



(11) **EP 1 406 989 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
15.08.2012 Bulletin 2012/33

(51) Int Cl.:
C10G 65/12 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **02751284.7**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/002205

(22) Date de dépôt: **26.06.2002**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/004586 (16.01.2003 Gazette 2003/03)

(54) **PROCEDE DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS PAR HYDROISOMERISATION ET HYDROCRAQUAGE D'UNE FRACTION LOURDE ISSUE D'UN EFFLUENT PRODUIT PAR LE PROCEDE FISCHER-TROPSCH**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MITTELDESTILLATEN DURCH HYDROISOMERISATION UND HYDROCRACKING AUS EINER SCHWERFRAKTION DER REAKTIONSPRODUKTE AUS DEM FISCHER-TROPSCH VERFAHREN

METHOD FOR PRODUCTION OF MEDIUM DISTILLATES BY HYDROISOMERISATION AND HYDROCRACKING OF A HEAVY FRACTION FROM THE RESIDUE OBTAINED BY THE FISCHER-TROPSCH PROCESS

(84) Etats contractants désignés:
IT

(30) Priorité: **06.07.2001 FR 0108970**

(43) Date de publication de la demande:
14.04.2004 Bulletin 2004/16

(73) Titulaires:
• **Institut Français du Pétrole**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)
• **AGIP PETROLI S.p.A.**
00142 Roma (IT)
• **ENI S.p.A.**
00144 Rome (IT)
• **ENITECNOLOGIE S.p.A.**
20097 San Donato Milanese (IT)

(72) Inventeurs:
• **BENAZZI, Eric**
F-78400 Chatou (FR)
• **GUERET, Christophe**
F-69560 St. Romain en Gal (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 321 303 EP-A- 0 537 815
EP-A- 1 048 346 EP-A- 1 101 813
EP-A1- 1 406 989 US-A- 5 378 348

EP 1 406 989 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de traitement avec hydrocraquage et hydroisomérisation, de charges issues du procédé Fischer-Tropsch, permettant d'obtenir des distillats moyens (gazole, kérosène)

[0002] Dans le procédé Fischer-Tropsch, le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) est transformé catalytiquement en produits oxygénés et en hydrocarbures essentiellement linéaires sous forme gazeuse, liquide ou solide. Ces produits sont généralement exempts d'impuretés hétéroatomiques telles que, par exemple, le soufre, l'azote ou des métaux. Ils ne contiennent également pratiquement peu ou pas d'aromatiques, de naphènes et plus généralement de cycles en particulier dans le cas de catalyseurs au cobalt. Par contre, ils peuvent présenter une teneur non négligeable en produits oxygénés qui, exprimée en poids d'oxygène, est généralement inférieure à 5% poids environ et également une teneur en insaturés (produits oléfiniques en général) généralement inférieure à 10% en poids. Cependant, ces produits, principalement constitués de normales de paraffines, ne peuvent être utilisés tels quels, notamment à cause de leurs propriétés de tenue à froid peu compatibles avec les utilisations habituelles des coupes pétrolières. Par exemple, le point d'écoulement d'un hydrocarbure linéaire contenant 20 atomes de carbone par molécule (température d'ébullition égale à 340°C environ c'est à dire souvent comprise dans la coupe distillat moyen) est de +37°C environ ce qui rend son utilisation impossible, la spécification étant de -15°C pour le gasoil. 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.

[0003] Le brevet EP-583,836 décrit un procédé pour la production de distillats moyens à partir de charge obtenue par la synthèse Fischer-Tropsch. Dans ce procédé, la charge est traitée dans sa globalité, tout au plus on peut enlever la fraction C_4 moins et obtenir la fraction C_5^+ bouillant à près de 100°C. Ladite charge est soumise à un hydrotraitement puis à une hydroisomérisation avec une conversion (de produits bouillant au-dessus de 370°C en produits à point d'ébullition inférieur) d'au moins 40% poids. Un catalyseur utilisable en hydroconversion est une formulation platine sur silice-alumine. Les conversions décrites dans les exemples sont d'au plus 60% poids.

[0004] Le brevet EP-321,303 décrit également un procédé de traitement desdites charges en vue de produire des distillats moyens et éventuellement des huiles. Dans un mode de réalisation, des distillats moyens sont obtenus par un procédé consistant à traiter la fraction lourde de la charge, c'est à dire à point d'ébullition initial compris entre 232°C et 343°C, par hydroisomérisation sur un catalyseur fluoré contenant un métal du groupe VIII et de l'alumine et présentant des caractéristiques physicochi-

miques particulières. Après hydroisomérisation, l'effluent est distillé et la partie lourde est recyclée en hydroisomérisation. La conversion en hydroisomérisation des produits 370°C+ est donnée comme comprise entre 50-95% pds et les exemples vont jusqu'à 85-87%.

[0005] La présente invention propose un procédé alternatif pour la production de distillats moyens sans production d'huiles. Ce procédé permet :

- d'améliorer fortement les propriétés à froid des paraffines issues du procédé Fisher-Tropsch et ayant des points d'ébullition correspondants à ceux des fractions gazole et kérosène, (encore appelées distillats moyens) et notamment d'améliorer le point de congélation des kérosènes.
- d'augmenter la quantité de distillats moyens disponibles par hydrocraquage des composés paraffiniques les plus lourds, présents dans l'effluent de sortie de l'unité Fischer-Tropsch, et qui ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des coupes kérosène et gazole, par exemple la fraction 380°C+.

[0006] Plus précisément, l'invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, comprenant les étapes successives suivantes :

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

[0007] D'une façon plus détaillée, les étapes sont les suivantes :

- a) L'effluent paraffinique issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch est fractionné (par exemple distillé) en au moins deux fractions. Il est séparé de la charge une (ou plusieurs) fraction légère pour obtenir une fraction lourde ayant un point d'ébullition initial égal à une température comprise entre 120 et 200°C, et de préférence entre 130 et 180°C et par exemple environ 150°C, la fraction légère bouillant en dessous de la fraction lourde. La fraction lourde présente

généralement des teneurs en paraffines d'au moins 50% pds.

b) Eventuellement, la totalité de la fraction dite lourde est, en présence d'hydrogène, mise en contact avec un catalyseur d'hydrotraitement.

c) Eventuellement l'eau formée durant l'étape d'hydrotraitement est éliminée au moins en partie et de préférence en totalité.

d) Au moins une partie (et de préférence la totalité) de l'effluent issu de l'étape (c) ou (b) est mis en contact en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage pour produire des distillats moyens, la conversion des produits 370°C⁺ en 370°C⁻ étant supérieure à 80% pds.

e) L'effluent en sortie de l'étape (d) est soumis à une étape de séparation dans un train de distillation de manière à séparer les produits légers inévitablement formés lors de l'étape (d) par exemple les gaz (C1-C4) et une coupe essence, et également de manière à distiller au moins une coupe gazole et également au moins une coupe kérosène, et également à distiller une fraction 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 supérieure à 370°C. Cette fraction non hydrocraquée est avantageusement recyclée en tête du réacteur d'hydroisomérisation / hydrocraquage de l'étape (d).

[0008] De façon inattendue, l'utilisation d'un procédé selon l'invention a révélé de nombreux avantages. En particulier, il a été trouvé qu'il est intéressant de ne pas traiter la fraction hydrocarbonée légère de l'effluent Fischer Tropsch, fraction légère qui comprend en termes de points d'ébullition une coupe essence (C₅ à au plus 200°C et le plus souvent à environ 150°C).

[0009] En effet, de façon inattendue les résultats obtenus montrent qu'il est plus rentable d'envoyer ladite coupe essence (C₅ à au plus 200°C) à un vapocraqueur pour en faire des oléfines que de la traiter dans le procédé selon l'invention, où on a pu constater que la qualité de cette coupe n'est que peu améliorée. En particulier ses indices d'octane moteur et recherche restent trop bas pour que cette coupe puisse être intégrée au pool essence. Ainsi, le procédé selon l'invention permet la production de distillats moyens (kérosène, gazole) avec un minimum d'essence obtenue. Par ailleurs, les rendements en distillats moyens (kérosène + gazole) du procédé selon l'invention sont plus élevés que ceux de l'art antérieur, notamment du fait que la coupe kérosène (généralement point d'ébullition initial de 150 à 160°C, point d'ébullition final de 260 à 280°C) a pu être optimisée (vo-

re maximisée par rapport à l'art antérieur), et de plus, sans que ce soit au détriment de la coupe gazole. Par ailleurs, cette coupe kérosène présente, de façon inattendue, d'excellentes propriétés à froid (point de congélation par exemple).

[0010] D'autre part, le fait de ne pas traiter la fraction légère de l'effluent Fischer-Tropsch permet de minimiser les volumes des catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydroisomérisation / hydrocraquage à utiliser et ainsi de réduire la taille des réacteurs et donc des investissements.

[0011] Par ailleurs et de façon inattendue, les performances catalytiques (activité, sélectivité) et/ou la durée de cycle des catalyseurs d'hydrotraitement et hydroisomérisation / hydrocraquage utilisés dans le procédé selon l'invention ont pu être améliorées.

Description détaillée de l'invention

[0012] La description sera faite en se référant à la figure 1 sans que la figure 1 limite l'interprétation.

Etape (a)

[0013] 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 CO₂, du CO et de l'hydrogène non réagi ainsi que des composés hydrocarbures légers C1 à C4 sous forme de gaz. 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).

[0014] 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 2 fractions décrites ci-dessus.

[0015] 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)

[0016] Eventuellement, 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 d'hydrotraiter les composés oxygénés (alcools) présents dans la fraction lourde décrite ci-dessus.

[0017] 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 comportant au moins un support.

[0018] La fonction hydro-déshydrogénante est de préférence être assurée par au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII tels que le nickel et le cobalt notamment. On peut utiliser une combinaison d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VI (notamment le molybdène ou le tungstène) et d'au moins un métal ou composé de 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 0,01-15% en poids par rapport au catalyseur fini.

[0019] Avantageusement, au moins un élément choisi parmi P, B, Si est déposé sur le support.

[0020] 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.

[0021] 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 exprimée 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 P₂O₅ sera inférieure à 15% en poids et de préférence inférieure à 10% en poids.

[0022] 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 EP-297,949. 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 1:1 à 2:1 et au moins 40% du volume poreux total du catalyseur fini est contenu dans des pores de diamètre moyen supérieur à 13 nanomètres. De façon préférée, la quantité de métal du groupe VI tel que le molybdène ou le tungstène, est telle que le rapport atomique phosphore sur métal du

groupe VIB est d'environ 0,5:1 à 1,5:1; 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 0,3:1 à 0,7:1. Les quantités de métal du groupe VIB exprimées 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%.

[0023] Un autre catalyseur particulièrement avantageux contient du silicium promoteur déposé sur le support. Un catalyseur intéressant contient BSi ou PSi.

[0024] Les catalyseurs 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 γ ou γ .

[0025] 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% poids par rapport au catalyseur fini et de préférence entre 0,1 et 2% poids du catalyseur.

[0026] 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.

[0027] 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'hydrodeoxygénation (HDO) des alcools et l'hydrogénation des oléfines présents dans la charge. Les températures réactionnelles utilisées dans le réacteur d'hydrotraitement sont comprises entre 100 et 350°C, de préférence entre 150 et 300°C, de façon encore plus, préférée entre 150 et 275°C et mieux encore entre 175 et 250°C. La gamme de pression totale utilisée varie de 5 à 150 bars, de préférence entre 10 et 100 bars et de manière encore plus préférée entre 10 et 90 bars. L'hydrogène qui alimente le réacteur d'hydrotraitement est introduit à un débit tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 100 à 3000 NI/l/h, de préférence entre 100 et 2000 NI/l/h et de façon encore plus préférée entre 250 et 1500 NI/l/h. Le débit de charge est tel que la vitesse volumique horaire est comprises 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% et à environ moins de 0,1% en général. L'étape d'hydrotraitement est conduite dans des conditions telles que la conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C est limitée à 30%

pds, de préférence est inférieure à 20% et de façon encore plus préférée est inférieure à 10%.

Etape (c)

[0028] L'effluent (conduite 8) issu du réacteur (3) d'hydrotraitement est éventuellement 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 moins 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 (HDO) des alcools 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)

[0029] La fraction lourde (éventuellement hydrotraitée) ainsi séchée est alors introduite (conduite 10) ainsi qu'éventuellement un flux d'hydrogène (conduite 11), dans la zone (12) contenant le catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage. 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 d'hydroisomérisation / hydrocraquage et de préférence en même temps qu'un flux d'hydrogène.

[0030] Les catalyseurs utilisés dans l'étape d'hydroisomérisation/ hydrocraquage seront décrits plus loin en détail.

[0031] Avant utilisation dans la réaction, le métal 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 2 heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de 2 heures à 450°C ; durant toute cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 litres hydrogène/ litre catalyseur. Notons également que toutes méthodes de réduction ex-situ est convenable.

[0032] Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette étape (d) sont :

La pression est maintenue entre 2 et 150 bars et de préférence entre 5 et 100 bars et avantageusement de 10 à 90 bars, la vitesse spatiale est comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹ et de préférence entre 0,2 et 7 h⁻¹ est avantageusement entre 0,5 et 5,0 h⁻¹.

Le taux d'hydrogène est compris entre 100 et 2000 Normaux litres d'hydrogène par litre de charge et par

heure et préférentiellement entre 150 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

[0033] 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 320-420°C.

[0034] 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 80% poids, et de façon encore plus préférée d'au moins 85% de préférence supérieure à 88%, de manière à obtenir des distillats moyens (gazole et kérosène) ayant des propriétés à froid suffisamment bonnes (point d'écoulement, point de congélation) pour satisfaire aux spécifications en vigueur pour ce type de carburant.

[0035] Les deux étapes, hydrotraitement et hydroisomérisation-hydrocraquage, peuvent être réalisées sur les deux types de catalyseurs dans deux ou plusieurs réacteurs différents, ou/et dans un même réacteur.

Etape (e)

[0036] L'effluent (fraction dite hydrocraquée / 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 et hydroisomérisés, il est séparé outre les gaz légers C1-C4 (conduite 14) au moins une fraction essence (conduite 15), et au moins une fraction distillat moyen kérosène (conduite 16) et gazole (conduite 17). La fraction résiduelle et, de préférence, dont le point initial d'ébullition est généralement supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur ou égal à au moins 370°C est recyclée (conduite 18) en tête du réacteur (12) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage.

[0037] 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. Il va sans dire que les coupes gazoles et kérosènes sont de préférence récupérées séparément, mais les points de coupe sont ajustés par l'exploitant en fonction de ses besoins. On a pu constater qu'il est avantageux de recycler une partie du kérosène pour améliorer ses propriétés à froid.

Les produits obtenus

[0038] Le(s) gazole(s) obtenu présente un point d'écoulement d'au plus 0°C, généralement inférieur à -10°C et souvent inférieur à -15°C. L'indice de cétane est supérieur à 60, généralement supérieur à 65, souvent supérieur à 70.

[0039] Le(s) kérosène(s) obtenu(s) présente un point de congélation d'au plus -35°C, généralement inférieur à -40°C. Le point de fumée est supérieur à 25 mm, généralement supérieur à 30 mm. Dans ce procédé, la production d'essence (non recherchée) est la plus faible possible. Le rendement en essence sera toujours inférieur à 50% pds, de préférence inférieur à 40% pds, avantageusement inférieur à 30% pds ou encore 20% pds ou même de 15% pds.

[0040] L'invention peut être réalisée dans une installation de production de distillats moyens comportant :

- au moins une zone (2) de fractionnement de la charge provenant d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch, ayant au moins une tubulure (1) pour l'introduction de la charge, au moins une tubulure (4) pour la sortie d'une fraction lourde à point d'ébullition initial égal à une température comprise entre 120-200°C, et au moins une tubulure (3) pour la sortie d'au moins une fraction plus légère que ladite fraction lourde,
- éventuellement au moins une zone (7) d'hydrotraitement munie d'une conduite d'entrée de la fraction lourde,
- au moins une zone (12) contenant un catalyseur d'hydrocraquage / hydroisomérisation, munie d'une tubulure (10) pour l'entrée d'au moins une partie de la fraction lourde éventuellement hydrotraitée,
- au moins une colonne à distiller (13) munie de tubulure (16, 17) pour la sortie des distillats moyens et d'une tubulure (18) pour la sortie de la fraction résiduelle bouillant au-dessus des distillats moyens,
- au moins une conduite (18) pour le recyclage de la fraction résiduelle vers la zone (12),
- au moins une conduite (3) pour envoyer la fraction légère dans une installation(5) de vapocraquage.

[0041] De préférence, elle comporte au moins une conduite (19) pour le recyclage d'une partie des distillats moyens. Avantageusement, elle comprend une zone (9) de séparation d'au moins une partie de l'eau et située entre les zones (7) d'hydrotraitement et (12) d'hydrocraquage / hydroisomérisation.

[0042] Sur la figure, 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.

Les catalyseurs d'hydroisomérisation / hydrocraquage

[0043] La majorité des 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 m²·g⁻¹ généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les alumines phosphorées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silices-alumines. La fonction hydrogénante est 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.

[0044] L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante est le paramètre fondamental qui régit l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs et sélectifs envers l'isomérisation alors qu'une fonction acide forte et une fonction hydrogénante faible donnent des catalyseurs très actifs et sélectifs envers le craquage. Une 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.

[0045] Plus précisément, les catalyseurs d'hydroisomérisation-hydrocraquage sont des catalyseurs bifonctionnels comportant un support acide amorphe (de préférence une silice-alumine) et une fonction métallique hydro-déshydrogénante assurée par au moins un métal noble.

[0046] Le support est dit amorphe, c'est-à-dire dépourvu de tamis moléculaire, et en particulier de zéolithe, ainsi que le catalyseur. Le support acide amorphe est avantageusement une silice-alumine mais d'autres supports sont utilisables. Lorsque il s'agit d'une silice-alumine, le catalyseur, de préférence, ne contient pas d'halogène ajouté, autre que celui qui pourrait être introduit pour l'imprégnation du métal noble par exemple. De façon plus générale et de préférence, le catalyseur ne contient pas d'halogène ajouté, par exemple fluor. De façon générale et de préférence le support n'a pas subi d'imprégnation par un composé de silicium.

[0047] Plusieurs catalyseurs préférés sont décrits ci-après pour être utilisés dans l'étape d'hydrocraquage/hydroisomérisation du procédé selon l'invention.

[0048] Dans un premier mode de réalisation préféré de l'invention, il est utilisé un catalyseur comprenant une silice-alumine particulière qui permet d'obtenir des catalyseurs très actifs mais aussi très sélectifs dans l'isomérisation d'effluents issus des unités de synthèse Fischer-

Tropsch.

[0049] Plus précisément, le catalyseur préféré comprend (et de préférence est essentiellement constitué de) 0,05-10 % en poids d'au moins un métal noble du groupe VIII déposé sur un support amorphe de silice-alumine (qui de préférence contient entre 5 et 70 % en poids de silice) qui présente une surface spécifique BET de 100-500m²/g et le catalyseur présente :

- un diamètre moyen des mésopores compris entre 1-12 nm,
- un volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen tel que défini précédemment diminué de 3 nm et le diamètre moyen tel que défini précédemment augmenté de 3 nm est supérieur à 40 % du volume poreux total,
- une dispersion du métal noble comprise entre 20-100 %,
- un coefficient de répartition du métal noble supérieur à 0,1.

[0050] Les caractéristiques du catalyseur sont plus en détail :

Le support préféré utilisé pour l'élaboration du catalyseur est composé de silice SiO₂ et d'alumine Al₂O₃. La teneur en silice du support, exprimée en pourcentage poids, est généralement comprise entre 1 et 95 %, avantageusement voire entre 5 et 95 % et de manière préférée entre 10 et 80 % et de manière encore plus préférée entre 20 et 70 % et entre 22 et 45 %. Cette teneur en silice est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

[0051] Pour ce type particulier de réaction, la fonction métallique est apportée par un métal noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments et plus particulièrement le platine et/ou du palladium.

[0052] La teneur en métal noble, exprimée en % poids de métal par rapport au catalyseur, est comprise entre 0,05 à 10 et plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 5.

[0053] La dispersion, représentant la fraction de métal accessible au réactif par rapport à la quantité totale de métal du catalyseur, peut être mesurée, par exemple, par titrage H₂/O₂. Le métal est préalablement réduit c'est-à-dire qu'il subit un traitement sous flux d'hydrogène à haute température dans des conditions telles que tous les atomes de platine accessibles à l'hydrogène soient transformés sous forme métallique. Ensuite, un flux d'oxygène est envoyé dans des conditions opératoires adéquates pour que tous les atomes de platine réduits accessibles à l'oxygène soit oxydés sous forme PtO₂. En calculant la différence entre la quantité d'oxygène introduit et la quantité d'oxygène sortante, on accède à la

quantité d'oxygène consommée ; ainsi, on peut alors déduire de cette dernière valeur la quantité de platine accessible à l'oxygène. La dispersion est alors égale au rapport quantité de platine accessible à l'oxygène sur quantité totale de platine du catalyseur. Dans notre cas, la dispersion est comprise entre 20 % et 100 % et de préférence entre 30 % et 100 %.

[0054] La répartition du métal noble représente la distribution du métal à l'intérieur du grain de catalyseur, le métal pouvant être bien ou mal dispersé. Ainsi, il est possible d'obtenir le platine mal réparti (par exemple détecté dans une couronne dont l'épaisseur est nettement inférieure au rayon du grain) mais bien dispersé c'est-à-dire que tous les atomes de platine, situés en couronne, seront accessibles aux réactifs. Dans notre cas, la répartition du platine est bonne c'est-à-dire que le profil du platine, mesuré d'après la méthode de la microsonde de Castaing, présente un coefficient de répartition supérieur à 0,1 et de préférence supérieur à 0,2.

[0055] La surface BET du support est comprise entre 100 m²/g et 500 m²/g et de préférence comprise entre 250 m²/g et 450m²/g et pour les supports à base de silice-alumine, de manière encore plus préférée entre 310 m²/g et 450 m²/g.

[0056] Pour les catalyseurs préférés à base de silice-alumine le diamètre moyen des pores du catalyseur est mesuré à partir du profil de répartition poreuse obtenu à l'aide d'un porosimètre au mercure. Le diamètre moyen des pores est défini comme étant le diamètre correspondant à l'annulation de la courbe dérivée obtenue à partir de la courbe de porosité au mercure. Le diamètre moyen des pores, ainsi défini, est compris entre 1 nm (1x10⁻⁹ mètres) et 12 nm (12x10⁻⁹ mètres) et de préférence compris entre 1 nm (1x10⁻⁹ mètres) et 11 nm (11x10⁻⁹ mètres) et de manière encore plus préférée entre 3 nm (4x10⁻⁹ mètres) et 10,5 nm (10,5x10⁻⁹ mètres).

[0057] Le catalyseur préféré a une répartition poreuse telle que le volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen tel que défini précédemment diminué de 3 nm et le diamètre moyen tel que défini précédemment augmenté de 3 nm (soit le diamètre moyen $\pm$ 3 nm) est supérieur à 40 % du volume poreux total et de manière préférée compris entre 50 % et 90 % du volume poreux total et plus avantageusement encore entre 50 % et 70 % du volume poreux total.

[0058] Pour le catalyseur préféré à base de silice-alumine il est généralement inférieur à 1,0 ml/g et de préférence compris entre 0,3 et 0,9 ml/g et encore plus avantageusement inférieur à 0,85 ml/g.

[0059] La préparation et la mise en forme du support, et en particulier de la silice-alumine (notamment utilisée dans le mode de réalisation préféré) est faite par des méthodes usuelles bien connues de l'homme de l'art. De façon avantageuse, préalablement à l'imprégnation du métal, le support pourra subir une calcination comme par exemple un traitement thermique à 300-750°C (600°C préféré) pendant 0,25-10 heures (2 heures préféré) sous 0-30 % volume de vapeur d'eau (pour la silice alumine

7,5 % préféré).

[0060] Le sel de métal noble est introduit par une des méthodes usuelles utilisées pour déposer le métal (de préférence du platine et/ou le palladium, la platine étant encore préféré) à la surface d'un support. Une des méthodes préférées est l'imprégnation à sec qui consiste en l'introduction du sel de métal dans un volume de solution qui est égal au volume poreux de la masse de catalyseur à imprégner. Avant l'opération de réduction, le catalyseur pourra subir une calcination comme par exemple un traitement sous air sec à 300-750°C (520°C préféré) pendant 0,25-10 heures (2 heures préféré).

[0061] Dans un deuxième mode de réalisation préféré selon l'invention, le catalyseur bifonctionnel comporte au moins un métal noble déposé sur un support acide amorphe, la dispersion en métal noble étant inférieure à 20%.

[0062] De préférence, la fraction des particules de métal noble ayant une taille inférieure à 2 nm représente au plus 2% pds du métal noble déposé sur le catalyseur.

[0063] Avantagusement, au moins 70% (de préférence au moins 80%, et mieux au moins 90%), des particules de métal noble présentent une taille supérieure à 4 nm (% nombre).

[0064] Le support est amorphe, il ne contient pas de tamis moléculaire ; le catalyseur ne contient pas non plus de tamis moléculaire.

[0065] Le support acide amorphe est généralement choisi dans le groupe formé par une silice-alumine, une alumine halogénée (fluorée de préférence), une alumine dopée au silicium (silicium déposé), un mélange alumine oxyde de titane, une zircone sulfatée, une zircone dopée au tungstène, et leurs mélanges entre eux ou avec au moins une matrice amorphe choisie dans le groupe formé par l'alumine, l'oxyde de titane, la silice, l'oxyde de bore, la magnésie, la zircone, l'argile par exemple. De préférence, le support est constitué d'une silice alumine amorphe.

[0066] Un catalyseur préféré comprend (de préférence est essentiellement constitué de) 0,05 à 10% en poids d'au moins un métal noble du groupe VIII déposé sur un support amorphe de silice-alumine.

[0067] Les caractéristiques du catalyseur sont plus en détails :

Le support préféré utilisé pour l'élaboration du catalyseur est composé de silice SiO_2 et d'alumine Al_2O_3 dès la synthèse. La teneur en silice du support, exprimée en pourcentage poids, est généralement comprise entre 1 et 95%, avantagusement entre 5 et 95% et de manière préférée entre 10 et 80% et de manière encore plus préférée entre 20 et 70% voire entre 22 et 45%. Cette teneur est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

[0068] Pour ce type particulier de réaction, la fonction métallique est apportée par au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments et plus particulièrement le platine et/ou le palladium.

[0069] La teneur en métal noble, exprimée en % poids de métal par rapport au catalyseur, est comprise entre 0,05 à 10 et plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 5.

[0070] La dispersion (mesurée de la même façon que précédemment) est inférieure à 20%, elle est généralement supérieure à 1 % ou mieux à 5%.

[0071] Afin de déterminer la taille et la répartition des particules de métal nous avons utilisé la Microscopie Electronique à Transmission. Après préparation, l'échantillon de catalyseur est finement broyé dans un mortier en agate puis il est dispersé dans de l'éthanol par ultrasons. Des prélèvements à différents endroits permettant d'assurer une bonne représentativité en taille sont réalisés et déposés sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone mince. Les grilles sont ensuite séchées à l'air sous lampe infra-rouge avant d'être introduites dans le microscope pour l'observation. Afin d'estimer la taille moyenne des particules de métal noble, plusieurs centaines de mesures sont effectuées à partir de plusieurs dizaines de clichés. L'ensemble de ces mesures permet de réaliser un histogramme de répartition de la taille des particules. Ainsi, nous pouvons estimer précisément la proportion de particules correspondant à chaque domaine de taille des particules.

[0072] La répartition du platine est bonne c'est-à-dire que le profil du platine, mesuré d'après la méthode de la microsonde de Castaing, présente un coefficient de répartition supérieur à 0,1 avantagusement supérieur à 0,2 et de préférence supérieur à 0,5.

[0073] La surface BET du support est généralement comprise entre 100m²/g et 500m²/g et de préférence comprise entre 250 m²/g et 450 m²/g et pour les supports à base de silice alumine, de manière encore plus préférée entre 310 m²/g.

[0074] Pour les supports à base de silice alumine, il est généralement inférieur à 1,2 ml/g et de préférence compris entre 0,3 et 1,1 ml/g et encore plus avantagusement inférieur à 1,05 ml/g.

[0075] La préparation et la mise en forme de la silice-alumine et de tout support en général est faite par des méthodes usuelles bien connues de l'homme de l'art. De façon avantageuse, préalablement à l'imprégnation du métal, le support pourra subir une calcination comme par exemple un traitement thermique à 300-750°C (600°C préféré) pendant une durée comprise entre 0,25 et 10 heures (2 heures préféré) sous 0-30% volume de vapeur d'eau (environ 7,5% préféré pour une silice-alumine).

[0076] Le sel de métal est introduit par une des méthodes usuelles utilisées pour déposer le métal (de préférence du platine) à la surface d'un support. Une des méthodes préférées est l'imprégnation à sec qui consiste en l'introduction du sel de métal dans un volume de solution qui est égal au volume poreux de la masse de catalyseur à imprégner. Avant l'opération de réduction et pour obtenir la répartition en taille des particules métalliques, le catalyseur subit une calcination sous air humidifié à 300-750°C (550°C préféré) pendant 0,25-10

heures (2 heures préféré). La pression partielle d'H₂O lors de la calcination est par exemple 0,05 bar à 0,50 bar (0,15 bar préférée). D'autres méthodes de traitement connues permettant d'obtenir la dispersion inférieure à 20% conviennent dans le cadre de l'invention.

[0077] Un autre catalyseur préféré pour l'invention comporte au moins un élément hydrodéshydrogénant (de préférence déposé sur le support) et un support comprenant (ou de préférence constitué par) au moins une silice-alumine, ladite silice-alumine possédant les caractéristiques suivantes :

- une teneur pondérale en silice SiO₂ comprise entre 10 et 60% de préférence entre 20 et 60% et de manière encore plus préférée entre 20 et 50% poids ou 30-50% poids.
- une teneur en Na inférieure à 300 ppm poids et de préférence inférieure à 200 ppm poids,
- un volume poreux total compris entre 0.5 et 1.2 ml/g mesuré par porosimétrie au mercure,
- la porosité de ladite silice-alumine étant la suivante :

i/ Le volume des mésopores dont le diamètre est compris entre 40Å et 150Å, et dont le diamètre moyen varie entre 80 et 120 Å représente entre 30 et 80% du volume poreux total précédemment défini et de préférence entre 40 et 70%.

ii/ Le volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 500 Å, et de préférence compris entre 1000 Å et 10000 Å représente entre 20 et 80% du volume poreux total et de préférence entre 30 et 60% du volume poreux total et de manière encore plus préférée le volume des macropores représente au moins 35% du volume poreux total.

- une surface spécifique supérieure à 200 m²/g et de préférence supérieure à 250 m²/g.

[0078] Les mesures suivantes ont également été effectuées sur la silice-alumine :

- Les diffractogrammes des silice-alumines de l'invention, obtenus par diffraction aux rayons X, correspondent à un mélange de la silice et de l'alumine avec une certaine évolution entre l'alumine gamma et la silice en fonction de la teneur en SiO₂ des échantillons. Dans ces silice-alumines on observe une alumine moins bien cristallisée par rapport à l'alumine seule.
- Les spectres du RMN de ²⁷Al des silice-alumines montrent deux massifs de pics distincts. Chaque massif peut être décomposé en au moins deux espèces. Nous observons une large domination des espèces dont le maximum résonne vers 10 ppm et qui s'étend entre 10 et 60 ppm. La position du maxi-

um suggère que ces espèces sont essentiellement de type Al_{VI} (octaédrique). Sur tous les spectres nous observons un deuxième de type d'espèce qui résonne vers 80-110 ppm. Ces espèces correspondraient aux atomes d'Al_{IV} (tétraédrique). Pour des teneurs en silice de la présente invention (entre 10 et 60%), les proportions des Al_{IV} tétraédriques sont proches et s'établissent autour de 20 à 40%, et de manière préférée entre 24 et 31 %.

- L'environnement du silicium des silice-alumines étudié par la RMN de ²⁹Si montrent les déplacements chimiques des différentes d'espèces de silicium telles que Q⁴ (-105ppm à - 120 ppm), Q³ (-90ppm à -102 ppm) et Q² (-75ppm à - 93 ppm). Les sites avec un déplacement chimique à -102 ppm peuvent être des sites de type Q³ ou Q⁴, nous les appelons dans ce travail sites Q³⁻⁴. Les silice-alumines de l'invention sont composées de silicium de types Q², Q³, Q³⁻⁴ et Q⁴. De nombreuses espèces seraient de type Q², approximativement de l'ordre de 30 à 50 %. La proportion des espèces Q³ est également importante, approximativement de l'ordre de 10 à 30 %. Les définitions des sites sont les suivantes :

sites Q⁴ : Si lié à 4Si(ou Al)
sites Q³ : Si lié à 3 Si(ou Al) et 1 OH
sites Q² : Si lié à 2 Si(ou Al) et 2 OH;

- L'homogénéité des supports a été évaluée par Microscopie Electronique à Transmission. Nous cherchons par cette méthode à vérifier l'homogénéité de la répartition de Si et Al à l'échelle nanométrique. Les analyses sont réalisées sur des coupes ultra-fines des supports, par des sondes de taille différente, 50nm ou 15nm. Pour chaque solide étudié, 32 spectres sont enregistrés, dont 16 avec sonde de 50nm et 16 avec sonde à 15nm. Pour chaque spectre, des rapports atomiques Si/Al sont ensuite calculés, avec les moyennes des rapports, le rapport minimum, le rapport maximum et l'écart type de la série. La moyenne des rapports Si/Al mesurée par Microscopie Electronique à Transmission pour les différentes silice-alumines sont proches du rapport Si/Al obtenu par Fluorescence X. L'évaluation du critère homogénéité se fait sur la valeur de l'écart type.

Suivant ces critères, un grand nombre de silice-alumines de la présente invention peuvent être considérées comme hétérogènes car elles présentent des rapports atomiques Si/Al avec des écarts types de l'ordre de 30-40%.

- **[0079]** Le support peut être constitué de silice-alumine pure ou résulte du mélange avec ladite silice-alumine d'un liant tel que la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃), les argiles, l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de bore (B₂O₃) et la zircone (ZrO₂) et tout mélange des liants précédemment cités. Les liants préférés sont la silice et l'alumine et de manière encore plus préférée l'alumine sous toutes ces formes connues de l'homme du métier, par exemple

l'alumine gamma. La teneur pondérale en liant dans le support du catalyseur est comprise entre 0 et 40%, plus particulièrement entre 1 et 40% et de manière encore plus préférée entre 5% et 20%. Il en résulte que la teneur pondérale en silice-alumine est de 60-100 %. Cependant, les catalyseurs selon l'invention dont le support est constitué uniquement de silice-alumine sans aucun liant sont préférés.

[0080] Le support peut être préparé par mise en forme de la silice-alumine en présence ou en absence de liant par toute technique connue de l'homme du métier. La mise en forme peut être réalisée par exemple par extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte (oil-drop), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier. Au moins une calcination peut être effectuée après l'une quelconque des étapes de la préparation, elle est habituellement effectuée sous air à une température d'au moins 150°C, de préférence au moins 300°C.

[0081] Enfin, dans un quatrième mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur est un catalyseur bifonctionnel dans lequel un métal noble est supporté par un support essentiellement constitué d'un gel de silice-alumine amorphe et micro/mésoporeux avec une taille des pores contrôlée, présentant une surface d'au moins 500 m²/g et un rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ compris entre 30/1 et 500/1, de préférence entre 40/1 et 150/1.

[0082] Le métal noble supporté sur le support peut être choisi parmi les métaux des groupes 8, 9 et 10 de la classification périodique, en particulier Co, Ni, Pd et Pt. Le palladium et le platine sont utilisés de préférence. La proportion de métaux nobles est normalement comprise entre 0,05 et 5,0 % en poids par rapport au poids du support. Des résultats particulièrement avantageux ont été obtenus en utilisant du palladium et du platine dans des proportions comprises entre 0,2 et 1,0 % en poids.

[0083] Ledit support est généralement obtenu à partir d'un mélange d'hydroxyde d'ammonium tétra-alkylé, d'un composé d'aluminium qui peut être hydrolysé en Al₂O₃, d'un composé de silicium qui peut être hydrolysé en SiO₂ et d'une quantité suffisante d'eau pour dissoudre et hydrolyser ces composés, ledit hydroxyde d'ammonium tétra-alkylé comportant 2 à 6 atomes de carbone dans chaque résidu d'alkyle, ledit composé d'aluminium hydrolysable étant de préférence un trialkoxyde d'aluminium comportant 2 à 4 atomes de carbone dans chaque résidu d'alkoxyde et ledit composé de silicium hydrolysable étant un tétra-alkylorthosilicate comportant 1 à 5 atomes de carbone pour chaque résidu d'alkyle.

[0084] Il existe diverses méthodes permettant d'obtenir différents supports présentant les caractéristiques mentionnées ci-dessus, par exemple selon les descriptions présentées dans les demandes de brevets européens EP-A 340.868, EP-A 659.478 et EP-A 812.804. En particulier, une solution aqueuse des composés mentionnés ci-avant est hydrolysée et gélifiée en la chauffant, soit en atmosphère confinée pour la porter au point d'ébullition ou à une valeur supérieure, soit à l'air libre,

au-dessous de cette température. Le gel ainsi obtenu est ensuite séché et calciné.

[0085] L'hydroxyde d'ammonium tétra-alkylé qui peut être utilisé dans le cadre de la présente invention est par exemple choisi parmi les hydroxydes de tétraéthylammonium, de propylammonium, d'isopropylammonium, de butylammonium, d'isobutyl-ammonium, de tertbutylammonium et de pentylammonium, et de préférence parmi les hydroxydes de tétrapropylammonium, de tétraisopropylammonium et de tétrabutyl-ammonium. Le trialkoxyde d'aluminium est par exemple choisi parmi le triéthoxyde, le propoxyde, l'isopropoxyde, le butoxyde, l'isobutoxyde et le tertbutoxyde d'aluminium, de préférence parmi le tripropoxyde et le tri-isopropoxyde d'aluminium. L'orthosilicate tétra-alkylé est choisi par exemple parmi le tétraméthyl-, le tétraéthyl-, le propyl-, l'isopropyl-, le butyl-, l'isobutyl-, le tertbutyl- et le pentyl-orthosilicate, le tétraéthylorthosilicate étant utilisé de préférence.

[0086] Selon une procédure typique pour la préparation du support une solution aqueuse contenant l'hydroxyde d'ammonium tétra-alkylé et le trialkoxyde d'aluminium est préparée dans un premier temps à une température suffisante pour garantir une dissolution effective du composé d'aluminium. L'orthosilicate tétra-alkylé est ajouté à ladite solution aqueuse. Ce mélange est porté à une température appropriée pour l'activation de la réaction d'hydrolyse. Cette température dépend de la composition du mélange réactionnel (généralement de 70 à 100°C). La réaction d'hydrolyse est exothermique, ce qui garantit une réaction auto-entretenu après activation. De plus, les proportions des constituants du mélange sont telles qu'elles respectent les rapports molaires suivants : SiO₂/Al₂O₃ de 30/1 à 500/1, hydroxyde d'ammonium tétra-alkylé/SiO₂ de 0,05/1 à 0,2/1, et H₂O/SiO₂ de 5/1 à 40/1. Les valeurs préférées pour ces rapports molaires sont les suivantes : SiO₂/Al₂O₃ de 40/1 à 150/1, hydroxyde d'ammonium tétra-alkylé/SiO₂ de 0,05/1 à 0,2/1, et H₂O/SiO₂ de 10/1 à 25/1.

[0087] L'hydrolyse des réactifs et leur gélification sont effectuées à une température égale ou supérieure au point d'ébullition, à la pression atmosphérique, de tout alcool développé sous la forme de sous-produit de ladite réaction d'hydrolyse, sans élimination ou élimination significative de ces alcools du milieu réactionnel. La température d'hydrolyse et de gélification est de ce fait critique et elle est maintenue de manière appropriée à des valeurs supérieures à environ 65°C, de l'ordre d'environ 110°C. De plus, afin de maintenir le développement de l'alcool dans le milieu réactionnel, il est possible d'opérer dans un autoclave à la pression autogène du système à la température présélectionnée (normalement de l'ordre de 0,11-0,15 MPa abs.), ou à la pression atmosphérique dans un réacteur équipé d'un condenseur à reflux.

[0088] Selon un mode de réalisation particulier du procédé, l'hydrolyse et la gélification sont effectuées en présence d'une quantité d'alcool supérieure à celle développée sous forme de sous-produit. A cet effet, un alcool

libre, de préférence de l'éthanol, est ajouté au mélange réactionnel dans une proportion pouvant aller jusqu'à un rapport molaire maximum alcool ajouté/SiO₂ de 8/1.

[0089] Le temps requis pour mener à bien l'hydrolyse et la gélification dans les conditions indiquées ci-avant est normalement compris entre 10 minutes et 3 heures, de préférence entre 1 et 2 heures.

[0090] On a en outre découvert qu'il pouvait être utile de soumettre le gel ainsi obtenu à un vieillissement en maintenant le mélange réactionnel en présence d'alcool et dans des conditions de température environnementales pendant une durée de l'ordre de 1 à 24 heures.

[0091] L'alcool est finalement extrait du gel qui est ensuite séché, de préférence sous une pression réduite (de 3 à 6 kPa par exemple), à une température de 110°C. Le gel séché est ensuite soumis à un processus de calcination sous atmosphère oxydante (normalement dans de l'air), à une température comprise entre 500 et 700°C pendant 4 à 20 heures, de préférence à 500-600°C pendant 6 à 10 heures.

[0092] Le gel de silice et d'alumine ainsi obtenu présente une composition qui correspond à celle des réactifs utilisés, si l'on considère que les rendements réactionnels sont pratiquement complets. Le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ est de ce fait compris entre 30/1 et 500/1, de préférence entre 40/1 et 150/1, les valeurs préférentielles étant de l'ordre de 100/1. Ce gel est amorphe, lorsqu'il est soumis à une analyse par diffraction X de poudres, il présente une surface d'au moins 500 m²/g, généralement comprise entre 600 et 850 m²/g, et un volume de pores de 0,4 à 0,8 cm³/g.

[0093] Un métal choisi parmi les métaux nobles des groupes 8, 9 ou 10 de la classification périodique est supporté sur le gel silice-alumine amorphe micro/mésoporeux obtenu comme décrit ci-avant. Comme indiqué plus haut, ce métal est de préférence choisi parmi le platine ou le palladium, le platine étant utilisé de préférence.

[0094] La proportion de métal noble, notamment le platine, au sein du catalyseur ainsi supporté est comprise entre 0,4 et 0,8 %, de préférence entre 0,6 et 0,8 % en poids par rapport au poids du support.

[0095] Il est avantageux de répartir le métal de manière uniforme sur la surface poreuse du support afin de maximiser la surface catalytique effectivement active. Différentes méthodes peuvent être mises en oeuvre à cet effet, telles que celles décrites, par exemple, dans la demande de brevet européen EP-A 582.347 dont le contenu est mentionné ici à titre de référence. En particulier, selon la technique d'imprégnation, le support poreux présentant les caractéristiques du support acide (a) décrit ci-dessus est mis en contact avec une solution aqueuse ou d'alcool d'un composé du métal souhaité pendant une durée suffisante pour permettre une répartition homogène du métal dans le solide. Cette opération nécessite normalement quelques minutes à plusieurs heures, de préférence sous agitation. H₂PtF₆, H₂PtCl₆, [Pt(NH₃)₄]Cl₂, [Pt(NH₃)₄](OH)₂ constituent par exemple des sels solubles appropriés à cet effet, ainsi que les sels analo-

gues de palladium ; des mélanges de sels de différents métaux sont également utilisés dans le cadre de l'invention. Il est avantageux d'utiliser la quantité minimale de liquide aqueux (habituellement de l'eau ou un mélange aqueux avec un second liquide inerte ou avec un acide dans une proportion inférieure à 50 % en poids) nécessaire pour dissoudre le sel et d'imprégner uniformément ledit support, de préférence avec un rapport solution/support compris entre 1 et 3. La quantité de métal mise en oeuvre est choisie en fonction de la concentration souhaitée dans le catalyseur, la totalité du métal étant fixée sur le support.

[0096] A l'issue de l'imprégnation, la solution est évaporée et le solide obtenu est séché et calciné sous atmosphère inerte ou réductrice, dans des conditions de température et de temps analogues à celles précédemment décrites pour la calcination du support.

[0097] Une autre méthode d'imprégnation s'effectue au moyen d'un échange d'ions. A cet effet, le support constitué de gel silice-alumine amorphe est mis en contact avec une solution aqueuse d'un sel du métal utilisé, comme dans le cas précédent, mais le dépôt s'effectue par échange d'ions, dans des conditions rendues basiques (pH compris entre 8,5 et 11) par l'ajout d'une quantité suffisante d'un composé alcalin, généralement un hydroxyde d'ammonium. Le solide en suspension est ensuite séparé du liquide par filtration ou décantation, puis séché et calciné comme décrit ci-avant.

[0098] Selon une autre méthode encore, le sel du métal de transition peut être inclus dans le gel silice-alumine au cours de la phase de préparation, par exemple avant hydrolyse pour la formation du gel humide, ou avant sa calcination. Bien que cette dernière méthode soit avantageusement plus facile à mettre en oeuvre, le catalyseur ainsi obtenu est légèrement moins actif et sélectif que celui obtenu avec les deux méthodes précédentes.

[0099] Le catalyseur supporté décrit ci-dessus peut être utilisé tel quel au cours de l'étape d'hydrocraquage du procédé selon la présente invention, après activation selon l'une des méthodes connues et/ou décrites ci-dessus. Toutefois, selon un mode de réalisation préféré, ledit catalyseur supporté est renforcé par l'adjonction avec mélange d'une quantité appropriée d'un solide minéral inerte capable d'améliorer ses propriétés mécaniques. En fait, le catalyseur est utilisé de préférence sous forme granulaire plutôt que sous forme de poudre avec une distribution des particules relativement serrée. De plus, il est avantageux que le catalyseur présente une résistance mécanique à la compression et aux chocs suffisante pour prévenir un écrasement progressif au cours de l'étape d'hydrocraquage.

[0100] On connaît également des méthodes d'extrusion et de mise en forme qui utilisent un additif inerte approprié (ou liant) capable d'apporter les propriétés mentionnées ci-dessus, par exemple, selon les méthodes décrites dans les demandes de brevets européens EP-A 550.922 et EP-A 665.055, cette dernière étant mise en oeuvre de préférence, leur contenu étant mentionné

ici à titre de référence.

[0101] Une méthode typique de préparation du catalyseur sous forme extrudée (EP-A 665.055) comporte les étapes suivantes :

(a) la solution de composants hydrolysables obtenue comme décrit ci-avant est chauffée pour provoquer l'hydrolyse et la gélification de ladite solution et pour obtenir un mélange A présentant une viscosité comprise entre 0,01 et 100 Pa.sec ;

(b) un liant appartenant au groupe des bohémities ou des pseudobohémities est d'abord ajouté au mélange A, dans un rapport pondéral avec le mélange A compris entre 0,05 et 0,5, puis un acide minéral ou organique est ajouté dans une proportion comprise entre 0,5 et 8,0 g pour 100 g de liant ;

(c) le mélange obtenu en (b) est porté sous agitation à une température comprise entre 40° et 90°C jusqu'à obtention d'une pâte homogène qui est ensuite soumise à une étape d'extrusion et de granulation ;

(d) le produit extrudé est séché et calciné sous atmosphère oxydante.

[0102] Des plastifiants tels que de la méthylcellulose sont également de préférence ajoutés au cours de l'étape (b) afin de favoriser la formation d'un mélange homogène facile à traiter.

[0103] Un support acide granulaire comportant de 30 à 70 % en poids de liant minéral inerte est ainsi obtenu, la proportion restante étant constituée de silice-alumine amorphe présentant essentiellement les mêmes caractéristiques de porosité, de surface et de structure que celles décrites ci-avant pour le même gel sans liant. Les granules se présentent avantageusement sous la forme de pastilles d'environ 2-5 mm de diamètre et de 2-10 mm de long.

[0104] L'étape de dépôt du métal noble sur le support acide granulaire est ensuite effectuée selon la même procédure que celle décrite plus haut.

[0105] Après les préparations (par exemple celles décrites dans les modes de réalisation ci-dessus) et avant utilisation dans la réaction de conversion, le métal 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 2 heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de 2 heures à 450°C; durant toute cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 l hydrogène/l catalyseur. Notons que toute méthode de réduction in situ ou ex-situ est convenable.

[0106] De préférence et en particulier pour le catalyseur du dernier mode de réalisation préférée une méthode

de typique met en oeuvre la procédure décrite ci-dessous :

1) 2 heures à température ambiante sous un courant d'azote ;

2) 2 heures à 50°C sous un courant d'hydrogène ;

3) chauffage à 310-360°C avec une vitesse d'élévation de la température de 3°C/min sous un courant d'hydrogène ;

4) température constante à 310-360°C pendant 3 heures sous un courant d'hydrogène et refroidissement à 200°C.

[0107] Au cours de l'activation, la pression au sein du réacteur est maintenue entre 30 et 80 atm.

Revendications

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

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

b) éventuel hydrotraitement de ladite fraction lourde, éventuellement suivi d'une étape (c) d'enlèvement d'au moins une partie de l'eau,

d) passage d'une partie au moins de ladite fraction éventuellement hydrotraitée sur un catalyseur amorphe d'hydroisomérisation / hydrocraquage, la conversion sur ce catalyseur des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 80% pds,

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.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite fraction légère séparée est envoyée au vapocraquage.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'une au moins des coupes kérosène, gazole de l'étape (e) est recyclée en partie dans l'étape (d).

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur de l'étape (d) ne contient

pas d'halogène ajouté

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur de l'étape (d) n'est pas fluoré.

5

Claims

1. A process for producing middle distillates from a paraffin feed produced by the Fischer-Tropsch process, comprising the following successive steps:

10

a) separating at least one light fraction from the feed to obtain a single fraction, termed the heavy fraction, with an initial boiling point in the range 120-200°C;

15

b) optionally, hydrotreating said heavy fraction, optionally followed by a step c) for removing at least a portion of the water;

20

d) passing at least a portion of said hydrotreated fraction over an amorphous hydroisomerisation/hydrocracking catalyst, conversion over said catalyst of products with boiling points of 370°C or more into products with boiling points of less than 370°C being more than 80% by weight;

25

e) distilling the hydrocracked/hydroisomerised fractions to obtain middle distillates, and recycling the residual fraction with a boiling point above that of said middle distillates to step d).

30

2. A process according to claim 1, in which said separated light fraction is sent to a steam cracking step.

3. A process according to any one of the preceding claims, in which at least a portion of at least one of the kerosine or gas oil cuts from step e) is recycled to step d).

35

4. A process according to any one of the preceding claims, in which the catalyst of step d) contains no added halogen.

40

5. A process according to any one of the preceding claims, in which the catalyst of step d) is not fluorinated.

45

Patentansprüche

50

1. Verfahren zur Herstellung von Mitteldestillaten aus einer Paraffinbeschickung, die durch Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt wurde, das die folgenden aufeinander folgenden Schritte umfasst:

55

a) Trennen mindestens einer leichten Fraktion aus der Beschickung, um eine einzige sogenannte schwere Fraktion mit einem Anfangssie-

depunkt im Bereich zwischen 120 bis 200 °C zu erhalten,

b) gegebenenfalls Hydrobehandeln der schweren Fraktion, gegebenenfalls gefolgt von einem Schritt (c) zum Entfernen mindestens eines Teils des Wassers,

d) Übertragen mindestens eines Teils der hydrobehandelten Fraktion auf einen amorphen Hydroisomerisations-/Hydrocracking-Katalysator, wobei die Umwandlung der Produkte mit Siedepunkten größer oder gleich 370 °C in Produkte mit Siedepunkten kleiner als 370 °C auf diesem Katalysator größer als 80 Gew.-% ist,

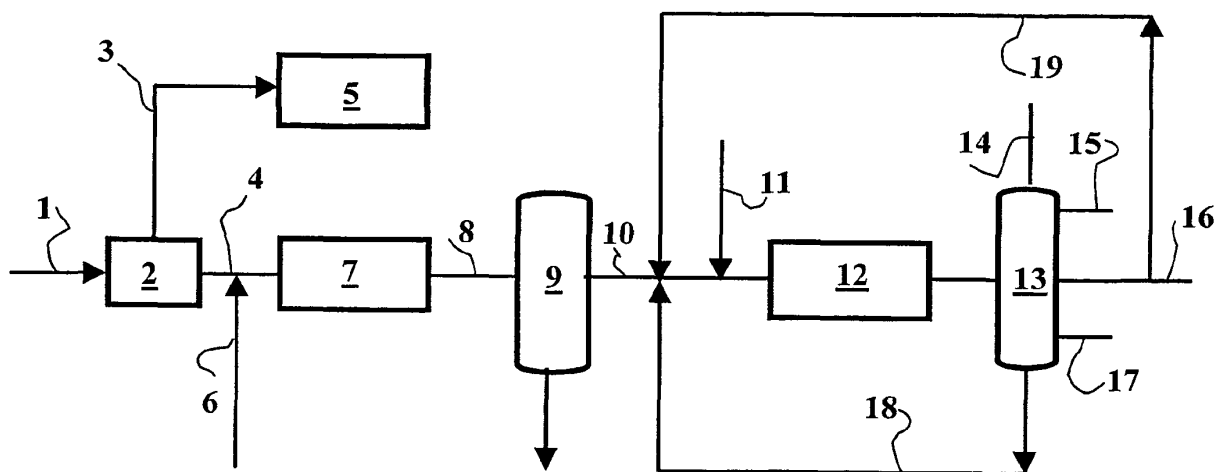
e) Destillieren der hydrogecrackten/hydroisomerisierten Fraktion, um Mitteldestillate zu erhalten, und Rückführen in Schritt d) der darüber siedenden Restfraktion der Mitteldestillate.

2. verfahren nach Anspruch 1, wobei die getrennte, leichte Fraktion zum Dampfcracken geschickt wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens einer der Kerosin-, Dieselschnitte aus Schritt (e) zum Teil in Schritt (d) zurückgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator aus Schritt (d) kein zusätzliches Halogen enthält.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator aus Schritt (d) nicht fluoriert ist.



RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 583836 A [0003]
- EP 321303 A [0004]
- EP 297949 A [0022]
- EP 340868 A [0084]
- EP 659478 A [0084]
- EP 812804 A [0084]
- EP 582347 A [0095]
- EP 550922 A [0100]
- EP 665055 A [0100] [0101]