

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 janvier 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/004587 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C10G 65/12

Via Laurentina, 449, I- Roma (IT). **ENI S.P.A.** [IT/IT];
Piazzale E. Mattei, 1, I- Roma (IT). **ENITECNOLOGIE**
S.P.A. [IT/IT]; Laboratori e Uffici di, Via Felice Maritano,
26, I-20097 San Donato Milanese (IT).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/02206

(72) **Inventeurs:** **BENAZZI, Eric**; 44, rue le Val Sablons,
F-78400 Chatou (FR). **GUERET, Christophe**; 43, grande
rue de la Plaine, F-69560 St. Romain en Gal (FR).

(22) Date de dépôt international : 26 juin 2002 (26.06.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(74) **Mandataire :** **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du
Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Mal-
maison Cedex (FR).

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

01/08972

6 juillet 2001 (06.07.2001) FR

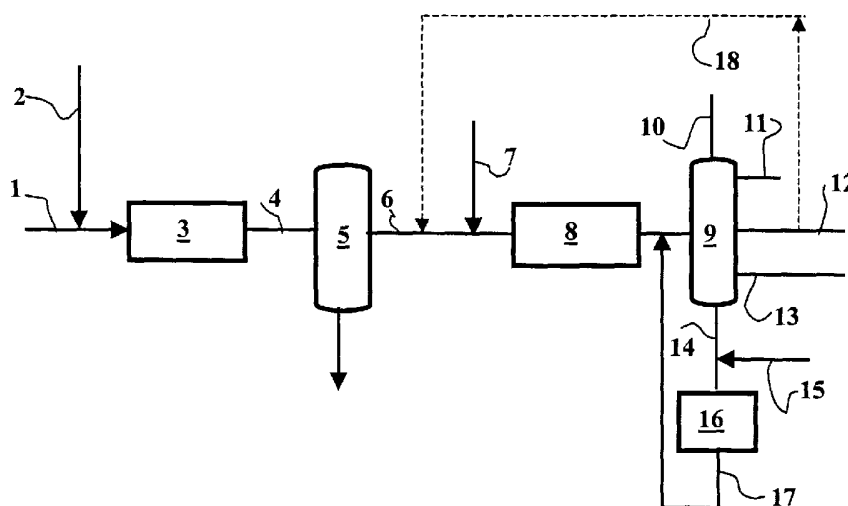
(81) **États désignés (national) :** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,

(71) **Déposants :** **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
[FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil
Malmaison Cedex (FR). **AGIP PETROLI S.P.A.** [IT/IT];

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCTION OF MEDIUM DISTILLATES BY HYDROISOMERISATION AND HYDROCRACKING IN TWO STAGES OF MATERIAL FROM THE FISCHER-TROPSCH PROCESS

(54) **Titre :** PROCEDE DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS PAR HYDROISOMERISATION ET HYDROCRACKAGE EN 2 ETAPES DE CHARGES ISSUES DU PROCEDE FISCHER-TROPSCH



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for production of medium distillates from the residue produced by a Fischer-Tropsch unit, comprising an optional fractionation to give at least one heavy fraction with initial boiling point of 120-200 °C, optionally hydrotreating said heavy fraction, or said residue, then bringing the above into contact with a first amorphous hydrocracking/hydroisomerisation catalyst containing at least one noble group VIII metal, the residue obtained being distilled, then the residual fraction which boils above the medium distillates and/or part of the medium distillates is brought into contact with a second hydrocracking/hydroisomerisation catalyst which contains at least one noble group VIII metal. The invention further relates to an installation.

[Suite sur la page suivante]



WO 03/004587 A1



SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'un effluent produit par une unité Fischer-Tropsch, comprenant un éventuel fractionnement pour obtenir au moins une fraction lourde à point d'ébullition initial compris entre 120-200 °C, ladite fraction lourde ou ledit effluent étant éventuellement hydrotraité, puis mis au contact d'un premier catalyseur amorphe d'hydrocraquage / hydroisomérisation qui contient au moins un métal noble du groupe VIII, l'effluent obtenu est distillé puis, la fraction résiduelle bouillant au-dessus des distillats moyens et/ou une partie des distillats moyens est mise en contact d'un second catalyseur amorphe d'hydrocraquage / hydroisomérisation contenant au moins un métal noble du groupe VIII. L'invention concerne également une installation.

PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS PAR HYDROISOMERISATION ET HYDROCRAQUAGE EN 2 ETAPES DE CHARGES ISSUES DU PROCÉDÉ FISCHER-TROPSCH

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

Dans le procédé Fischer-Tropsch, le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) est transformé
10 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
15 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
20 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
25 utilisation impossible, la spécification étant de -15°C pour le gazoil. 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 après des réactions catalytiques d'hydroisomérisation.

30

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
35 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.

- 5 La présente invention propose un procédé alternatif pour la production de distillats moyens sans production d'huiles.

Ce procédé permet :

- 10 - 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 appelés 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
15 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⁺.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour la production de distillats moyens à partir d'un effluent paraffinique produit par synthèse Fischer-Tropsch,
20 comportant les étapes successives suivantes :

- a) éventuel fractionnement de l'effluent 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 l'effluent ou de la fraction
25 lourde, éventuellement suivi (étape c) d'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 sur un premier catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage qui est un catalyseur amorphe contenant au moins un métal noble du groupe VIII,
- 30 e) distillation de l'effluent hydroisomérisé / hydrocraqué pour obtenir des distillats moyens (kérosène, gasoil) et une fraction résiduelle bouillant au-dessus des distillats moyens,
- f) sur un second catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage qui est un
35 catalyseur amorphe contenant au moins un métal noble du groupe VIII, passage d'une partie de ladite fraction lourde résiduelle et/ou d'une partie

desdits distillats moyens, et distillation de l'effluent résultant pour obtenir des distillats moyens.

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

- 5 a) De préférence, l'effluent paraffinique issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch est fractionné en au moins deux fractions. Il est séparé de la charge une (ou plusieurs) fractions légères 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
10 légère bouillant en-dessous de la fraction lourde. La fraction lourde présente généralement des teneurs en paraffines d'au moins 50% pds, et le plus souvent d'au moins 90% pds.
- b) Eventuellement ladite fraction lourde est, en présence d'hydrogène, mise en contact avec un catalyseur d'hydrotraitement. En l'absence de l'étape a),
15 l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch est traité sur le catalyseur d'hydrotraitement.
- c) Eventuellement, l'eau formée durant l'étape d'hydrotraitement (b) 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)
20 ou (b) est mis en contact en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage pour produire des distillats moyens, la conversion de 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 :
25
 - 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, dite fraction résiduelle, dont les composés qui la constituent ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des distillats
30 moyens (kérosène + gazole). Cette fraction non hydrocraquée (dite fraction résiduelle) présente généralement un point d'ébullition initial d'au moins 350°C, de préférence supérieure à 370°C.
- f) Passage d'au moins un distillat moyen et/ou de la fraction résiduelle issu de l'étape (e) en présence d'hydrogène, sur un catalyseur d'hydroisomérisation /
35 hydrocraquage (dit second catalyseur). Les conditions opératoires peuvent être

identiques ou différentes de celles utilisées dans l'étape (d). Les catalyseurs peuvent être identiques ou différents de ceux de l'étape (d). L'effluent issu de l'étape (f) est alors recyclé en entrée du train de séparation étape (e).

5 De façon inattendue, l'utilisation d'un procédé selon l'invention à 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 (C_5 à au plus 200°C et le plus souvent à environ 150°C).

10

En effet, de façon inattendue les résultats obtenus montrent qu'il est plus rentable d'envoyer ladite coupe essence (C_5 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 (voire 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).

25

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.

30

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.

35

Enfin, de façon inattendue l'utilisation de zones indépendantes d'hydroisomérisation / hydrocraquage permet d'obtenir des rendements plus élevés en distillats moyens et, pour un rendement donné en distillats moyens, de meilleures qualités de produits que les procédés de l'art antérieur et en particulier en ce qui concerne les propriétés à froid. Par ailleurs, la flexibilité du procédé qui est obtenue du fait de l'existence de ces 2 zones séparées permet à l'exploitant de moduler les conditions opératoires en fonction des qualités et/ou rendements en distillats moyens à obtenir.

10 Description détaillée de l'invention

La description sera faite en se référant aux figures 1 et 2 qui représentent 2 modes de réalisation de l'invention.

15 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 CO₂, du CO et de l'hydrogène non réagi ainsi que des composés hydrocarbures légers C1 à C4 sous forme de gaz. 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% 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 2 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.

5

Etape b)

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

15 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.

20

La fonction hydro-déshydrogénante est de préférence 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.

25

30 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. Avantagement, 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.

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%.

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

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

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.

5 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 zirconie, 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.

10

Dans le réacteur d'hydrotraitement (3), 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, 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/h, de préférence entre 100 et 2000NI/h et de façon encore plus préférée entre 250 et 1500 NI/h. Le débit de charge est tel que la vitesse volumique horaire est comprises entre 0,1 et 10h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 5h⁻¹ et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 3h⁻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%.

15
20
25
30

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

35

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 C₄ 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 dessiccant, flash, décantation....

10 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 ledit premier catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage. 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 d'hydroisomérisation / d'hydrocraquage et de préférence en même temps qu'un flux d'hydrogène.

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

25

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 méthode de réduction ex-situ est convenable.

35

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 7h⁻¹ est avantageusement entre 0,5 et 5,0h⁻¹.
5 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.

10 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.

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

Etape e)

20 L'effluent hydroisomérisé / 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
25 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 10) au moins une fraction essence (conduite 11), et au moins une fraction distillat moyen kérosène (conduite 12) et gazole (conduite 13).

30

Etape f)

Le procédé selon l'invention utilise une seconde zone (16) contenant un catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage (dit second catalyseur). Il passe sur ce
35 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.

5 Le catalyseur présent dans le réacteur (16) de l'étape (f) du procédé selon l'invention est de la même façon que pour l'étape d), de type acide amorphe et à base d'au moins un métal noble de groupe VIII ; cependant il peut être identique ou différent de celui de l'étape d).

10 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 distillat amélioré par rapport à l'art antérieur.

15 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 :

20 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 7h⁻¹ est avantageusement entre 0,5 et 5,0h⁻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
25 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 320-420°C.

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

35 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% pds, de préférence inférieure à 30% pds. Ces conditions permettent au particulier d'ajuster le rapport kérosène/gazole produits ainsi que les produits à froid des distillats moyens, et plus particulièrement du kérosène.

Egalement 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% pds, de préférence supérieure à 50% pds, ou mieux à 60% pds. Il peut même s'avérer avantageux d'avoir des conversions d'au moins 80% pds.

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% pds, de préférence inférieure à 30% pds.

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 2 réacteurs d'hydroisomérisation / hydrocraquage sont choisies différentes en termes de pression opératoire, température, temps de contact (vvh) et rapport H₂/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 1, il est représenté un mode de réalisation avec la fraction résiduelle (conduite 14) passant dans la zone (16) d'hydroisomérisation / 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 / hydrocraquage (étape d) sur le premier catalyseur.

- 5 Sur la figure 2, une partie du kérosène et/ou du gazole produits passent dans la zone (16) d'hydroisomérisation / hydrocraquage (étape f), l'effluent obtenu étant envoyé (conduite 17) dans la zone (9) de séparation.

- 10 Dans le même temps, la fraction résiduelle (conduite 14) est recyclée dans la zone (8) d'hydroisomérisation / 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 / hydroisomérisation pour améliorer ses propriétés à froid.

15

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.

- 20 L'invention n'est pas limitée à ces 2 modes de réalisation.

Les produits obtenus

- 25 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.

- 30 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.

- 35 L'invention concerne également une installation pour la production de distillats moyens comportant :

- éventuellement au moins une zone d'hydrotraitement (3) d'un effluent paraffinique provenant d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch,
- au moins une zone (8) contenant un premier catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage, munie d'une conduite (6) pour l'entrée d'une partie au moins de l'effluent éventuellement hydrotraité,
- au moins une colonne à distiller (9) munie des conduites (12, 13) pour la sortie des distillats moyens et (14) pour la sortie d'une fraction résiduelle bouillant au-dessus des distillats moyens,
- au moins une zone (16) contenant un second catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage, munie d'une conduite pour l'entrée de ladite fraction résiduelle et/ou d'une partie des distillats moyens, et d'une conduite (17) pour envoyer l'effluent obtenu dans la colonne (9).

Dans un mode de réalisation avantageux, l'installation comporte une conduite (14) pour envoyer ladite fraction résiduelle dans la zone (16) contenant le second catalyseur, et une conduite (18) pour recycler une partie du kérosène et/ou du gazole produit dans la zone (8) contenant le premier catalyseur.

Dans un autre mode de réalisation avantageux, l'installation comporte une conduite (12, 13) pour amener une partie du kérosène et/ou du gazole produit dans la zone (16) contenant le second catalyseur, et une conduite (14) pour recycler ladite fraction résiduelle dans la zone (8) contenant le premier catalyseur.

Les catalyseurs d'hydrocraquage / hydroisomérisation

La majorité des catalyseurs utilisés actuellement en hydroisomérisation / hydrocraquage sont de 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.

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.

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.

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.

Plusieurs catalyseurs préférés sont décrits ci-après pour être utilisés dans les étapes d'hydrocraquage / hydroisomérisation du procédé selon l'invention.

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.

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
5 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
10 poreux total,
- une dispersion du métal noble comprise entre 20-100 %,
- un coefficient de répartition du métal noble supérieur à 0,1.

Les caractéristiques du catalyseur sont plus en détail :

15

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
20 préférée entre 20 et 70 % et entre 22 et 45 %. Cette teneur en silice est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

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
25 particulièrement le platine et/ou du palladium.

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.

30 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 réduit accessibles à l'oxygène soit oxydés sous forme PtO_2 . 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 %.

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.

La surface BET du support est comprise entre $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et $500 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence comprise entre $250 \text{ m}^2/\text{g}$ et $450 \text{ m}^2/\text{g}$ et pour les supports à base de silice-alumine, de manière encore plus préférée entre $310 \text{ m}^2/\text{g}$ et $450 \text{ m}^2/\text{g}$.

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 (1×10^{-9} mètres) et 12 nm (12×10^{-9} mètres) et de préférence compris entre 1 nm (1×10^{-9} mètres) et 11 nm (11×10^{-9} mètres) et de manière encore plus préférée entre 3 nm (4×10^{-9} mètres) et 10,5 nm ($10,5 \times 10^{-9}$ mètres).

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.

5

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.

- 10 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
- 15 0,25-10 heures (2 heures préféré) sous 0-30 % volume de vapeur d'eau (pour la silice alumine 7,5 % préféré).

- 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
- 20 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
- 25 0,25-10 heures (2 heures préféré).

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%.

30

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.

Avantageusement, 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).

- 5 Le support est amorphe, il ne contient pas de tamis moléculaire ; le catalyseur ne contient pas non plus de tamis moléculaire.

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.

- 10 15 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.

Les caractéristiques du catalyseur sont plus en détails :

- 20 25 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%, avantageusement 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.

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.

- 30 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.

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

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
5 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
10 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.

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

La surface BET du support est généralement comprise entre $100\text{m}^2/\text{g}$ et $500\text{m}^2/\text{g}$ et
20 de préférence comprise entre $250\text{m}^2/\text{g}$ et $450\text{m}^2/\text{g}$ et pour les supports à base de silice alumine, de manière encore plus préférée entre $310\text{m}^2/\text{g}$.

Pour les supports à base de silice alumine, il est généralement inférieur à $1,2\text{ ml/g}$
25 et de préférence compris entre $0,3$ et $1,1\text{ ml/g}$ et encore plus avantageusement inférieur à $1,05\text{ ml/g}$.

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
30 subir une calcination comme par exemple un traitement thermique à $300\text{-}750^\circ\text{C}$
(600°C préféré) pendant une durée comprise entre $0,25$ et 10 heures (2 heures préféré) sous $0\text{-}30\%$ volume de vapeur d'eau (environ $7,5\%$ préféré pour une silice-alumine).

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.

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.

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

- 5 - 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.
- 10 - 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 maximum 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 15 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%.
- 20 - 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, 25 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;
- 30 - 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 35 sonde de 50nm et 16 avec sonde à 15nm. Pour chaque spectre, des rapports

atombiques 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%.

Le support peut être constitué de silice-alumine pure ou résulte du mélange avec ladite silice-alumine d'un liant tel que la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), les argiles, l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de bore (B_2O_3) et la zircone (ZrO_2) 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.

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.

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.

5 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.

10 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
15 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.

20 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
25 libre, au-dessous de cette température. Le gel ainsi obtenu est ensuite séché et calciné.

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
30 tétraéthylammonium, de propylammonium, d'isopropylammonium, de butylammonium, d'isobutyl-ammonium, de terbutylammonium et de pentylammonium, et de préférence parmi les hydroxydes de tétrapropylammonium, de tétra-isopropylammonium 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 terbutoxyde 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-,
5 l'isopropyl-, le butyl-, l'isobutyl-, le terbutyl- et le pentyl-orthosilicate, le tétraéthyl-orthosilicate étant utilisé de préférence.

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
10 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
15 plus, les proportions des constituants du mélange sont telles qu'elles respectent les rapports molaires suivants : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30/1 à 500/1, hydroxyde d'ammonium tétra-alkylé/ SiO_2 de 0,05/1 à 0,2/1, et $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 5/1 à 40/1. Les valeurs préférées pour ces rapports molaires sont les suivantes : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 40/1 à 150/1, hydroxyde d'ammonium tétra-alkylé/ SiO_2 de 0,05/1 à 0,2/1, et $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de
20 10/1 à 25/1.

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
25 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
30 0,11-0,15 MPa abs.), ou à la pression atmosphérique dans un réacteur équipé d'un condenseur à reflux.

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.

5 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.

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
10 l'ordre de 1 à 24 heures.

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
15 pendant 4 à 20 heures, de préférence à 500-600°C pendant 6 à 10 heures.

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
20 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.

Un métal choisi parmi les métaux nobles des groupes 8, 9 ou 10 de la classification
25 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.

La proportion de métal noble, notamment le platine, au sein du catalyseur ainsi
30 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.

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 œuvre 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. H_2PtF_6 , H_2PtCl_6 , $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ constituent par exemple des sels solubles appropriés à cet effet, ainsi que les sels analogues 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 œuvre est choisie en fonction de la concentration souhaitée dans le catalyseur, la totalité du métal étant fixée sur le support.

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.

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.

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 œuvre, le catalyseur ainsi obtenu est légèrement moins actif et sélectif que celui obtenu avec les deux méthodes précédentes.

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-dessous. 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.

On connaît également des méthodes d'extrusion et 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 œuvre de préférence, leur contenu étant mentionné ici à titre de référence.

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 ;

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

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.

10 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.

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

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
20 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
25 hydrogène/l catalyseur. Notons que toute méthode de réduction in situ ou ex-situ est convenable.

De préférence et en particulier pour le catalyseur du dernier mode de réalisation préférée une méthode typique met en œuvre la procédure décrite ci-dessous :

30 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
- 5 d'hydrogène et refroidissement à 200°C.

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

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, comportant les étapes successives 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 (étape c) d'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 sur un premier catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage qui est un catalyseur amorphe contenant au moins un métal noble du groupe VIII,
 - e) distillation de l'effluent hydroisomérisé / hydrocraqué pour obtenir des distillats moyens (kérosène, gazoil) et une fraction résiduelle bouillant au-dessus des distillats moyens,
 - f) sur un second catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage qui est un catalyseur amorphe contenant au moins un métal noble du groupe VIII, passage d'au moins une partie de ladite fraction lourde résiduelle et/ou d'une partie desdits distillats moyens, et distillation de l'effluent résultant pour obtenir des distillats moyens.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'une au moins des coupes kérosène, gazole de l'étape e) est recyclée en partie dans l'étape d) et la fraction résiduelle est soumise à l'étape f).
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'une au moins des coupes kérosène, gazole de l'étape e) est soumise à l'étape f), et la fraction résiduelle est recyclée dans l'étape d).
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le procédé comporte l'étape a) et la fraction légère séparée à l'étape a) est envoyée au vapocraquage.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les catalyseurs d'hydroisomérisation / hydrocraquage ne contiennent pas d'halogène ajouté.
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel sur le premier catalyseur, la conversion est inférieure à 50% pds, conversion des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 150°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 150°C.
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel, sur le second catalyseur, la fraction résiduelle est traitée avec une conversion supérieure à 40% pds, conversion des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C.
- 15 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel, sur le second catalyseur, une partie du kérosène et/ou du gazole est traitée avec une conversion inférieure à 50% pds, conversion des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 150°C, en produits à points d'ébullition inférieurs à 150°C.
- 20 9. Installation pour la production de distillats moyens comportant :
- éventuellement au moins une zone d'hydrotraitement (3) d'un effluent paraffinique provenant d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch,
 - 25 - au moins une zone (8) contenant un premier catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage, munie d'une conduite (6) pour l'entrée d'une partie au moins de l'effluent éventuellement hydrotraité,
 - au moins une colonne à distiller (9) munie des conduites (12, 13) pour la sortie des distillats moyens et (14) pour la sortie d'une fraction résiduelle bouillant au-dessus des distillats moyens,
 - 30 - au moins une zone (16) contenant un second catalyseur d'hydroisomérisation / hydrocraquage, munie d'une conduite pour l'entrée de ladite fraction résiduelle et/ou d'une partie des distillats moyens, et d'une conduite (17) pour envoyer l'effluent obtenu dans la colonne (9).

10. Installation selon la revendication 9 comportant une conduite (14) pour envoyer ladite fraction résiduelle dans la zone (16) contenant le second catalyseur, et une conduite (18) pour recycler une partie du kérosène et/ou du gazole produit dans la zone (8) contenant le premier catalyseur.
- 5
11. Installation selon la revendication 9 comportant une conduite (12, 13) pour amener une partie du kérosène et/ou du gazole produit dans la zone (16) contenant le second catalyseur, et une conduite (14) pour recycler ladite fraction résiduelle dans la zone (8) contenant le premier catalyseur.

FIG.1

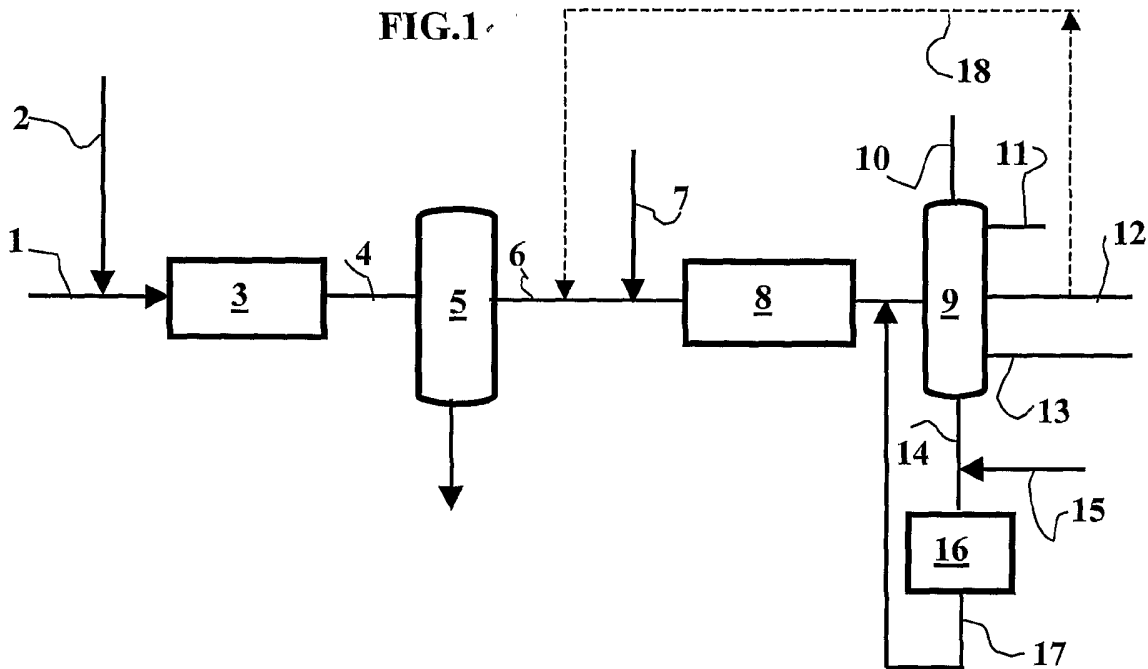
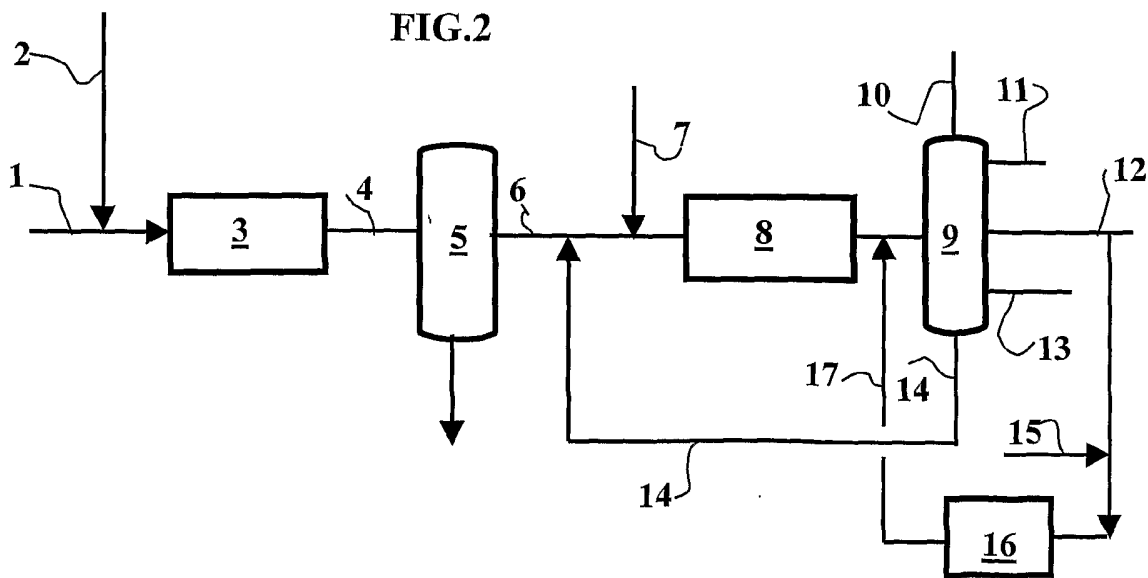


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/02206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10G65/12				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10G				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X Y Y A	EP 0 321 303 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 21 June 1989 (1989-06-21) column 5, line 6 - line 9; claims 1,2,6; figure 1 --- EP 1 048 346 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 2 November 2000 (2000-11-02) page 2, line 46 - line 56 --- US 5 378 348 A (DAVIS STEPHEN M ET AL) 3 January 1995 (1995-01-03) column 1, line 41 - column 2, line 13; claims 1-11; figure 1; example 7; table B column 2, line 57 - line 63 column 3, line 11 - line 40 -----	1,9 1,5 1,5 1,5,9		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">27 November 2002</p>		Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">04/12/2002</p>		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Gilliquet, J-N</p>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 02/02206

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0321303	A	21-06-1989	AU 2696388 A	22-06-1989
			CA 1312034 A1	29-12-1992
			DE 3872851 D1	20-08-1992
			DE 3872851 T2	14-01-1993
			EP 0321303 A2	21-06-1989
			JP 1308492 A	13-12-1989
			NO 885606 A	19-06-1989
			US 4919786 A	24-04-1990
EP 1048346	A	02-11-2000	FR 2792851 A1	03-11-2000
			EP 1048346 A1	02-11-2000
			JP 2000334300 A	05-12-2000
US 5378348	A	03-01-1995	AU 671224 B2	15-08-1996
			AU 6862194 A	02-02-1995
			CA 2127010 A1	23-01-1995
			DE 69423148 D1	06-04-2000
			DE 69423148 T2	13-07-2000
			EP 0635557 A1	25-01-1995
			NO 942726 A	23-01-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No
PCT/FR 02/02206

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C10G65/12		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 321 303 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 21 juin 1989 (1989-06-21)	1,9
Y	colonne 5, ligne 6 - ligne 9; revendications 1,2,6; figure 1	1,5
Y	EP 1 048 346 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 2 novembre 2000 (2000-11-02) page 2, ligne 46 - ligne 56	1,5
A	US 5 378 348 A (DAVIS STEPHEN M ET AL) 3 janvier 1995 (1995-01-03) colonne 1, ligne 41 - colonne 2, ligne 13; revendications 1-11; figure 1; exemple 7; tableau B colonne 2, ligne 57 - ligne 63 colonne 3, ligne 11 - ligne 40	1,5,9
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
27 novembre 2002	04/12/2002	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Gilliquet, J-N	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Recherche Internationale No
PCT/FR 02/02206

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0321303	A	21-06-1989	AU 2696388	A 22-06-1989
			CA 1312034	A1 29-12-1992
			DE 3872851	D1 20-08-1992
			DE 3872851	T2 14-01-1993
			EP 0321303	A2 21-06-1989
			JP 1308492	A 13-12-1989
			NO 885606	A 19-06-1989
			US 4919786	A 24-04-1990
EP 1048346	A	02-11-2000	FR 2792851	A1 03-11-2000
			EP 1048346	A1 02-11-2000
			JP 2000334300	A 05-12-2000
US 5378348	A	03-01-1995	AU 671224	B2 15-08-1996
			AU 6862194	A 02-02-1995
			CA 2127010	A1 23-01-1995
			DE 69423148	D1 06-04-2000
			DE 69423148	T2 13-07-2000
			EP 0635557	A1 25-01-1995
			NO 942726	A 23-01-1995