éventuelles traces de composés soufrés et azotés présentes dans la fraction intermédiaire. Cette étape d'hydrotraitement est non convertissante, c'est à dire que la conversion de la fraction $150°C^+$ en fraction $150°C^-$ est de préférence inférieure à 20 % en poids, de manière préférée inférieure à 10 % en poids et de manière très préférée inférieure à 5 % en poids.

Les catalyseurs utilisés dans cette étape (b) sont des catalyseurs d'hydrotraitement décrit dans l'étape (b) du premier mode de réalisation.

Dans le réacteur d'hydrotraitement (8), la charge est mise en contact du catalyseur en présence d'hydrogène et à des températures et des pressions opératoires permettant de réaliser l'hydrogénation des oléfines présentes dans la charge. De manière préférée, le catalyseur et les conditions opératoires choisies permettront également d'effectuer l'hydrodeoxygénation c'est à dire la décomposition des composés oxygénés (principalement des alcools) et/ou l'hydrodésulfuration et/ou l'hydrodéazotation des traces éventuelles de composés soufrés et/ou azotés présents dans la charge. Les températures réactionnelles utilisées dans le réacteur d'hydrotraitement sont comprises entre 100 et 400°C, de préférence entre 150 et 350°C, de façon encore plus préférée entre 150 et 300°C. La gamme de pression totale utilisée varie entre 0,5 et 15 MPa, de préférence entre 1 et 10 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 et 9 MPa. L'hydrogène qui alimente le réacteur d'hydrotraitement est introduit à un débit tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 50 et 3000 normaux litres par litre, de préférence entre 100 et 2000 normaux litres par litre et de façon encore plus préférée entre 150 et 1500 normaux litres par litre. Le débit de charge est tel que la vitesse volumique horaire est comprise entre 0,1 et 10 h^{-1}, de préférence entre 0,2 et 5 h^{-1} et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 3 h^{-1}. Dans ces conditions, la teneur en molécules insaturées et oxygénées est réduite à moins de 0,5 % en poids et à environ moins de 0,1 % en poids en général. L'étape d'hydrotraitement est conduite dans des conditions telles que la conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égaux à 150°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 150°C est limitée à 20 % en poids, de préférence est inférieure à 10 % en poids et de façon encore plus préférée est inférieure à 5 % en poids.

Etape (c)

L'effluent issu du réacteur d'hydrotraitement est éventuellement introduit dans une zone (9) d'enlèvement d'eau qui a pour but d'éliminer au moins une partie de l'eau produite lors des réactions d'hydrotraitement. Cette élimination d'eau peut s'effectuer avec ou sans élimination de la fraction gazeuse C_4^- qui est généralement produite lors de l'étape d'hydrotraitement. On entend par élimination de l'eau, l'élimination de l'eau produite par les réactions d'hydrodeoxygénation des oxygénés, mais on peut aussi y inclure l'élimination au moins en partie de l'eau de saturation des hydrocarbures. L'élimination de l'eau peut être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'homme du métier, par exemple par séchage, passage sur un dessicant, flash, décantation....

Etape (d)

La fraction ainsi éventuellement séchée est alors introduite (conduite 10), ainsi qu'éventuellement un flux d'hydrogène (conduite 11), dans la zone (12) contenant un catalyseur hydroisomérisant. Une autre éventualité du procédé aussi selon l'invention consiste à envoyer la totalité de l'effluent sortant du réacteur d'hydrotraitement (sans séchage) dans le réacteur contenant le catalyseur hydroisomérisant et de préférence en même temps qu'un flux d'hydrogène.

Les catalyseurs hydroisomérisants sont tels que décrits dans l'étape (d) du premier mode de réalisation.

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette étape (d) sont les suivantes. La pression est maintenue entre 0,2 et 15 MPa et de préférence entre 0,5 et 10 MPa et avantageusement entre 1 et 9 MPa, la vitesse volumique horaire est comprise entre 0,1 h^{-1} et 10 h^{-1} et de préférence entre 0,2 et 7 h^{-1} et avantageusement entre 0,5 et 5,0 h^{-1}. Le débit d'hydrogène est ajusté pour obtenir un rapport de 100 à 2000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et préférentiellement entre 150 et 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge. La température utilisée dans cette étape est comprise entre 200 et 450°C et préférentiellement de 250°C à 450°C, avantageusement de 300 à 450°C, et encore plus avantageusement supérieure à 320°C ou par exemple entre 320 et 420°C.

L'étape (d) d'hydroisomérisation est avantageusement conduite dans des conditions telles que la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 150°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 150°C est la plus faible possible, de préférence inférieure à 50 % en poids, de manière encore plus préférée inférieure à 30 %, et permet d'obtenir des distillats moyens (gazole et kérosène) ayant des propriétés à froid (point d'écoulement et de congélation) suffisamment bonnes pour satisfaire aux spécifications en vigueur pour ce type de carburant.

Ainsi dans cette étape (d), on cherche à favoriser l'hydroisomérisation plutôt que l'hydrocraquage.

Etape (e)

Ladite fraction lourde dont les points d'ébullition sont supérieurs au point de coupe T2, précédemment défini, est introduite via la ligne (5) dans une zone (13) où elle est mise, en présence d'hydrogène (26), au

contact d'un catalyseur selon l'invention et dans les conditions opératoires du procédé de la présente invention afin de produire une coupe distillats moyens (kérosène et gazole) présentant de bonnes propriétés à froid.

Le catalyseur utilisé dans la zone (13) de l'étape (e) pour réaliser les réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de la fraction lourde est le catalyseur défini dans la première partie de la demande de brevet. Durant cette étape (e) 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 égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 40 % en poids, souvent d'au moins 50 % et de préférence supérieure ou égale à 60 %.

Dans cette étape (e), on cherchera donc à favoriser l'hydrocraquage, mais de préférence en limitant le craquage des distillats moyens.

Le choix des conditions opératoires permet d'ajuster finement la qualité des produits (gazole, kerosène) et en particulier les propriétés à froid du kerosène, tout en conservant un bon rendement en gazole et/ou kerosène. Le procédé selon l'invention permet de façon tout à fait intéressante de produire à la fois du kerosène et du gazole et qui sont de bonne qualité tout en minimisant la production de coupes plus légères non désirées (naphta, GPL).

Etape (f)

L'effluent en sortie du réacteur (12), étape (d) est envoyé dans un train de distillation, qui intègre une distillation atmosphérique et éventuellement une distillation sous vide, et qui a pour but de séparer d'une part les produits légers inévitablement formés lors de l'étape (d) par exemple les gaz (C_1-C_4) (conduite 14) et une coupe essence (conduite 15), et de distiller au moins une coupe gazole (conduite 17) et kérosène (conduite 16). Les fractions gazole et kérosène peuvent être recyclées (conduite 25) en partie, conjointement ou de façon séparée, en tête du réacteur (12) d'hydroisomérisation de l'étape (d).

L'effluent en sortie de l'étape (e), est soumis à une étape de séparation dans un train de distillation de manière à séparer d'une part les produits légers inévitablement formés lors de l'étape (e) par exemple les gaz (C_1-C_4) (conduite 18) et une coupe essence (conduite 19), à distiller une coupe gazole (conduite 21) et kérosène (conduite 20) et à distiller la fraction (conduite 22) bouillant au-dessus de gazole, c'est à dire dont les composés qui la constituent ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des distillats moyens (kérosène + gazole). Cette fraction, dite fraction résiduelle, présente généralement un point d'ébullition initial d'au moins 350°C, de préférence supérieur à 370°C. Cette fraction non hydrocraquée est avantageusement recyclée en tête du réacteur (13) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage de l'étape (e).

Il peut être également avantageux de recycler une partie du kérosène et/ou du gazole dans l'étape (d), l'étape (f) ou les deux. De façon préférée, l'une au moins des fractions kérosène et/ou gazole est recyclée en partie (conduite 25) dans l'étape (d) (zone 12). On a pu constater qu'il est avantageux de recycler une partie du kérosène pour améliorer ses propriétés à froid.

Avantageusement et dans le même temps, la fraction non hydrocraquée est recyclée en partie dans l'étape (f) (zone 13).

Il va sans dire que les coupes gazole et kérosène sont de préférence récupérées séparément, mais les points de coupe sont ajustés par l'exploitant en fonction de ses besoins.

Sur la figure 3, on a représenté deux colonnes (23) et (24) de distillation, mais une seule peut être utilisée pour traiter l'ensemble des coupes issues de zones (12) et (13).

Sur la figure 3, on a représenté seulement le recyclage du kérosène sur le catalyseur du réacteur (12). Il va sans dire qu'on peut aussi bien recycler une partie du gazole (séparément ou avec le kérosène) et de préférence sur le même catalyseur que le kérosène. On peut également recycler une partie du kérosène et/ou du gazole produits dans les lignes (20) et (21).

d) Quatrième mode de réalisation

Un autre mode de réalisation de l'invention comprend les étapes suivantes :

a) éventuel fractionnement de la charge en au moins une fraction lourde à point d'ébullition initial compris entre 120 et 200°C, et au moins une fraction légère bouillant en-dessous de ladite fraction lourde,

b) éventuel hydrotraitement d'une partie au moins de la charge ou de la fraction lourde, éventuellement suivi de

c) l'élimination d'au moins une partie de l'eau,

d) passage d'une partie au moins de l'effluent ou de la fraction éventuellement hydrotraité dans le procédé selon l'invention sur un premier catalyseur selon l'invention,

e) distillation de l'effluent hydroisomérisé et hydrocraqué pour obtenir des distillats moyens (kérosène, gazole) et une fraction résiduelle bouillant au-dessus des distillats moyens,

f) passage d'au moins une partie de ladite fraction lourde résiduelle et/ou d'une partie desdits distillats moyens dans le procédé selon l'invention sur un second catalyseur selon l'invention, et distillation de l'effluent résultant pour obtenir des distillats moyens.

La description de ce mode de réalisation sera faite en se référant aux figures 4 et 5, sans que ces figures limitent l'interprétation.

Etape (a)

Lorsque cette étape est mise en œuvre, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch est fractionné (par exemple par distillation) en au moins deux fractions : au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde à point d'ébullition initial égal à une température comprise entre 120 et 200°C et de

préférence entre 130 et 180°C et de manière encore plus préférée à une température d'environ 150°C, en d'autres termes le point de coupe est situé entre 120 et 200°C.

La fraction lourde présente généralement des teneurs en paraffines d'au moins 50 % en poids.

Ce fractionnement peut être réalisé par des méthodes bien connues de l'homme du métier telles que le flash, la distillation etc... A titre d'exemple non limitatif, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch sera soumis à un flash, une décantation pour éliminer l'eau et une distillation afin d'obtenir au moins les deux fractions décrites ci-dessus.

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

Etape (b)

Éventuellement, cette fraction ou une partie au moins de la charge initiale, est admise via la ligne (1) en présence d'hydrogène (amené par la conduite (2)) dans une zone (3) contenant un catalyseur d'hydrotraitement qui a pour objectif de réduire la teneur en composés oléfiniques et insaturés ainsi que d'éventuellement décomposer les composés oxygénés (principalement des alcools) présents dans la fraction lourde décrite ci-dessus, ainsi que d'éventuellement décomposer d'éventuelles traces de composés soufrés et azotés présentes dans la fraction lourde. Cette étape d'hydrotraitement est non convertissante, c'est à dire que la conversion de la fraction $370°C^+$ en fraction $370°C^-$ est de préférence inférieure à 20 % en poids, de manière préférée inférieure à 10 % en poids et de manière très préférée inférieure à 5 % en poids.

Les catalyseurs utilisés dans cette étape (b) sont décrit dans l'étape (b) du premier mode de réalisation.

Dans le réacteur d'hydrotraitement (3), la charge est mise en contact du catalyseur en présence d'hydrogène et à des températures et des pressions opératoires permettant de réaliser l'hydrogénation des oléfines présentes dans la charge. De manière préférée, le catalyseur et les conditions opératoires choisies permettront également d'effectuer l'hydrodeoxygénation c'est à dire la décomposition des composés oxygénés (principalement des alcools) et/ou l'hydrodésulfuration et/ou l'hydrodéazotation des traces éventuelles de composés soufrés et/ou azotés présents dans la charge. Les températures réactionnelles utilisées dans le réacteur d'hydrotraitement sont comprises entre 100 et 400°C, de préférence entre 150 et 350°C, de façon encore plus préférée entre 150 et 300°C. La gamme de pression totale utilisée varie de 0,5 à 15 MPa, de préférence entre 1 et 10 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 et 9 MPa. L'hydrogène qui alimente le réacteur d'hydrotraitement est introduit à un débit tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 50 et 3000 normaux litres par litre, de préférence entre 100 et 2000 normaux litres par litre et de façon encore plus préférée entre 150 et 1500 normaux litres par litre. Le débit de charge est tel que la vitesse volumique horaire est comprise entre 0,1 et 10 h^{-1}, de préférence entre 0,2 et 5 h^{-1} et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 3 h^{-1}. Dans ces conditions, la teneur en

molécules insaturées et oxygénées est réduite à moins de 0,5 % en poids et à environ moins de 0,1 % en poids en général. L'étape d'hydrotraitement est conduite dans des conditions telles que la conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C est limitée à 20 % en poids, de préférence est inférieure à 10 % en poids et de façon encore plus préférée est inférieure à 5 % en poids.

Etape (c)

L'effluent (conduite 4) issu du réacteur (3) d'hydrotraitement est éventuellement introduit dans une zone (5) d'enlèvement d'eau qui a pour but d'éliminer au moins en partie l'eau produite lors des réactions d'hydrotraitement. Cette élimination d'eau peut s'effectuer avec ou sans élimination de la fraction gazeuse C_4^- qui est généralement produite lors de l'étape d'hydrotraitement. On entend par élimination de l'eau, l'élimination de l'eau produite par les réactions d'hydrodéoxygénation des oxygénés mais on peut aussi y inclure l'élimination au moins en partie de l'eau de saturation des hydrocarbures. L'élimination de l'eau peut être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'homme du métier, par exemple par séchage, passage sur un dessicant, flash, décantation....

Etape (d)

Une partie au moins et de préférence la totalité de la fraction hydrocarbonée (une partie au moins de la charge ou une partie au moins de la fraction lourde de l'étape a) ou une partie au moins de la fraction ou de la charge hydrotraitée et éventuellement séchée) est alors introduite (conduite 6) ainsi qu'éventuellement un flux d'hydrogène (conduite 7) dans la zone (8) contenant le catalyseur selon l'invention. Une autre éventualité du procédé aussi selon l'invention consiste à envoyer une partie ou la totalité de l'effluent sortant du réacteur d'hydrotraitement (sans séchage) dans le réacteur contenant le catalyseur selon l'invention et de préférence en même temps qu'un flux d'hydrogène.

Etape (e)

L'effluent hydroisomérisé et hydrocraqué en sortie du réacteur (8), étape (d), est envoyé dans un train de distillation (9) qui intègre une distillation atmosphérique et éventuellement une distillation sous vide qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C et incluant notamment ceux formés lors de l'étape (d) dans le réacteur (8), 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 C_1-C_4 (conduite 10) au moins une fraction essence (conduite 11), et au moins une fraction distillats moyens kérosène (conduite 12) et gazole (conduite 13).

Etape (f)

Le procédé selon l'invention utilise une seconde zone (16) contenant un catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation décrit dans la première partie du brevet. Il passe sur ce catalyseur, en présence d'hydrogène (conduite 15) un effluent choisi parmi une partie du kérosène produit (conduite 12), une partie du gazole (conduite 13) et la fraction résiduelle et de préférence, la fraction résiduelle dont le point initial d'ébullition est généralement supérieur à au moins 370°C.

Durant cette étape la fraction entrant dans le réacteur (16) subit au contact du catalyseur et en présence d'hydrogène des réactions d'hydroisomérisation et/ou d'hydrocraquage qui vont permettre d'améliorer la qualité des produits formés et plus particulièrement les propriétés à froid du kérosène et du gazole, et d'obtenir des rendements en distillats moyens améliorés par rapport à l'art antérieur.

Le choix des conditions opératoires permet d'ajuster finement la qualité des produits (distillats moyens) et en particulier les propriétés à froid.

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette étape (f) sont les conditions opératoires conformément au procédé selon l'invention.

L'exploitant ajustera les conditions opératoires sur le premier et second catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de façon à obtenir les qualités de produits et les rendements souhaités.

Ainsi, de façon générale, sur le premier catalyseur, la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 150°C en des produits à points d'ébullition inférieurs à 150°C est inférieure à 50 % en poids, de préférence inférieure à 30 % en poids. Ces conditions permettent en particulier d'ajuster le rapport kérosène/gazole produit ainsi que les propriétés à froid des distillats moyens, et plus particulièrement du kérosène.

Également de façon générale, sur le second catalyseur, lorsque la fraction résiduelle est traitée, la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C, est supérieure à 40 % en poids, de préférence supérieure à 50 %, ou mieux à 60 %. Il peut même s'avérer avantageux d'avoir des conversions d'au moins 80 % en poids.

Lorsque une partie du kérosène et/ou du gazole est traitée sur le second catalyseur, la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 150°C en des produits à points d'ébullition inférieurs à 150°C est inférieure à 50 % en poids, de préférence inférieure à 30 %.

De façon générale les conditions opérations appliquées dans les réacteurs (8) et (16) peuvent être différentes ou identiques. De façon préférée les conditions opératoires utilisées dans les deux réacteurs d'hydroisomérisation et hydrocraquage sont choisies différentes en termes de pression opératoire, température, vitesse volumique horaire et rapport H_2/charge. Ce mode de réalisation permet à l'exploitant d'ajuster les qualités et/ou rendements en kérosène et gazole.

L'effluent issu du réacteur (16) est ensuite envoyé via la ligne (17) dans le train distillation de manière à séparer les produits de conversion, essence, kérosène et gazole.

Sur la figure 4, il est représenté un mode de réalisation avec la fraction résiduelle (conduite 14) passant dans la zone (16) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage (étape f), l'effluent obtenu étant envoyé (conduite 17) dans la zone (9) de séparation.

Avantageusement, dans le même temps, le kérosène et/ou le gazole peut être en partie recyclé (conduite 18) dans la zone (8) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage (étape d) sur le premier catalyseur.

Sur la figure 5, une partie du kérosène et/ou du gazole produits passent dans la zone (16) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage (étape f), l'effluent obtenu étant envoyé (conduite 17) dans la zone (9) de séparation.

Dans le même temps, la fraction résiduelle (conduite 14) est recyclée dans la zone (8) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage (étape d) sur le premier catalyseur.

On a pu constater qu'il est avantageux de recycler une partie du kérosène sur un catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation pour améliorer ses propriétés à froid.

Sur les figures, on a représenté seulement le recyclage du kérosène. Il va sans dire qu'on peut aussi bien recycler une partie du gazole (séparément ou avec le kérosène) et de préférence sur le même catalyseur que le kérosène.

d) Cinquième mode de réalisation

Un autre mode de réalisation de l'invention comprend les étapes suivantes :

a) séparation d'au moins une fraction gazeuse C_4^-, 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,

b) hydrogénation des composés insaturés de type oléfiniques d'au moins une partie de ladite fraction lourde C_5^+, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation à une température comprise entre 80°C et 200°C, à une pression totale comprise entre 0,5 et 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/hydrocarbures compris entre 5 et 80 normaux litres d'hydrogène par litre de charge,

c) passage de la totalité de l'effluent hydrogéné liquide issu de l'étape b), sans étape de séparation préalable, dans le procédé selon l'invention en présence d'hydrogène et d'un catalyseur selon l'"invention,

d) distillation de l'effluent hydrocraqué / hydroisomérisé.

Etape (a)

L'étape a), non représentée sur la figure 9, est une étape de séparation d'au moins une fraction C_4^-, 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 C_5^+, 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, constituant au moins une partie de la charge de l'étape b) d'hydrogénation selon l'invention.

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, et une fraction lourde, appelée cires.

Les deux fractions ainsi définies comportent de l'eau, du dioxyde de carbone (CO_2), du monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène (H_2) non réagi. De plus, la fraction légère, condensat à froid, contient des composés hydrocarbures légers C_1 à C_4, appelés fraction C_4^-, sous forme de gaz.

Selon un mode de réalisation préféré représenté sur la figure 10, 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 recombinées dans la conduite (5), de façon à obtenir une seule fraction C_5^+ 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 anglo-saxonne), une distillation ou un stripage. Avantageusement, un ballon de détente ou flash ou un stripeur suffit pour éliminer la majeure partie de l'eau, le dioxyde de carbone (CO_2) et le monoxyde de carbone (CO) par la conduite (4') de la fraction lourde, appelée cires.

La fraction légère, appelée condensat à froid, entre dans un moyen de fractionnement (2) 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 stripage. Avantageusement, le moyen de fractionnement (2) est une colonne de distillation permettant l'élimination des composés hydrocarbures légers et gazeux C_1 à C_4, appelés fraction gazeuse C_4^-, correspondant aux produits bouillant à une 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 recombinés dans la conduite (5). Une fraction liquide C_5^+ stabilisée, correspondant aux 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.

Selon un autre mode de réalisation préféré représenté sur la figure 11, 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 recombinées 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 méthodes bien connues de l'homme du métier telles que le flash, la distillation ou le stripage. Avantageusement, le moyen de fractionnement (4) est une colonne de distillation

permettant l'élimination de la fraction gazeuse C_4^-, de l'eau, du dioxyde de carbone (CO_2) et du monoxyde de carbone (CO) par la conduite (4').

Une fraction liquide C_5^+ 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.

Etape (b)

L'étape b) 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 C_5^+ issu de l'étape a) du procédé selon l'invention, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation.

De manière préférée, le catalyseur utilisé dans l'étape (b) est un catalyseur d'hydrogénation non craquant ou peu craquant 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.

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.

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 % 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.

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.

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 m^2/g.

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 m^2/g, de préférence comprise entre 150 et 500 m^2/g, de manière préférée inférieure à 350 m^2/g et de manière encore plus préférée inférieure à 250 m^2/g.

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

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 contient donc pas d'eau issue de la transformation desdits composés oxygénés.

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) par la conduite (6) correspond à une 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 C_4^-.

Les conditions opératoires de l'étape b) d'hydrogénation sont les suivantes : la température au sein de ladite zone d'hydrogénation (7) est comprise entre 80°C et 200 °C, de préférence 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 10 h^{-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 et 80 normaux litres d'hydrogène par litre de charge, de préférence entre 5 et 60, de manière préférée, entre 10 et 50, et de manière encore plus préférée entre 15 et 35.

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 %.

L'étape d'hydrogénation b) 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 C_4^-.

Selon un mode de réalisation préféré de l'étape b), 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).

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 de 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 hauteur 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 cm^3/g et un volume total supérieur à 0,60 cm^3/g. Dans un autre mode de réalisation, le volume mercure pour un diamètre de pores supérieur à 1 microns est supérieur à 0,5 cm^3/g et le volume mercure pour un diamètre de pores supérieur à 10 microns est supérieur à 0,25 cm^3/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'issu de l'étape b), la totalité de l'effluent hydrogéné liquide est directement envoyée dans une zone d'hydrocraquage/hydroisomérisation (10).

Etape (c)

Conformément à l'étape c), la totalité de l'effluent hydrogéné liquide issu de l'étape b) est directement envoyée, sans étape de séparation préalable, dans le procédé d'hydroisomérisation / hydrocraquage (10) selon l'invention contenant le catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage décrit dans la première partie de la demande de brevet 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 sont les conditions opératoires décrites conformément au procédé selon l'invention.

Etape (d)

L'effluent (fraction dite hydrocraquée / hydroisomérisée) en sortie de la zone d'hydroisomérisation / hydrocraquage (10), issu de l'étape (c) est envoyé, conformément à l'étape d), 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 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 C_1-C_4 (conduite 12) au 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) en tête de la zone (10) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage.

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 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.

L'invention n'est pas limitée à ces cinq modes de réalisation.

Les produits obtenus

Le(s) gazole(s) obtenu (s) présente(nt) 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.

Le(s) kérosène(s) obtenu(s) présente(nt) 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 sera toujours inférieur à 50 % en poids, de préférence inférieur à 40 % en poids, avantageusement inférieur à 30 % en poids ou encore à 20 % en poids ou même à 15 % en poids.

Exemple 1: Préparation du catalyseur d'hydrotraitement (C1)

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

Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage conforme à l'invention (C2)

a) Préparation du composite zéolithe de type Y / carbure de silicium

Le carbure de silicium

Le carbure de silicium est fourni par la société SICAT, sous la forme d'extrudés cylindriques de diamètre 1 mm. Ses principales caractéristiques sont fournies dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1: principales caractéristiques du carbure de silicium utilisé.

phase cristallisée (DRX)	β-SiC
surface spécifique BET (porosimétrie N_2)	25 m^2/g
volume microporeux (porosimétrie N_2)	nul
diamètre poreux médian (porosimétrie Hg)	40 nm
volume poreux total (porosimétrie Hg)	0.35 cm^3/g
écrasement en lit type Shell (norme Shell SMS 1471-74)	> 3 MPa
impuretés	Fe < 0.05 % poids, Al < 0.1 % poids, Ca < 0.01 % poids

Synthèse du composite zéolithe de type Y / SiC.

100 grammes de carbure de silicium sont calcinés sous air dans un four à moufle en couche mince à 900°C durant 2 heures. La zéolithisation du support est ensuite effectuée par traitement hydrothermal. La préparation du gel utilisé pour la synthèse de la zéolithe de type Y a été effectuée en trois étapes, en utilisant comme source d'aluminium de l'aluminate de sodium (50-56 % en poids Al_2O_3, 40 – 45 % en poids Na_2O, Sigma-Aldrich) et comme source de silicium une solution de silicate de sodium (27 % en poids SiO_2, 14 % en poids de NaOH, Sigma-Aldrich). 20,4 grammes d'hydroxyde de sodium et 10,6 grammes d'aluminate de sodium sont tout d'abord dissous dans 100 ml d'eau distillée à température ambiante; après complète dissolution on ajoute 113,6 grammes de silicate de sodium. Le mélange est ensuite agité jusqu'à l'apparition d'un gel dense puis laissé à mûrir durant 24 heures. En parallèle un second gel est préparé par dissolution de 0,7 grammes d'hydroxyde de sodium et 67,4 grammes d'aluminate de sodium dans 655 ml d'eau distillée; après complète dissolution on ajoute 712,2 grammes de silicate de sodium. Le mélange est ensuite agité vigoureusement jusqu'à apparition d'un gel dense. Le gel final est obtenu par addition de ce second gel à 82,6 grammes du premier gel sous agitation vigoureuse durant 20 minutes afin d'obtenir un gel final bien homogène.

Finalement on mélange ce gel final avec 100 grammes de carbure de silicium dans un autoclave téfloné en acier inox. L'ensemble est monté en température dans un four à moufle à 100°C en pression autogène durant 22 heures afin d'effectuer la cristallisation de la zéolithe.

Le mélange ainsi obtenu est composé de cristaux massiques de zéolithe NaY et des extrudés de composite NaY / SiC qui sont facilement récupérés par tamisage. Les extrudés sont ensuite rincés à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH de l'eau de lavage inférieur à 9, puis subissent une étape d'ultrasonication de 30 minutes afin d'éliminer les cristaux de NaY pas ou mal fixés sur le carbure de silicium. Les extrudés sont finalement séchés en étuve à 110°C durant 24 heures.

Après séchage, différentes caractérisations sont effectuées sur le composite NaY / SiC. La diffraction des rayons X met en évidence la présence de cristallites de NaY, ce qui est confirmé par la caractérisation par microscopie électronique à balayage du solide, qui montre la formation de cristallites d'environ 400 nm à la surface des extrudés de carbure de silicium (figure 7). Le composite a également été analysé par RMN de rotation à l'angle magique (MAS) de l'aluminium 27, en sonde MQMAS 4mm sur un spectromètre Avance 400 de Bruker avec une vitesse de rotation de l'échantillon de 14 kHz: seul un pic correspondant à l'aluminium +IV engagé dans la structure zéolithique est observé (figure 8), ce qui confirme que les cristallites observés par microscopie électronique à balayage sont des cristallites de NaY. La présence de zéolithe dans le composite est également confirmée par les résultats de porosimétrie à l'azote puisque le solide initial passe d'une surface spécifique BET de 25 m^2/g et d'un volume microporeux nul à une surface spécifique BET de 42 m^2/g (dont 25 m^2/g de surface microporeuse) et un volume microporeux de 0,01 cm^3/g. La quantité de zéolithe NaY dans le composite a été évaluée par sa solubilisation dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 48 % en poids durant une heure à température ambiante et mesure de la

perte de poids résultante du solide. Avec cette méthode la teneur en zéolithe du composite est évaluée à 5 % en poids. Les teneurs en aluminium et en sodium dans le composite mesurées par la technique de spectrométrie de masse par plasma induit (ICP-MS) après minéralisation de l'échantillon sont égales respectivement à 0.61 % en poids et 0.52 % en poids.

Le solide subit ensuite des étapes d'échanges successifs afin d'obtenir la zéolithe Y sous sa forme ammonium NH_4Y. Le protocole utilisé est similaire à celui proposé par Gola et coll. (Gola et coll. Microporous and Mesoporous Materials 40, 2000, 73 - 83): pour chaque échange, le composite est mis au contact d'une solution de nitrate d'ammonium (10 M, 5 cm^3 de solution par gramme de composite) puis chauffé en ballon à reflux durant 4 heures. Le composite est ensuite rincé à l'eau distillée puis séché durant la nuit en étuve à 120°C. Après cinq échanges successifs, le solide est calciné sous air en four à moufle à 550°C durant 12 heures, avec une rampe de montée en température de 5°C/min. La teneur en sodium mesurée par ICP-MS sur le composite échangé 5 fois est inférieure à 40 ppm. Ceci correspond à un rapport atomique Na / Al inférieur à 0,01.

Le composite subit ensuite une étape de désalumination afin d'ajuster l'acidité et la porosité de la zéolithe. Dans un premier temps, le solide subit un traitement thermique en lit traversé en présence de vapeur d'eau dans les conditions opératoires suivantes. Typiquement 5 grammes de composite sont placés dans un réacteur en quartz dans un four tubulaire puis montés à 750°C sous débit d'azote (0,4 l azote / h / gramme de solide) avec une rampe de montée de 5°C/min. Une fois la température du palier atteinte, l'azote passe préalablement dans un saturateur à eau à 95°C avant arrivée dans le réacteur en quartz. A la fin du palier, le saturateur à eau est by passé et l'on redescend à température ambiante sous débit d'azote uniquement. Différents essais ont permis de fixer la durée de palier à une heure afin d'obtenir un rapport $(Si/Al)_{réseau}$ égal à 15.

Les aluminiums extra-réseau générés par le traitement thermique sont ensuite éliminés par mise au contact du solide avec une solution aqueuse de Na_2H_2-EDTA selon un protocole similaire à celui proposé par Gola et coll. (Gola et coll. Microporous and Mesoporous Materials 40, 2000, 73 - 83) à savoir 20 cm^3 de solution aqueuse par gramme de composite, et un rapport molaire entre Na_2H_2-EDTA et l'aluminium présent dans le composite de 2. L'ensemble est chauffé en ballon à reflux durant 4 heures, puis le solide est rincé à l'eau distillé et enfin échangé deux fois avec une solution de nitrate d'ammonium selon le protocole décrit dans le paragraphe précédent, afin d'éliminer les ions sodium introduits par Na_2H_2-EDTA. Finalement le solide est calciné sous air en four à moufle à 550°C durant 12 heures, avec une rampe de montée en température de 5°C/min. Au final, le composite ainsi obtenu présente une teneur en Na inférieure à 50 ppm, un rapport $(Si/Al)_{réseau}$ égal à 17 et un pourcentage d'aluminium extra-réseau mesuré par RMN inférieur à 20 %.

b) dépôt de la fonction hydro-déshydrogénante (C2)

Les extrudés du composite sont soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse de nitrate de platine tétramine $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, laissés à maturer en maturateur à eau durant 24 heures à

température ambiante puis calcinés à 450°C (rampe de montée de 5°C/min) durant deux heures en lit traversé sous air sec (2 l air / h / gramme de solide). La teneur pondérale en platine du catalyseur fini après calcination est de 0,29 %. Sa dispersion mesurée par titration H_2-O_2 est de 37 % et le coefficient de répartition du platine mesuré par microsonde de Castaing est égal à 0,88.

Exemple 3 : traitement d'une charge issue du Fischer-Tropsch conformément au mode de réalisation b) du procédé selon l'invention

Une charge issue de la synthèse Fischer-Tropsch sur un catalyseur au cobalt est séparée en deux fractions, la fraction la plus lourde présentant les caractéristiques fournies dans le tableau 2.

Tableau 2: caractéristiques de la fraction lourde

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

Cette fraction lourde est traitée en lit traversé à hydrogène perdu sur le catalyseur d'hydrotraitement C1 dans des conditions opératoires qui permettent l'élimination des composés oléfiniques et oxygénés ainsi que des traces d'azote. Les conditions opératoires sélectionnées sont les suivantes:

- vitesse volumique horaire VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 2 h^{-1}
- pression totale de travail: 5 MPa
- rapport hydrogène / charge: 200 normaux litres / litre
- température: 270°C

Après cet hydrotraitement, les teneurs en oléfines, oxygénés et composés azotés de l'effluent tombent en dessous des seuils de détection, alors que la conversion de la fraction 370°C$^+$ en fraction 370°C$^-$ est négligeable (inférieure à 5 % poids); voire tableau 3. Le monoxyde de carbone et/ou dioxyde de carbone et/ou l'eau et/ou l'ammoniac formés lors de l'hydrotraitement sont éliminés par une étape de flash et de décantation.

Tableau 3: caractéristiques de la fraction lourde après hydrotraitement.

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

L'effluent hydrotraité constitue la charge d'hydrocraquage envoyée sur le catalyseur d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage C2 conforme à l'invention.

Avant test, le catalyseur C2 subit une étape de réduction dans les conditions opératoires suivantes :

- débit d'hydrogène : 1600 normaux litres par heure et par litre de catalyseur,
- montée de la température ambiante à 120°C : 10°C/min,
- palier d'une heure à 120°C,
- montée de 120°C à 450°C à 5°C/min,
- palier de deux heures à 450°C,
- pression : 0,1 MPa

Après réduction, le test catalytique s'effectue dans les conditions suivantes :

- pression totale de 7 MPa,
- rapport hydrogène sur charge de 600 normaux litres/litre,
- vitesse volumique horaire (VVH) égale à 1,5 h^{-1}.

La conversion de la fraction 370°C$^+$ est prise égale à :

$C(370°C^+) = [(\%\ de\ 370°C^-_{effluents}) - (\%\ de\ 370°C^-_{charge})] / [100 - (\%\ de\ 370°C^-_{charge})]$

avec

% de $370°C^-_{effluents}$ = pourcentage massique en composés ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C dans les effluents,

et

% de $370°C^-_{charge}$ = pourcentage massique en composés ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C dans la charge d'hydrocraquage.

La température de réaction est ajustée à 330°C de manière à obtenir un niveau de conversion de la fraction 370°C$^+$ égal à 70 % en poids. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse permettent d'obtenir la distribution des différentes coupes dans l'effluent hydrocraqué (tableau 4):

- coupe C_1-C_4: hydrocarbures de 1 à 4 atomes de carbone inclus

- coupe C_5-C_9: hydrocarbures de 5 à 9 atomes de carbone inclus (coupe naphta)
- coupe C_{10}-C_{14}: hydrocarbures de 10 à 14 atomes de carbone inclus (coupe kérosène)
- coupe C_{15}-C_{22}: hydrocarbures de 15 à 22 atomes de carbone inclus (coupe gazole)
- coupe C_{22+}: hydrocarbures à plus de 22 atomes de carbone (coupe 370°C^+).

Tableau 4 : répartition par coupes de l'effluent hydrocraqué (analyse GC).

	% poids
coupe C_1-C_4	1,7
coupe C_5-C_9	16,2
coupe C_{10}-C_{14}	36,2
coupe C_{15}-C_{22}	33,6
coupe C_{22}^+	12,3

Ces résultats montrent (tableau 4) que l'utilisation d'un catalyseur d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage selon l'invention et dans un procédé selon l'invention permet par hydrocraquage et hydroisomérisation d'une charge paraffinique issue du procédé de synthèse Fischer-Tropsch de produire des distillats moyens (kérosène et gazole).

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprenant 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, pris seuls ou en mélange et un support composite formé par une zéolithe de type Y et du carbure de silicium SiC, ledit procédé opérant à une température comprise entre 270 et 400°C à une pression comprise entre 1 et 9 MPa, à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,5 et 5 h^{-1}, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 400 à 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit catalyseur d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprend un support composite constitué, en pourcentage poids, par :

- 70 à 99,5 % de carbure de silicium (SiC) dont la surface spécifique mesurée par la méthode BET est supérieure à 5 m^2/g,
- 0,5 à 30 %, d'une zéolithe de type Y.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel les éléments du groupe VIII dudit catalyseur d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation sont choisis parmi les métaux nobles du groupe VIII, et sont choisis parmi le platine et le palladium, pris seuls ou en mélange.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la teneur en métal noble dudit catalyseur d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation est comprise entre 0,01 et 10 % poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le volume poreux du support dudit catalyseur d'hydrocraquage et/ ou d'hydroisomérisation est compris entre 0,20 cm^3/g et 1,0 cm^3/g.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit procédé est mis en œuvre selon les étapes suivantes :

a) un fractionnement de la charge,
b) un éventuel hydrotraitement d'au moins une partie de ladite charge issu du fractionnement,
c) une éventuelle étape d'enlèvement d'au moins une partie de l'eau et éventuellement du CO, CO_2, NH_3, H_2S,
d) un passage dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 5 d'une partie au moins de ladite fraction éventuellement hydrotraitée, la conversion sur le catalyseur selon l'invention ci-dessus

décrit des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 40 % en poids,

e) une distillation de la fraction hydrocraquée/hydroisomérisée pour obtenir des distillats moyens, et éventuellement recyclage dans l'étape d) de la fraction résiduelle bouillant au-dessus desdits distillats moyens.

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le procédé comprend les étapes suivantes :

a) séparation d'une seule fraction dite lourde à point d'ébullition initial compris entre 120 et 200°C,

b) hydrotraitement d'une partie au moins de ladite fraction lourde,

c) fractionnement en au moins 3 fractions :

- au moins une fraction intermédiaire ayant un point d'ébullition initial T1 compris entre 120 et 200°C, et un point d'ébullition final T2 supérieur à 300°C et inférieur à 410°C,
- au moins une fraction légère bouillant au-dessous de la fraction intermédiaire,
- au moins une fraction lourde bouillant au-dessus de la fraction intermédiaire,

d) passage d'une partie au moins de ladite fraction intermédiaire sur un catalyseur hydroisomérisant,

e) passage d'une partie au moins de ladite fraction lourde dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 5,

f) distillation des fractions hydrocraquées / hydroisomérisées pour obtenir des distillats moyens, et recyclage de la fraction résiduelle bouillant au-dessus desdits distillats moyens dans l'étape (e) sur le catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 traitant la fraction lourde.

8. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le procédé comprend les étapes suivantes :

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

b) hydrotraitement de ladite fraction lourde, suivi d'une étape

c) d'enlèvement d'au moins une partie de l'eau et du CO, CO_2, NH_3, H_2S,

d) passage dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 5 d'une partie au moins de ladite fraction éventuellement hydrotraitée, la conversion sur le catalyseur selon l'invention ci-dessus décrit des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 40 % en poids,

e) distillation de la fraction hydrocraquée/hydroisomérisée pour obtenir des distillats moyens, et recyclage dans l'étape d) de la fraction résiduelle bouillant au-dessus desdits distillats moyens.

9. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le procédé comprend les étapes suivantes :

a) fractionnement de la charge en au moins trois fractions :

- au moins une fraction intermédiaire ayant un point d'ébullition initial T1 compris entre 120 et 200°C, et un point d'ébullition final T2 supérieur à 300°C et inférieur à 410°C,
- au moins une fraction légère bouillant au-dessous de la fraction intermédiaire,
- au moins une fraction lourde bouillant au-dessus de la fraction intermédiaire,

b) hydrotraitement d'au moins une partie de ladite fraction intermédiaire, puis

c) élimination d'au moins une partie de l'eau produite lors des réactions d'hydrotraitement et éventuellement CO, CO_2, NH_3, H_2S,

d) passage d'au moins une partie de la fraction hydrotraitée sur un catalyseur hydroisomérisant,

e) passage dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 5 d'une partie au moins de ladite fraction lourde avec une conversion des produits $370°C^+$ en produits $370°C^-$ supérieure à 40 % en poids,

f) distillation d'au moins une partie des fractions hydrocraquées / hydroisomérisées pour obtenir des distillats moyens.

10. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le procédé comprend les étapes suivantes :

a) éventuel fractionnement de la charge en au moins une fraction lourde à point d'ébullition initial compris entre 120 et 200°C, et au moins une fraction légère bouillant en-dessous de ladite fraction lourde,

b) éventuel hydrotraitement d'une partie au moins de la charge ou de la fraction lourde, éventuellement suivi de

c) l'élimination d'au moins une partie de l'eau,

d) passage d'une partie au moins de l'effluent ou de la fraction éventuellement hydrotraité dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 5 sur un premier catalyseur selon l'invention,

e) distillation de l'effluent hydroisomérisé et hydrocraqué pour obtenir des distillats moyens (kérosène, gazole) et une fraction résiduelle bouillant au-dessus des distillats moyens,

f) passage d'au moins une partie de ladite fraction lourde résiduelle et/ou d'une partie desdits distillats moyens dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 5 sur un second catalyseur selon l'invention, et distillation de l'effluent résultant pour obtenir des distillats moyens.

11. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le procédé comprend les étapes suivantes :

a) séparation d'au moins une fraction gazeuse C_4^-, 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 C_5^+, dite lourde, à point d'ébullition initial compris entre 20 et 40°C,

b) hydrogénation des composés insaturés de type oléfiniques d'au moins une partie de ladite fraction lourde C_5^+, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation à une température comprise entre 80°C et 200°C, à une pression totale comprise entre 0,5 et 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/hydrocarbures compris entre 5 et 80 normaux litres d'hydrogène par litre de charge,

c) passage de la totalité de l'effluent hydrogéné liquide issu de l'étape b), sans étape de séparation préalable, dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 5 en présence d'hydrogène et d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5,

d) distillation de l'effluent hydrocraqué / hydroisomérisé.

FIG. 1

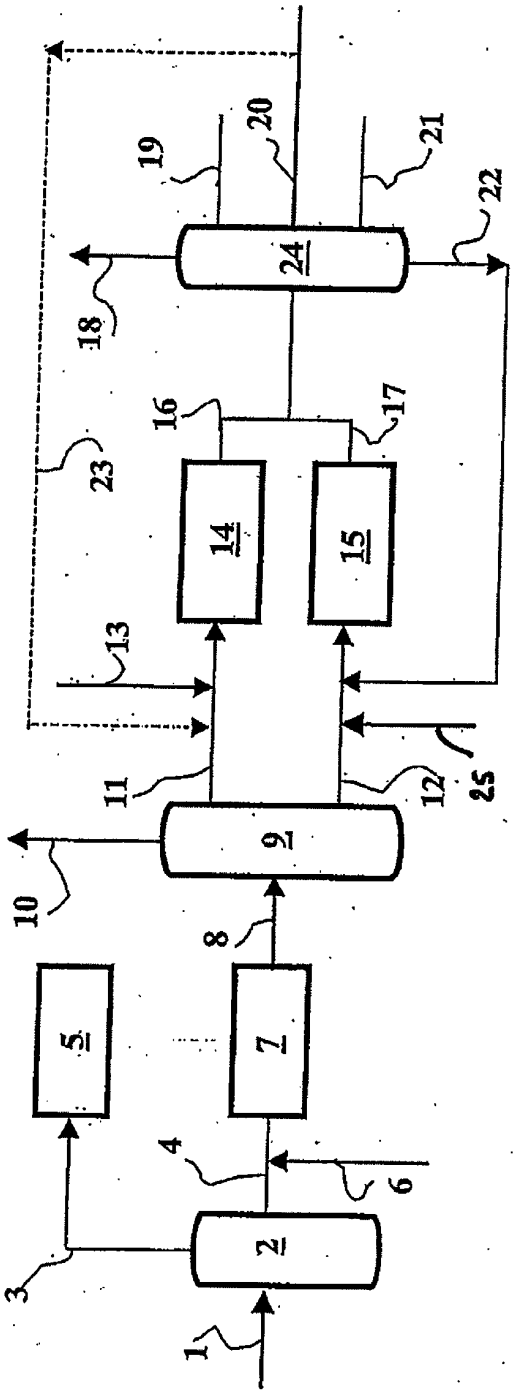
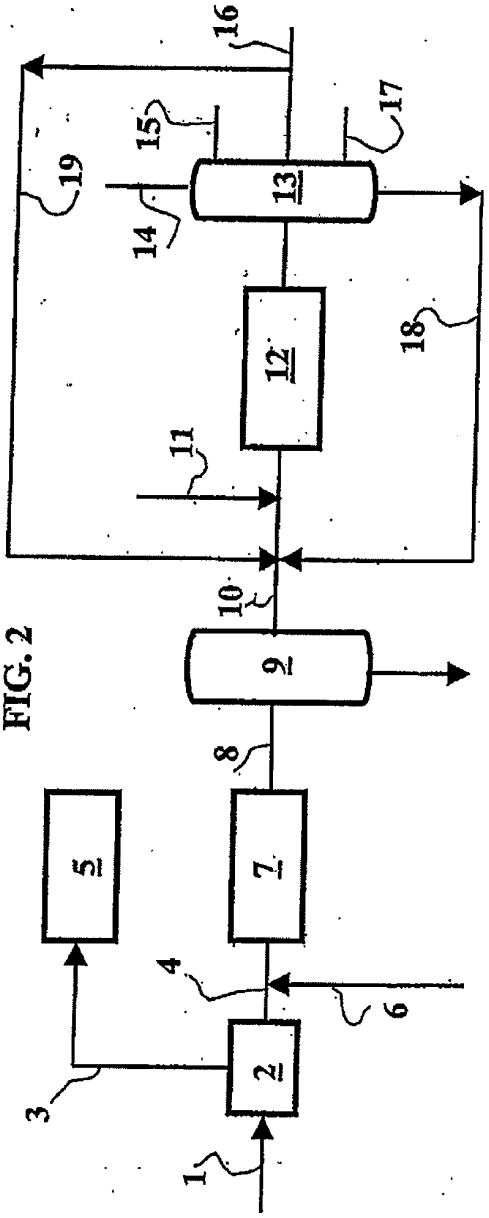

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

FIG. 2


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19

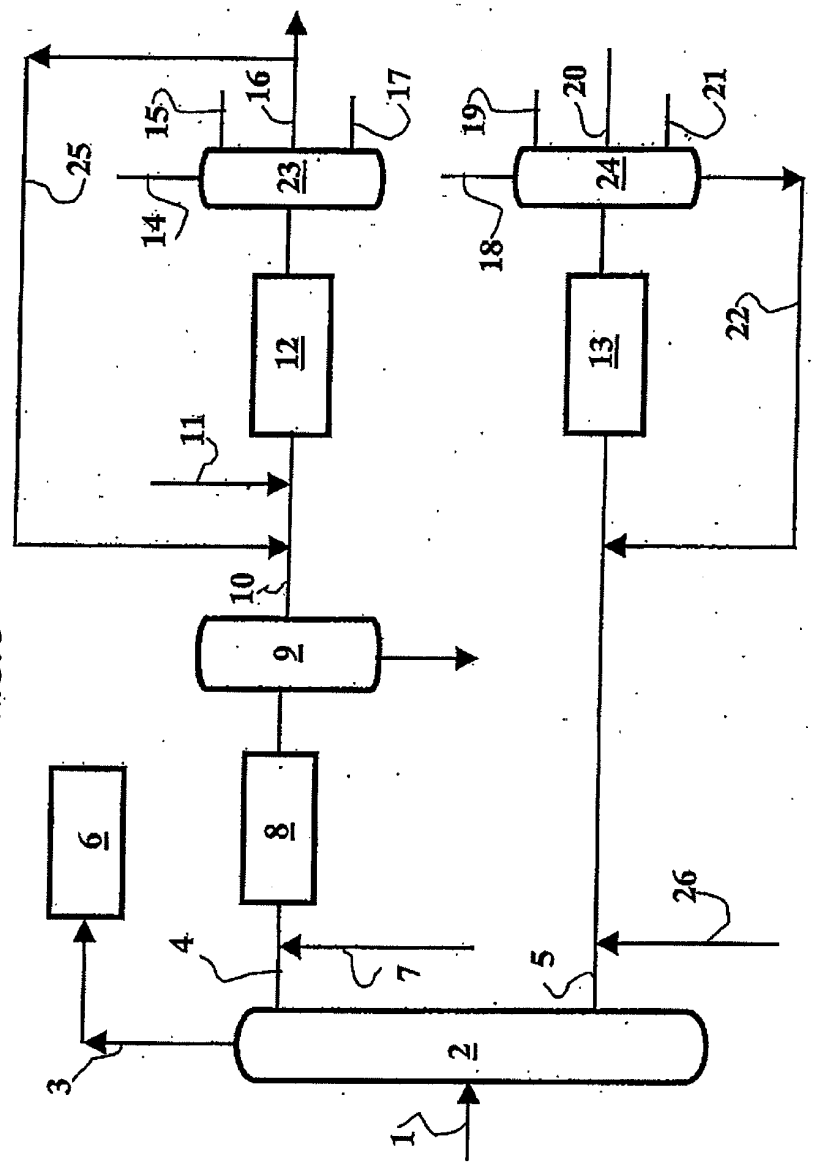


FIG. 3

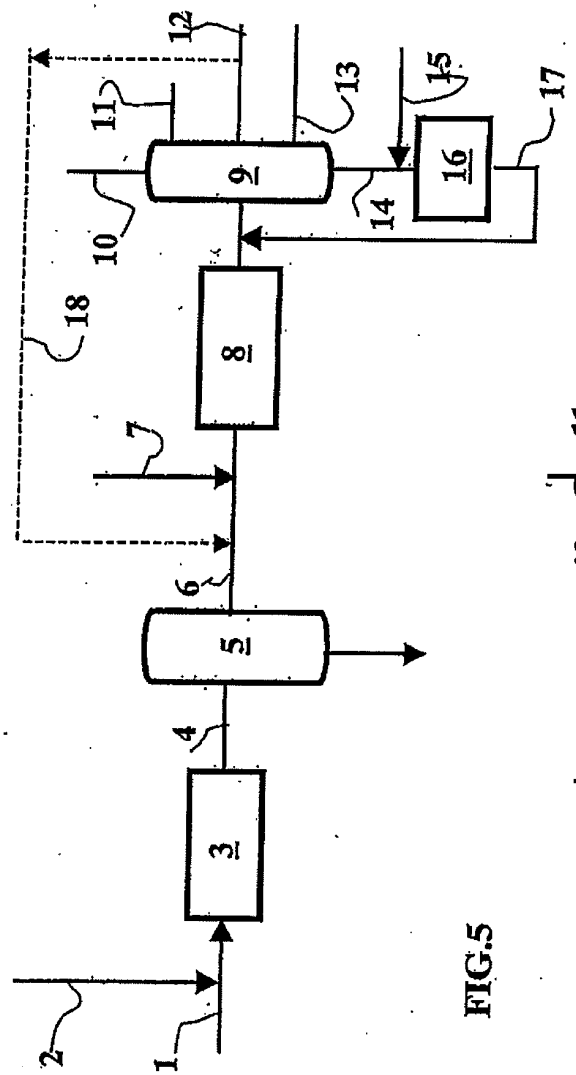

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18

FIG.4

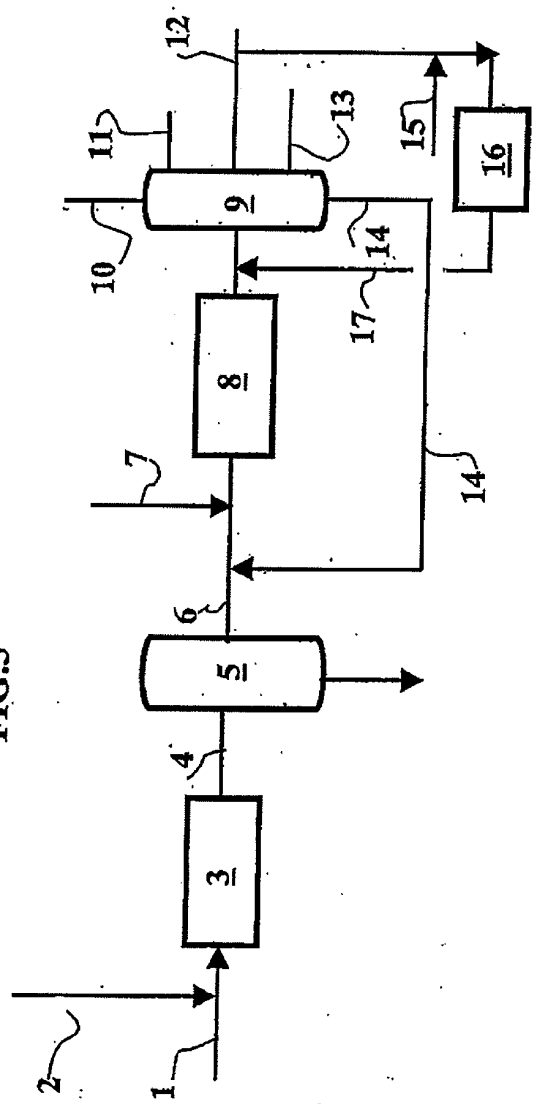

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17

FIG.5

Figure 6

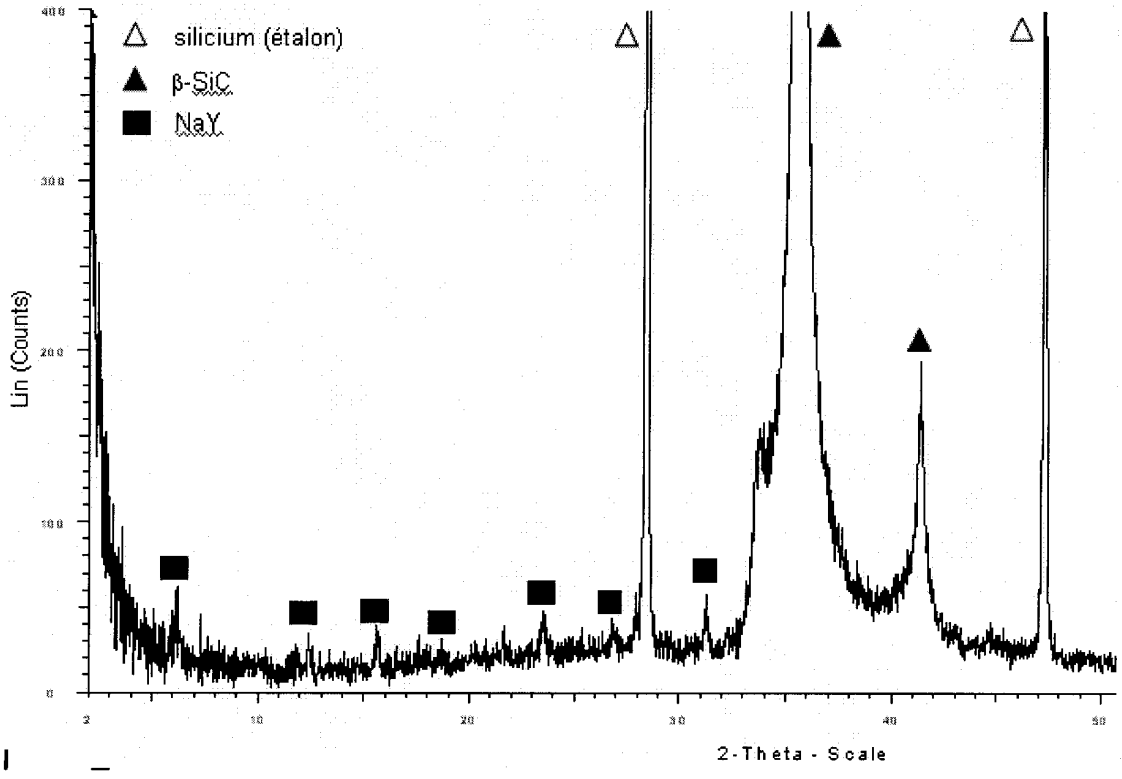


Figure 7

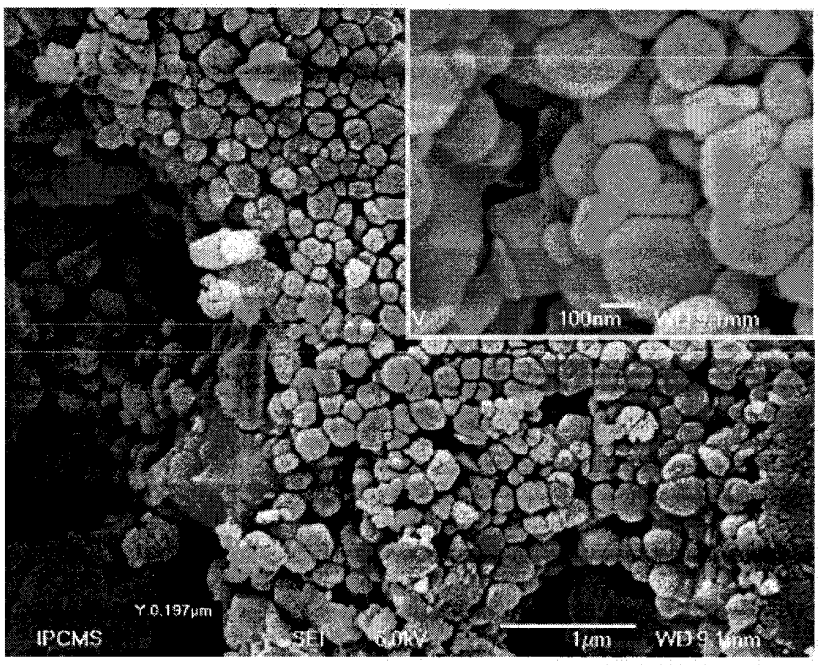


Figure 8

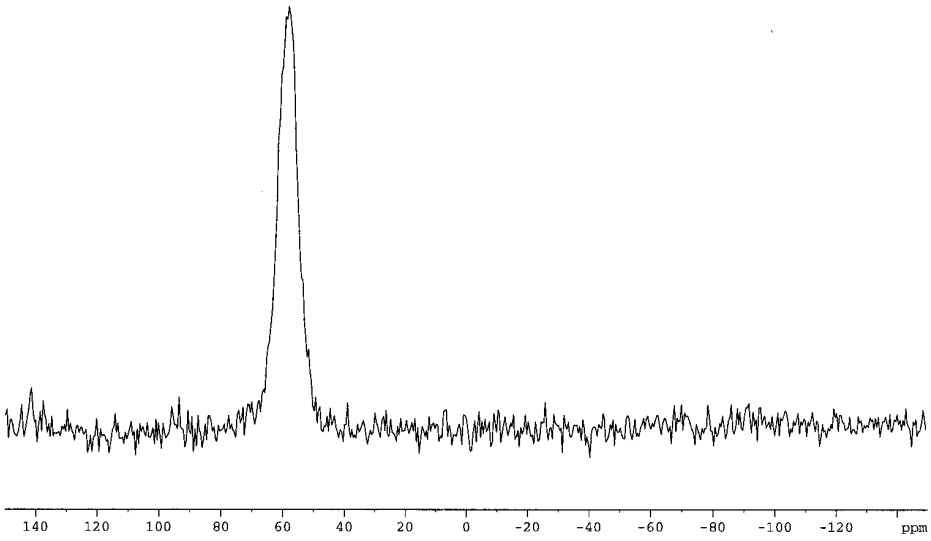


Figure 9

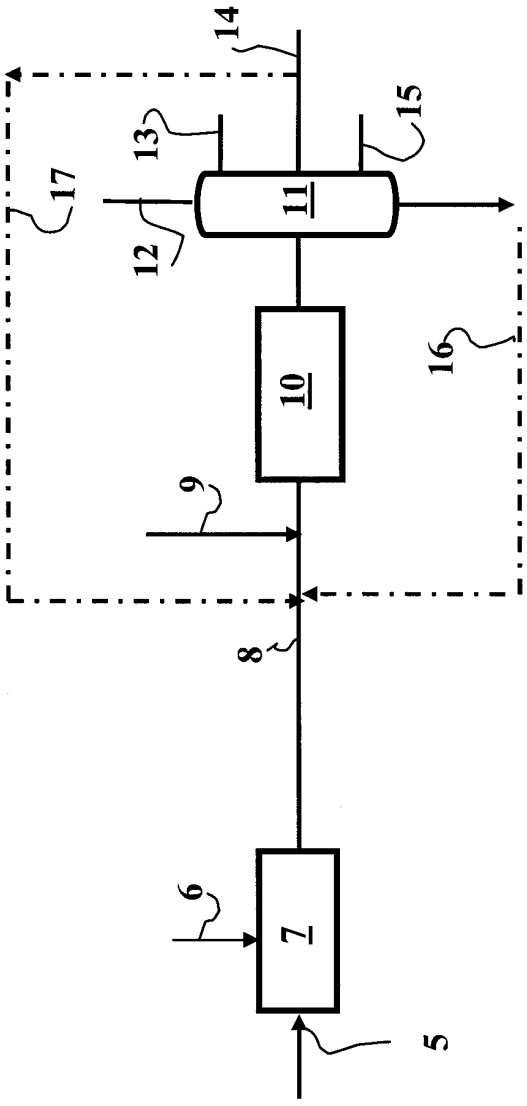


Figure 10

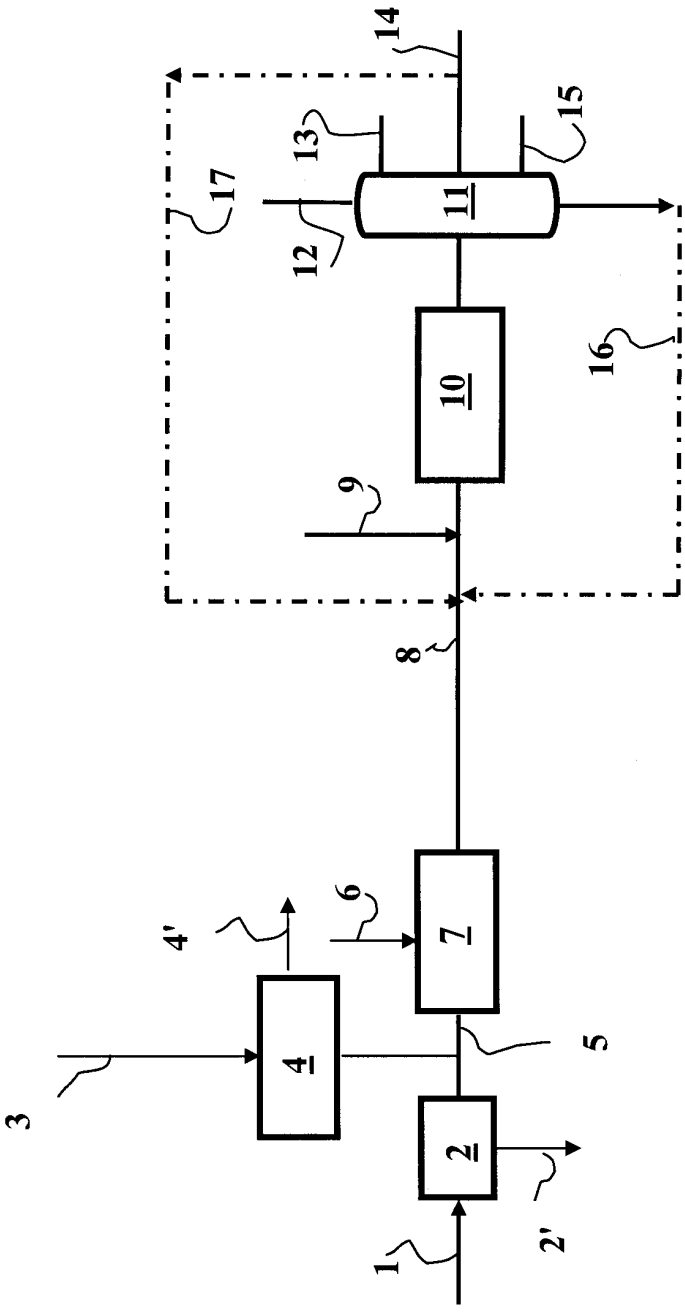
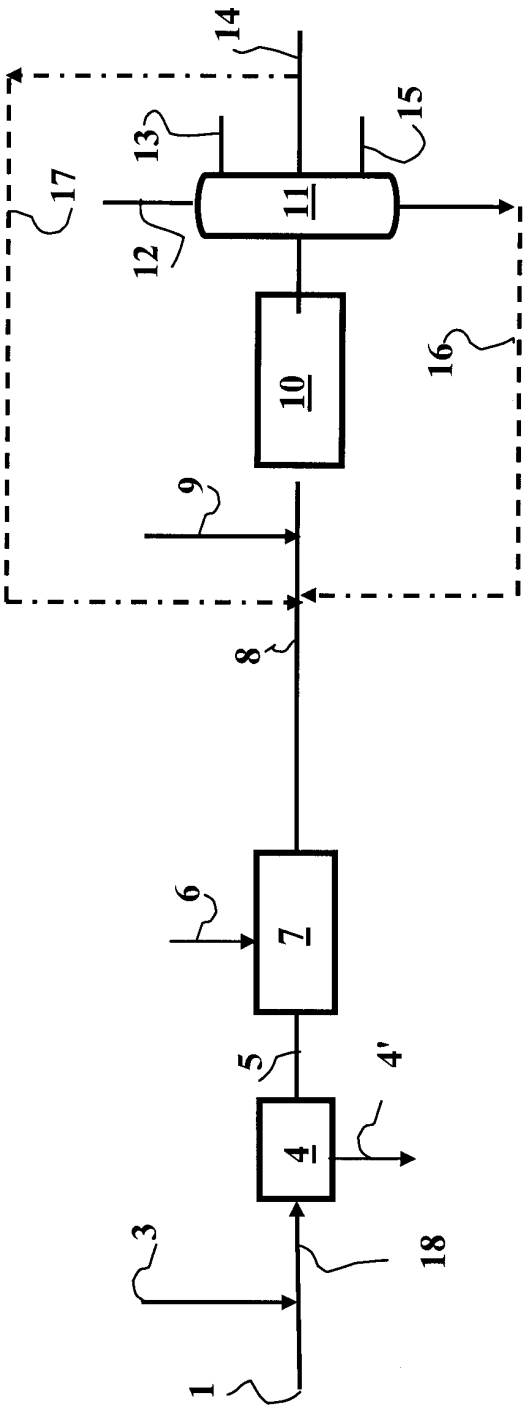


Figure 11



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 727382
FR 0904771

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		
X	Tiago Filipe Francisco Lopes: "Synthesis and Evaluation of Bifunctional Catalysts for biofuel production" 30 septembre 2009 (2009-09-30), XP002585613 Extrait de l'Internet: URL:https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/363073/1/THESIS2.pdf [extrait le 2010-06-04] * page 6 * * alinéa [2.1.1] * * alinéa [2.1.2] * * alinéa [2.1.4] * * alinéa [2.1.5] *	1-11	C10G65/12 C10G45/64 C10G47/16 B01J29/08 B01J27/224
A	FR 2 926 087 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; ENI SPA [IT]) 10 juillet 2009 (2009-07-10) * revendications 1-29 *	1-11	
A	FR 2 926 086 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; ENI SPA [IT]) 10 juillet 2009 (2009-07-10) * revendications 1-27 *	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C10G B01J
A	C. BOUCHY, G. HASTOY, E. GUILLON, J.A. MARTENS: "Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization" OIL AND GAS SCIENCE AND TECHNOLOGY - REV. IFP, vol. 64, 28 février 2009 (2009-02-28), pages 91-112, XP002585754 * le document en entier *	1-11	
A,D	FR 2 834 655 A1 (SICAT [FR]) 18 juillet 2003 (2003-07-18) * le document en entier *	1-11	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
4 juin 2010	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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0904771 FA 727382

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 04-06-2010
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 2926087 A1	10-07-2009	WO 2009103881 A2	27-08-2009
FR 2926086 A1	10-07-2009	WO 2009106704 A2	03-09-2009
FR 2834655 A1	18-07-2003	AU 2003216717 A1	30-07-2003
		DE 03712236 T1	31-03-2005
		EP 1465725 A1	13-10-2004
		WO 03059509 A1	24-07-2003
		US 2003162649 A1	28-08-2003

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82