

Description

Titre : PROCÉDE DE PRODUCTION DE KEROSENE RENOUVELABLE COMPRENANT DEUX ETAPES D'HYDROCONVERSION ET UTILISANT UN CATALYSEUR SPECIFIQUE
5 **DANS LA SECONDE ETAPE D'HYDROCONVERSION**

Domaine de l'invention

La recherche de nouvelles sources d'énergies renouvelables pour la production de carburants constitue un enjeu majeur pour à la fois répondre à la demande en carburant et prendre en compte les préoccupations liées à l'environnement.

- 10 A ce titre, la valorisation en carburants de charges issues de sources renouvelables a connu ces dernières années un très vif regain d'intérêt. Parmi ces charges on peut citer par exemple les huiles végétales (par exemple palme, colza, soja), les graisses animales, les huiles de pin, les huiles de cuisson usagées, les huiles d'origine microbienne (par exemple issues des algues), les huiles de poisson, les paraffines longues (cires) issues du procédé Fischer-
- 15 Tropsch, brutes ou ayant subi un traitement préalable, ainsi que les mélanges de telles charges. Ces charges contiennent pour la plupart des structures chimiques de type triglycérides ou esters ou acides gras, la structure et la longueur de chaîne hydrocarbonée de ces derniers étant compatible avec les hydrocarbures présents dans les gazoles et le kérosène.
- 20 Une voie possible est la transformation catalytique de la charge issue de source renouvelable en carburant paraffinique désoxygéné en présence d'hydrogène (hydrotraitement). De nombreux catalyseurs métalliques ou sulfures sont connus pour être actifs pour ce type de réaction.

- Ces procédés d'hydrotraitement de charge issue de source renouvelable sont déjà bien connus et sont décrits dans de nombreux brevets. On peut citer par exemple les brevets : US
- 25 4,992,605, US 5,705,722, EP 1,681,337 et EP 1,741,768.

L'utilisation de solides à base de sulfures de métaux de transition permet la production de paraffines à partir de molécule de type ester selon deux voies réactionnelles :

- l'hydrodésoxygénation conduisant à la formation d'eau par consommation d'hydrogène et à
- 30 la formation d'hydrocarbures de nombre de carbone (C_n) égal à celui des chaînes d'acides gras initiales,

- la décarboxylation/décarbonylation conduisant à la formation d'oxydes de carbone (monoxyde et dioxyde de carbone : CO et CO₂) et à la formation d'hydrocarbures comptant un carbone en moins (C_{n-1}) par rapport aux chaînes d'acides gras initiales.

5 L'effluent liquide issu de ces procédés d'hydrotraitement, après séparation, est essentiellement constitué de n-paraffines et est substantiellement exempt d'impuretés soufrées, azotées et oxygénées. Après hydrotraitement et séparation des gaz, la teneur en soufre est typiquement comprise entre 1 et 20 ppm poids, la teneur en azote est généralement comprise entre 0,2 et 30 ppm poids et la teneur en oxygène est généralement inférieure à 2000 ppm poids. Les paraffines présentent un nombre d'atome de carbone typiquement
10 compris entre 9 et 25, qui est principalement dépendant de la composition de la charge à hydrotraiter.

Toutefois, cet effluent liquide ne peut généralement pas être incorporé tel quel au pool kérosène ou gazole notamment en raison de propriétés à froid insuffisantes et/ou de températures d'ébullition trop élevées. En effet, les paraffines présentes conduisent à des
15 points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basses températures. Par exemple, l'écicosane (paraffine linéaire à 20 atomes de carbone, C₂₀H₄₂) possède une température d'ébullition égale à 340°C et un point de fusion de 37°C. La température d'ébullition de l'écicosane est ainsi compatible avec une incorporation dans un pool gazole mais sa température de fusion peut générer des problèmes de figeage et limiter son
20 utilisation. A titre illustratif, la température limite de filtrabilité pour un gazole hiver est au maximum de -15°C. Par ailleurs la température d'ébullition de l'écicosane le rend non incorporable au pool kérosène, pour lequel la température finale de la courbe de distillation doit être inférieure à 300°C.

Selon le taux d'incorporation et le pool carburant privilégié (gazole ou kérosène) qui sont visés,
25 il peut être nécessaire d'effectuer une étape d'hydroconversion (réactions d'hydroisomérisation et/ou d'hydrocraquage) pour transformer les paraffines linéaires de l'effluent liquide hydrotraité. L'hydroisomérisation permet de convertir une paraffine linéaire en paraffine branchée avec conservation du nombre d'atomes de carbone de la molécule. Ceci permet d'améliorer les propriétés à froid de l'effluent car les paraffines branchées présentent
30 de meilleures propriétés à froid que les paraffines linéaires. Par exemple le nonadécane possède un point de fusion de 32°C alors que l'un de ses isomères monobranchés, le 7-méthyl-octadécane a un point de fusion de -16°C. L'hydrocraquage permet de convertir une paraffine linéaire en paraffines linéaires ou branchées de plus petit poids moléculaire. Ceci permet d'ajuster au besoin la courbe de distillation de l'effluent pour le rendre compatible avec
35 le pool kérosène. A titre illustratif, l'hydrocraquage d'une molécule d'écicosane peut conduire à

la production de deux molécules de 2-méthylnonane. La température d'ébullition du 2-méthylnonane est de 167°C, ce qui est compatible avec une incorporation au pool kérosène. L'étape d'hydroconversion est effectuée sur un catalyseur bifonctionnel présentant à la fois une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction acide de Bronsted. Les conditions
5 opératoires peuvent être adaptées pour favoriser les réactions d'hydroisomérisation ou d'hydrocraquage selon les besoins. Dans tous les cas il est souhaitable de minimiser la production de produits de craquage trop légers pour être incorporés dans le pool kérosène ou gazole.

Le choix approprié de la phase acide permet de favoriser l'isomérisation des paraffines
10 linéaires longues et de minimiser le craquage. Ainsi la sélectivité de forme des zéolithes monodimensionnelles à pores moyens (10 MR) comme les zéolithes ZSM-22, ZSM-23, NU-10, ZSM-48, ZBM-30 rend leur utilisation particulièrement adaptée pour obtenir des catalyseurs sélectifs envers l'isomérisation. D'autres phases acides de type zéolithiques ou non zéolithiques telles que les aluminés halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les
15 aluminés phosphorées, silice-aluminés ou encore les aluminés silicées peuvent également être mises en œuvre.

Toutefois, il est bien connu que des facteurs autres que la phase acide ont un impact sur l'activité et la sélectivité d'un catalyseur bifonctionnel. L'hydroisomérisation et l'hydrocraquage des normales paraffines ont ainsi fait l'objet de nombreuses études académiques depuis les
20 travaux originels des années soixante de Weisz ou Coonradt et Garwood. Le mécanisme le plus communément admis implique tout d'abord que la n-paraffine soit déshydrogénée en n-oléfine sur la phase hydro-déshydrogénante puis, après diffusion vers la phase acide, qu'elle soit protonée en ion carbénium. Après réarrangement structural et/ou β -scission, les ions carbéniums désorbent de la phase acide sous forme d'oléfines après déprotonation. Puis,
25 après diffusion vers la phase hydro-déshydrogénante, les oléfines sont hydrogénées pour former les produits de réaction finaux. Il convient alors d'avoir une fonction hydro/déshydrogénante suffisamment active vis-à-vis de la fonction acide pour d'une part approvisionner rapidement la phase acide en oléfines et d'autre part pour hydrogéner rapidement les intermédiaires oléfiniques après leur réaction sur la phase acide. Ceci permet
30 d'une part de maximiser l'activité du catalyseur et d'autre part de favoriser l'hydroisomérisation par rapport à l'hydrocraquage lorsque la première réaction est souhaitée, ou de limiter la production de produits de craquage trop légers lorsque la réaction d'hydrocraquage est souhaitée. L'utilisation d'une fonction hydrogénante suffisamment active est également souhaitable afin de limiter la désactivation du catalyseur bifonctionnel par cokage lors de

l'hydroconversion de n-paraffines (Alvarez et coll., Journal of Catalysis, 162, 2, 179-189) pour une gamme de conditions opératoires fixées.

La proximité entre les deux fonctions du catalyseur peut également avoir un impact sur les performances du catalyseur bifonctionnel. Ainsi, Zecevic et coll. (Nature, 2015, 528, 245-254) ont récemment étudié l'impact de la localisation du platine sur les performances en hydroisomérisation de paraffines longues (n-décane, n-nonadécane, pristane) d'un catalyseur bifonctionnel utilisant la zéolithe USY comme phase acide et une matrice alumine. Il est observé que le catalyseur bifonctionnel pour lequel le platine est déposé sur l'alumine est systématiquement plus sélectif en isomérisation que le catalyseur pour lequel le platine est déposé dans la zéolithe. Au vu de ces résultats l'homme de l'art est donc enclin à privilégier une localisation de la fonction hydrogénante sur la matrice alumine plutôt que sur la phase acide pour améliorer la sélectivité en isomérisation. D'un point de vue de l'activité, la localisation du platine sur la matrice alumine a un impact variable selon la paraffine longue considérée : impact positif en ce qui concerne le n-décane, impact marginal en ce qui concerne le n-nonadécane et enfin impact négatif en ce qui concerne le pristane.

Des métaux nobles (Pt, Pd) ou des métaux de transition du groupe VIB (Mo, W) associés à des métaux de transition du groupe VIII (Ni, Co) peuvent tenir le rôle de fonction hydrogénante pour le catalyseur. Les métaux nobles sont employés sous leur forme réduite alors que les métaux de transition le sont sous une forme sulfurée. Pour ces derniers, il existe un effet de synergie connu entre les métaux de transition du groupe VIB et les métaux de transition du groupe VIII, généralement attribué à la décoration des phases sulfures du groupe VIB par les métaux de transition du groupe VIII. On parle alors de phases sulfure de molybdène ou de tungstène promues par du nickel ou du cobalt (« CoMoS », « NiMoS », « NiWS »). Cet effet de synergie se traduit par une augmentation de l'activité catalytique de la phase promue comparativement à une phase non promue.

Le choix de la nature de la fonction hydrogénante, de type métal noble ou sulfure, est fonction de différents critères, de nature économique (le prix des métaux nobles est nettement plus élevé que celui des métaux de transition des groupes VIB et VIII) ou de nature chimique (impact de la présence de contaminants). Ainsi, l'activité hydrogénante des métaux nobles est plus élevée que celle des sulfures de métaux de transition lorsque la pression partielle en hydrogène sulfuré (H_2S) dans le milieu réactionnel est faible voire nulle. A contrario l'activité hydrogénante des sulfures de métaux de transition est plus élevée que celle des métaux nobles lorsque la pression partielle en H_2S dans le milieu réactionnel devient importante (C. Marcilly, Catalyse acido-basique, volume 2, 2003, éditions Technip).

35

La demande de brevet US2022/0127537 enseigne un procédé d'hydrotraitement d'une charge renouvelable. Ledit procédé comprend une étape d'hydrotraitement de la charge en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrotraitement pour désoxygéner ladite charge et produire ainsi un effluent hydrotraité. Ledit procédé comprend une étape d'hydroisomérisation, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydroisomérisation, d'un effluent issu de l'effluent hydrotraité pour obtenir un effluent hydroisomérisé. Dans le cas d'un procédé en deux étapes, le catalyseur d'hydroisomérisation utilisé peut comprendre un métal du groupe VIII choisi parmi le Pt et le Pd, seul ou en combinaison et un support qui peut être amorphe ou cristallin choisi parmi l'alumine, la silice alumine amorphe, la ferrierite, ALPO-31, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-37, SAPO-41, SM-3, MgAPSO-31, FU-9, NU-10, NU-23, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, MeAPO-11, MeAPO-31, MeAPO-41, MgAPSO-11, MgAPSO-31, MgAPSO-41, MgAPSO-46, ELAPSO-11, ELAPSO-3, EMAPSO-41, ELAPSO-11, ELAPSO-31, ELAPSO-41, laumontite, cancrinite, offretite, stillbite sous forme hydrogène, mordenite sous forme magnésium ou calcium, et partheite sous forme calcium ou magnésium, seule ou en combinaison..

Dans un premier mode de réalisation revendiqué en revendication 1, ledit procédé comprend une étape de séparation de l'effluent hydrotraité et/ou de l'effluent isomérisé pour obtenir un effluent vapeur et un effluent liquide ; une étape de distillation de l'effluent liquide ou de l'effluent hydroisomérisé pour produire une coupe kérosène et une coupe gazole et une étape d'hydrocraquage de la coupe gazole pour obtenir un effluent hydrocraqué comprenant une coupe kérosène. Le catalyseur d'hydrocraquage comprend un métal du groupe VIII ou un métal du groupe VIB sur un support amorphe de type silice alumine ou sur un support zéolithique. Dans le cas où le catalyseur d'hydrocraquage est zéolithique, la phase active comprend un métal du groupe VIII éventuellement en combinaison avec un métal du groupe VIB. Les zéolithes sont de préférence choisies parmi la mordenite, la stilbite, heulandite, ferrierite, dachiardite, chabazite, erionite et faujasite et de préférence les zéolithes B, X, Y et L et de manière préférée, la zéolithe Y. Ledit procédé permet donc la co-production de coupes gazole et kérosène qui sont séparées par une étape de distillation et la coupe gazole obtenue subit ensuite une étape d'hydrocraquage.

La figure 1 du de la demande de brevet US2022/0127537 décrit un procédé d'hydrotraitement d'huile végétale suivi d'une séparation de l'effluent hydrotraité dans un séparateur chaud pour récupérer un effluent liquide qui est hydroisomérisé. L'effluent hydroisomérisé est ensuite fractionné dans une colonne de distillation pour produire une coupe kérosène, une coupe gazole léger et une coupe gazole lourd comprenant des n-paraffines. Ladite coupe gazole lourde est ensuite envoyée dans une étape d'hydrocraquage pour convertir la coupe gazole

- lourde en kérosène. L'effluent hydrocraqué peut être envoyé dans l'étape d'hydroisomérisation à différents niveaux : soit directement en amont du réacteur d'hydroisomérisation c'est-à-dire sans séparation gaz/liquide préalable, soit après une séparation préalable de l'effluent par un ballon de flash produisant une fraction gaz et une fraction liquide, la fraction liquide d'effluent hydrocraquée étant dirigée soit en amont du réacteur d'hydroisomérisation, soit en aval. Selon un mode optionnel, ledit procédé selon la figure 1 comprend donc une étape d'hydrocraquage de la coupe gazole lourd puis son recycle dans l'étape d'hydroisomérisation. Dans la présente invention, il n'y a pas de recyclage de l'effluent de la seconde étape d'hydroconversion en amont de la première étape d'hydroconversion.
- La figure 2 de la demande de brevet US2022/0127537 décrit un procédé de traitement d'huile végétale dans lequel les étapes d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation sont réalisées successivement dans le même réacteur. Le procédé comprend une étape d'hydrotraitement d'huile végétale suivi d'une séparation de l'effluent hydrotraité dans un séparateur chaud pour récupérer un premier effluent liquide hydrotraité qui est ensuite hydroisomérisé dans un réacteur comprenant un lit de catalyseur d'hydroisomérisation, celui-ci étant positionné en aval d'un lit de catalyseur d'hydrocraquage. Le catalyseur d'hydrocraquage, positionné en amont du catalyseur d'hydroisomérisation, a pour charge la fraction lourde de gazole recyclée depuis l'étape de fractionnement de l'effluent hydroisomérisé. L'effluent liquide hydrotraité est ainsi envoyé entre le lit de catalyseur d'hydrocraquage et le lit de catalyseur d'hydroisomérisation. L'effluent hydroisomérisé est ensuite fractionné dans une colonne de distillation pour produire une coupe kérosène, une coupe gazole léger et une coupe gazole lourd comprenant des n-paraffines. Ladite coupe gazole lourde est ensuite envoyée dans le lit catalytique contenant le catalyseur d'hydrocraquage situé en amont du catalyseur d'hydroisomérisation pour convertir la coupe gazole lourde en kérosène. L'effluent hydrocraqué peut être envoyé dans l'étape d'hydroisomérisation. Au contraire de la présente invention, ledit procédé selon la figure 1 comprend une étape d'hydrocraquage de la coupe gazole lourd avant son recycle dans l'étape d'hydroisomérisation et les réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation sont réalisées successivement dans le même réacteur.
- Dans un deuxième mode de réalisation revendiqué en revendication 16, ledit procédé comprend l'obtention d'une coupe gazole à partir de l'effluent hydroisomérisé, ladite coupe gazole est caractérisée en ce que la concentration en normale paraffine d'un nombre de carbone donné est au moins deux fois supérieure à la concentration en normale paraffine correspondante dans ledit effluent hydroisomérisé. Ladite coupe gazole subit une étape d'hydrocraquage ou d'hydroisomérisation pour obtenir un effluent hydrocraqué comprenant une coupe kérosène. Au contraire de la présente invention, ledit procédé comprend donc soit

une étape d'hydrocraquage de la coupe gazole obtenue, soit une étape de recycle de ladite coupe gazole dans l'étape d'hydroisomérisation.

Dans un troisième mode de réalisation revendiqué en revendication 19, ledit procédé comprend une étape de séparation dudit effluent hydroisomérisé en un effluent vapeur et un effluent liquide; une étape de distillation de l'effluent liquide ou de l'effluent hydroisomérisé pour obtenir une coupe kérosène et une coupe gazole, et une étape d'hydrocraquage de ladite coupe gazole pour obtenir un effluent hydrocraqué comprenant une coupe kérosène. Ledit procédé permet donc la co-production de coupes gazole et kérosène qui sont séparées par une étape de distillation et la coupe gazole obtenue subit ensuite une étape d'hydrocraquage.

10 La figure 3 de la demande de brevet US2022/0127537 décrit un procédé de traitement d'huile végétale dans lequel l'étape d'hydrotraitement et d'hydroisomérisation sont réalisées dans le même réacteur, le lit catalytique comprenant le catalyseur d'hydrotraitement étant situé en amont du lit catalytique contenant le catalyseur d'hydroisomérisation. Le procédé comprend une étape d'hydrotraitement d'huile végétale suivi d'une étape d'hydroisomérisation de l'effluent hydrotraité dans un réacteur comprenant un lit de catalyseur d'hydroisomérisation en aval d'un lit de catalyseur d'hydrotraitement. L'effluent hydro-isomérisé est ensuite envoyé dans une étape d'hydrocraquage, en mélange avec une fraction de gazole lourd issue produite par fractionnement de l'effluent hydrocraqué dans une colonne de distillation. Le fractionnement permet de produire une coupe kérosène, une coupe gazole léger et une coupe gazole lourd comprenant des n-paraffines. Ladite coupe gazole lourde est ensuite recyclée dans l'étape d'hydrocraquage. Au contraire de la présente invention, ledit procédé selon la figure 3 comprend un recycle de la coupe gazole lourd comme charge de l'étape d'hydrocraquage en mélange avec l'effluent de l'étape d'hydroisomérisation réalisée dans le réacteur que l'hydrotraitement. Au contraire de la présente invention, les étapes d'hydrotraitement et d'hydroisomérisation sont effectuées successivement dans le même réacteur.

La figure 4 de la demande de brevet US2022/0127537 décrit un procédé de traitement d'huile végétale dans lequel l'étape d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage sont réalisées dans le même réacteur comme sur la figure 2. Le procédé comprend une étape d'hydrotraitement d'huile végétale suivi d'une séparation de l'effluent hydrotraité dans un séparateur chaud puis dans une colonne de strippage pour récupérer une coupe gazole léger (C_{17-}) et une coupe gazole lourd (C_{18+}). La coupe gazole lourd est envoyée dans une étape d'hydrocraquage dans un réacteur comprenant un lit de catalyseur d'hydrocraquage en amont d'un lit de catalyseur d'hydroisomérisation et la coupe gazole léger est envoyée dans le lit de catalyseur d'hydroisomérisation présent dans le même réacteur. L'effluent comprenant du kérosène issu

dudit réacteur est envoyé dans une colonne de strippage pour produire une coupe kérosène qui est ensuite recyclée, en partie seulement, dans le lit catalytique comprenant le catalyseur d'hydroisomérisation. Au contraire de la présente invention, ledit procédé selon la figure 4 comprend une étape de séparation de l'effluent hydrotraité en coupe gazole léger et lourd
5 avant l'envoi desdites coupes gazole léger et lourd respectivement sur le catalyseur d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage.

Le brevet US 8,324,439 B2 enseigne un procédé de traitement de charges renouvelables d'origine végétale ou animale. Ledit procédé comprend une étape d'hydrotraitement de la charge renouvelable, une étape de séparation de l'effluent hydrotraité pour obtenir de
10 l'hydrogène, d'autres gaz et au moins un effluent contenant des hydrocarbures. Ledit procédé comprend ensuite une étape d'hydroisomérisation d'au moins une partie dudit effluent contenant des hydrocarbures en présence d'un catalyseur d'hydroisomérisation sélective, ledit catalyseur comprenant au moins une zéolithe monodimensionnelle à 10 MR et au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB. Enfin, ledit procédé comprend une étape de
15 séparation de l'effluent hydroisomérisé afin d'obtenir de l'hydrogène, d'autre gaz et au moins une coupe de type gazole. Ledit catalyseur comprend au moins une zéolithe monodimensionnelle à 10 MR de code structural TON ou EUO, ou une zéolithe ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 et EU-11, seule ou en mélange. Au contraire du procédé selon l'invention, la coupe lourde de l'effluent hydroisomérisé n'est pas envoyée dans une deuxième
20 étape d'hydroisomérisation distincte de la première.

La demande de brevet US 2014/0291200 A1 décrit un procédé de production de gazole à teneur en soufre inférieure à 10 ppm à partir de charges renouvelables, comportant les étapes suivantes :

- a) une étape d'hydrotraitement de charges renouvelables,
- 25 b) une étape de séparation de l'effluent hydrotraité issu de a) en une fraction gazeuse riche en hydrogène et une fraction liquide hydrocarbonée,
- c) une étape d'élimination de l'H₂S dissout dans l'effluent liquide hydrocarboné issu de b),
- d) une étape d'hydroisomérisation d'au moins une partie de l'effluent liquide issu de
30 l'étape b) c) plutôt non ? sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII ou une combinaison d'un métal du groupe VIII et un métal du Groupe VIB sur un support amorphe de type alumine ou silice alumine ou cristallin c'est-à-dire comprenant une zéolithe 10 MR choisie parmi les zéolithes de type structural TON, EUO ou choisie parmi les zéolithes ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 et EU-11 seules ou en
35 mélange,

- e) une étape de séparation de l'effluent issu de d) en une fraction gazeuse riche en hydrogène et en au moins une fraction gazole.

Le recycle des fractions gazeuses issues des étapes b) et/ou de e) de séparation dans les étapes a) et/ou d) est mentionné avec pour cible une meilleure maîtrise de l'exothermicité des réactions au sein de l'étape a). Au contraire du procédé selon l'invention, la coupe lourde de l'effluent hydroisomérisé n'est pas envoyée dans une deuxième étape d'hydroisomérisation distincte de la première.

La demande de brevet US 2021/0395620 A1 décrit un procédé de production de kérosène à partir de charges renouvelables. Le procédé comporte une première étape d'hydrotraitement de la charge renouvelable en dilution avec une coupe hydrocarbonée, suivie d'une étape d'hydrocraquage. L'effluent hydrocraqué est ensuite séparé en au moins une fraction gazeuse et au moins une fraction liquide. Plus précisément, l'étape de séparation permet la production d'une coupe type kérosène et d'une coupe lourde type gazole. Au moins une partie de l'effluent hydrocraqué, plus spécifiquement la coupe de type kérosène, est ensuite dirigée vers une étape distincte d'hydrodéaromatization comprenant un lit de catalyseur d'hydroisomérisation et un lit de catalyseur d'hydrodéaromatization afin de la rendre compatible avec les spécifications produits en vigueur, notamment l'abattement de la teneur en aromatiques pour la coupe de type kérosène. Au contraire du procédé selon l'invention, la coupe kérosène est dirigée vers une seconde étape d'hydroconversion (et non la coupe gazole), la coupe gazole étant quant à elle recyclée au sein de la première étape d'hydrotraitement suivie d'hydrocraquage.

Les demandes de brevets WO 2010/000934 A1 et US 2010/000908 décrivent un procédé de production de kérosène à partir de charges renouvelables, comportant une première étape d'hydrodéoxygénation de charges renouvelables permettant la production de n-paraffines. Une seconde étape selon le procédé permet l'hydroisomérisation des n-paraffines issues de la première étape et la production d'un effluent riche en iso-paraffines. Ce dernier est envoyé vers une étape de séparation et de fractionnement permettant la production d'une coupe bouillant dans la gamme des essences, d'une coupe bouillant dans la gamme du kérosène et éventuellement d'une coupe bouillant dans la gamme du gazole. La coupe ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 200°C éventuellement la coupe bouillant dans la gamme du gazole est ensuite spécifiquement recyclée vers une étape d'hydroisomérisation pouvant être identique ou distincte de la première étape d'hydroisomérisation en vue d'y être réisomérisée. Dans le cas où la deuxième étape d'hydroisomérisation est distincte de la première, l'effluent issu de la deuxième étape d'hydroisomérisation est renvoyée dans l'étape de séparation et fractionnement comme décrit sur la figure 3. Le ou les catalyseur(s) d'isomérisation

comprennent un métal du groupe VIII et un support comprenant une zéolithe choisie parmi les SAPO-11, SAPO-41, ZSM-22, ZSM-23 ou la ferrierite. Dans le cas où la deuxième étape d'hydroisomérisation est distincte de la première, les catalyseurs d'hydroisomérisation peuvent être identiques ou différents dans les deux étapes d'hydroisomérisation. De
5 préférence, dans la première hydroisomérisation, le catalyseur peut être sélectionné de manière à être moins craquant et dans la deuxième hydroisomérisation, le deuxième catalyseur peut être choisi de manière à favoriser les réactions de craquage.

La demande de brevet US 2014/0005450 A1 décrit une méthode de fabrication de distillats synthétiques, reposant sur l'hydrotraitement d'une charge puis son
10 hydroisomérisation/hydrocraquage suivi d'une étape de séparation des paraffines (n-paraffines et i-paraffines) générées sur tamis moléculaire. Plus particulièrement, le passage sur tamis moléculaire permet de séparer une coupe riche en n-paraffines et une coupe riche en i-paraffines. La coupe riche en i-paraffines est ensuite fractionnée par distillation permettant la production d'au moins une fraction de distillats lourds et d'au moins une fraction de distillats
15 légers. Un recycle des n-paraffines séparées depuis le tamis moléculaire vers l'étape d'hydroisomérisation/hydrocraquage est décrit. Il s'agit d'un recycle sélectif d'un flux selon sa famille chimique et non selon son intervalle de distillation. Un recycle d'une partie de la fraction distillats lourds est également décrit. Le catalyseur d'hydroisomérisation utilisé peut comprendre un métal du groupe VIII choisi parmi le Pt et le Pd, seul ou en combinaison et un
20 support qui peut être amorphe ou cristallin choisi parmi l'alumine, la silice alumine amorphe, la ferrierite, ALPO-31, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-37, SAPO-41, SM-3, MgAPSO-31, FU-9, NU-10, NU-23, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, MeAPO-11, MeAPO-31, MeAPO-41, MgAPSO-11, MgAPSO-31, MgAPSO-41, MgAPSO-46, ELAPSO-11, ELAPSO-3, EMAPSO-41, ELAPSO-11, ELAPSO-31, ELAPSO-41, laumontite, cancrinite,
25 offretite, stillbite sous forme hydrogène, mordenite sous forme magnésium ou calcium, et partheite sous forme calcium ou magnésium, seule ou en combinaison.

La demande de brevet US 2017/0022424 A1 décrit un procédé d'hydrotraitement de charges renouvelables permettant la production d'une coupe hydrocarbonée n-paraffinique. Ce brevet revendique une mise-en-œuvre d'un procédé bien spécifique de l'injection de charge renouvelable
30 dans différents lits catalytiques, en mélange avec un flux de recycle gaz (riche en hydrogène) et/ou avec un flux de recycle liquide. Les flux recyclés (gaz et liquide) sont obtenus depuis une section de séparation d'effluent positionnée en aval de l'étape d'hydrotraitement et sont injectés selon un ratio par rapport à la charge renouvelable avantageusement sélectionnée pour maîtriser l'exotherme de réaction et le profil de température du réacteur. Une partie du flux
35 liquide comprenant les paraffines est envoyée dans une étape d'hydroisomérisation en

- présence d'un catalyseur d'hydroisomérisation comprenant au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le platine et le palladium, le nickel et le cobalt et/ou au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène et au moins un support amorphe de type alumine dopée, silice alumine ou un support zéolithique comprenant de préférence une zéolithe de type structural TON (NU-10), FER (ferrierite), EUO (EU-1 ou ZSM-50) ou les zéolithes ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 et EU-11 seule ou en mélange. Tout ou partie de l'effluent hydroisomérisé est ensuite envoyé dans une étape de fractionnement pour obtenir une fraction gazeuse, une fraction naphta et une fraction distillats moyens comprenant le gazole et le kérosène. Une partie de la fraction distillats moyens (150°C⁺) peut être recyclée dans l'étape d'hydrotraitement ou dans l'étape d'hydroisomérisation. Dans une autre variante, une partie de la fraction 300°C⁺ peut être recyclée dans l'étape d'hydroisomérisation de manière à valoriser cette coupe en produits plus légers et d'augmenter les propriétés à froid. Au contraire du procédé selon l'invention, la coupe lourde de l'effluent issu de l'étape d'hydroisomérisation n'est pas envoyée dans une deuxième étape d'hydroisomérisation distincte de la première.
- La demande de brevet US 2011/0105812 A1 décrit un procédé d'amélioration des propriétés à froid d'une coupe gazole produite à partir de charges renouvelables. Le procédé comporte une étape d'hydrogénation/déoxygénation des charges renouvelables permettant la production d'un effluent n-paraffinique suivie d'une étape d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage sélectif de l'effluent n-paraffinique. L'effluent récolté après hydroisomérisation et hydrocraquage sélectif est ensuite sélectivement séparé pour produire au moins un flux gazole comprenant une partie des paraffines ayant un point d'ébullition dans la gamme du gazole, au moins un flux de recycle comprenant une autre partie des paraffines ayant un point d'ébullition dans la gamme du gazole (de préférence les C₁₆₊), la composition du flux gazole étant différente de la composition du flux de recycle, au moins un flux léger contenant au moins les LPG et au moins un flux type naphta. Le flux de recycle est avantageusement recyclé à l'étape d'hydroisomérisation et hydrocraquage sélectif. Le catalyseur d'hydroisomérisation utilisé peut comprendre un métal du groupe VIII choisi parmi le Pt et le Pd, seul ou en combinaison et un support qui peut être amorphe ou cristallin choisi parmi l'alumine, la silice alumine amorphe, la ferrierite, ALPO-31, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-37, SAPO-41, SM-3, MgAPSO-31, FU-9, NU-10, NU-23, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, MeAPO-11, MeAPO-31, MeAPO-41, MgAPSO-11, MgAPSO-31, MgAPSO-41, MgAPSO-46, ELAPSO-11, ELAPSO-3, EMAPSO-41, ELAPSO-11, ELAPSO-31, ELAPSO-41, laumontite, cancrinite, offretite, stillbite sous forme hydrogène, mordenite sous forme magnésium ou calcium, et partheite sous forme calcium ou magnésium, seule ou en combinaison. Au contraire du procédé selon l'invention, le flux de recycle de l'effluent issu

de l'étape d'hydroisomérisation n'est pas envoyé dans une deuxième étape d'hydroisomérisation distincte de la première.

La demande de brevet WO 2021/099343 A1 décrit la composition d'une coupe hydrocarbonée riche en iso-paraffines et plus spécifiquement la composition d'une coupe hydrocarbonée
5 présentant un excellent point de congélation, compatible avec une application carburant d'aviation. Plus particulièrement, l'objet de l'invention est de fournir une coupe hydrocarbonée de type carburant d'aviation à rendement et densité augmentés et produite à partir d'une charge renouvelable. Ladite composition est obtenue par un procédé comprenant l'hydrodeoxygenation d'une charge renouvelable de type huile végétale suivie d'une étape
10 d'isomérisation des n-paraffines formées pour produire des iso-paraffines, le catalyseur d'isomérisation comprenant un métal du groupe VIII choisi parmi le platine, le palladium, et le nickel et un support comprenant une zéolithe choisie parmi les SAPO-11, SAPO-41, ZSM-22, ZSM-23 ou la ferrierite. L'effluent hydroisomérisé obtenu est ensuite fractionné de manière à obtenir ladite composition. Au contraire du procédé selon l'invention, aucune coupe issue du
15 fractionnement de l'effluent hydroisomérisé n'est envoyé dans une deuxième étape d'hydroisomérisation distincte de la première.

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

Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape
20 donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage préférée de valeurs de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférée.

Dans la suite du texte, on entend par coupe naphta ou naphta, la fraction hydrocarbonée ayant
25 un point d'ébullition inférieur à la coupe distillats moyens. La coupe distillats moyens présente généralement un point de coupe initial compris entre 120 et 180°C, préférentiellement 120°C. La coupe naphta peut présenter des points d'ébullition compris entre celui des composés hydrocarbonés ayant 5 atomes de carbones par molécule (ou 36°C de point d'ébullition) jusqu'à 216°C et inclut la coupe essence.

30 Dans toute la suite du texte, on entend par coupe kérosène ou kérosène, la coupe ayant des points d'ébullition initiaux et finaux compris entre 120 et 300°C et on entend par coupe gazole ou gazole, une coupe ayant des points d'ébullition initiaux et finaux compris dans un intervalle allant de 120 à 400°C et de préférence entre 120 et 380°C.

Dans la suite du texte, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC, et le
5 groupe VIB aux métaux de la colonne 6.

Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... » et « entre et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'était pas le cas et que les valeurs limites n'étaient pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

10 Dans la présente description, l'expression « supérieur à... » est entendue comme strictement supérieur, et symbolisée par le signe « > », et l'expression « inférieur à » comme strictement inférieur, et symbolisée par le signe « < ».

AVANTAGES DU PROCEDE SELON L'INVENTION

15 En tentant de développer un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable pour la production sélective d'une coupe kérosène, la demanderesse a découvert que l'utilisation d'un catalyseur spécifique bifonctionnel, comprenant une phase hydrogénante/déshydrogénante à base de métal noble (Pt) et un support comprenant une silice-alumine ou comprenant une ou plusieurs zéolites spécifiques choisies parmi les
20 zéolites de code structural MTW et IZM-2, combinée à une mise-en-œuvre du procédé spécifique incluant deux étapes d'hydroconversion présentait un fort intérêt.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comporte trois étapes de conversion, dont une étape d'hydrodésoxygénation de charges renouvelables produisant un effluent riche en paraffines linéaires et deux étapes distinctes d'hydroconversion de l'effluent paraffinique
25 (réactions d'hydroisomérisation et/ou d'hydrocraquage), la seconde étape d'hydroconversion utilisant un catalyseur spécifique.

Objet de l'invention

Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge issue
30 d'une source renouvelable pour produire une coupe kérosène comprenant au moins les étapes suivantes et de préférence constitué par :

a) une étape d'hydrotraitement de ladite charge en présence d'un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une fonction hydrogénante et un support oxyde, à une température

comprise entre 200 et 450°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 2000 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge,

- 5 b) une étape de séparation d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) en au moins une fraction gazeuse légère, au moins un effluent liquide hydrocarboné, et au moins un effluent liquide aqueux,
- c) une première étape d'hydroconversion d'au moins une partie de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape b) en présence d'au moins un catalyseur bifonctionnel
- 10 d'hydroconversion en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une phase hydrogénante contenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique, un support acide comprenant une silice-alumine ou une ou plusieurs zéolithes et éventuellement au moins un liant, ladite première étape d'hydroconversion étant effectuée à
- 15 une température comprise entre 250 et 500°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 1000 Nm³/m³ de charge,
- d) une étape de séparation d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape c) qui permet de séparer au moins fraction gazeuse, et au moins un effluent liquide hydrocarboné,
- 20 e) une étape de fractionnement de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d) en au moins une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta, une coupe kérosène ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, et une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C, ou une étape de stabilisation de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d) permettant la séparation d'au moins une fraction
- 25 gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta et une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C,
- f) une deuxième étape d'hydroconversion distincte de l'étape c) de tout ou partie de la coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C issue de l'étape e) dans le cas où l'étape e) est une étape de fractionnement ou de tout ou partie de la coupe lourde ayant
- 30 un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C issue de l'étape e) dans le cas où l'étape e) est une étape de stabilisation, ladite deuxième étape d'hydroconversion étant réalisée en lit fixe en présence d'un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion comprenant au moins un métal noble, ledit métal noble étant le platine et un support comprenant une silice-alumine ou d'un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion comprenant au moins un métal noble, ledit
- 35 métal noble étant le platine et un support comprenant une zéolithe choisie parmi les zéolithes

- de code structural MTW et l'IZM-2, seules ou en mélange, ladite étape d'hydroconversion étant effectuée à une température comprise entre 250 et 500°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit
- 5 compris entre 70 et 1000 Nm³/m³ de charge traitée dans ladite étape f), pour produire un effluent hydroconverti,
- g) une étape de séparation d'au moins une partie de l'effluent hydroconverti issu de l'étape f) qui permet de séparer au moins fraction gazeuse, et au moins un effluent liquide hydrocarboné,
- 10 h) une étape de fractionnement de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape g) en au moins une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta, une coupe kérosène ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, et une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C, ou une étape de stabilisation de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape g) permettant la séparation d'au moins une fraction
- 15 gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta et une coupe kérosène ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, lesdites étapes d) et g) et e) et h) pouvant être réalisée dans un même équipement ou dans des équipement distincts.

Un avantage de la présente invention est de fournir un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable pour produire une ou plusieurs coupes kérosène, utilisant un

20 catalyseur spécifique dans une deuxième étape d'hydroconversion de tout ou partie de la coupe lourde issue de la première étape d'hydroconversion, permettant, aux cibles de propriétés à froid visées, de maximiser le rendement global en ladite ou lesdites coupes kérosène d'intérêt produite dans ledit procédé.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir la flexibilité de coproduire une coupe

25 gazole en sortie de la première étape d'hydroconversion, ladite coupe gazole ayant un point d'ébullition initial entre 100 à 180°C dans le cas où l'étape e) est une stabilisation ou entre 250 et 300°C dans le cas où l'étape e) est un fractionnement, avec une coupe kérosène en sortie de la seconde étape d'hydroconversion dans le cas où l'étape e) est une stabilisation ou deux coupes kérosène, dont une en sortie de la première étape d'hydroconversion et une en sortie

30 de la seconde étape d'hydroconversion, dans le cas où l'étape e) est un fractionnement.

Un autre avantage de la présente invention est de permettre le traitement de charges de sources renouvelables plus lourdes au sein dudit procédé grâce à l'utilisation d'un catalyseur spécifique favorisant le craquage des paraffines longues en première étape d'hydroconversion suivi d'une seconde étape d'hydroconversion plus sélective en hydroisomérisation grâce à

35 l'utilisation d'un autre catalyseur spécifique.

Description détaillée de l'invention

Charges

La présente invention est particulièrement dédiée à la préparation de bases carburant gazoles
5 et/ou kérosènes correspondant aux nouvelles normes environnementales, à partir de charges
issues de sources renouvelables.

Les charges issues de sources renouvelables utilisées dans le procédé selon la présente
invention sont avantageusement choisies parmi les huiles végétales (par exemple palme,
colza, soja), les graisses animales, les huiles de cuisson usagées, les huiles d'origine
10 microbienne (par exemple issues des algues), les huiles de poisson, les huiles de pin, les
paraffines longues (cires) issues du procédé Fischer-Tropsch, brutes ou ayant subi un
traitement préalable, ou des mélanges de telles charges, contenant des triglycérides et/ou des
acides gras libres et/ou des esters. Les huiles végétales peuvent avantageusement être brutes
ou raffinées, totalement ou en partie, et issues des végétaux suivants : colza, tournesol, soja,
15 palme, palmiste, olive, noix de coco, jatropha, cette liste n'étant pas limitative. Les huiles
d'algues ou de poisson sont également pertinentes. Les graisses animales sont
avantageusement choisies parmi le lard ou les graisses composées de résidus de l'industrie
alimentaire ou issus des industries de la restauration.

Ces charges contiennent essentiellement des structures chimiques de type triglycérides que
20 l'homme du métier connaît également sous l'appellation tri ester d'acides gras ainsi que des
acides gras libres. Un tri ester d'acide gras est ainsi composé de trois chaînes d'acides gras.
Ces chaînes d'acide gras sous forme de tri ester ou sous forme d'acide gras libres, possèdent
un nombre d'insaturations par chaîne, également appelé nombre de doubles liaisons carbone
carbone par chaîne, généralement compris entre 0 et 3 mais qui peut être plus élevé
25 notamment pour les huiles issues d'algues qui présentent généralement un nombre
d'insaturations par chaîne de 5 à 6.

Les molécules présentes dans les charges issues de sources renouvelables utilisées dans la
présente invention présentent donc un nombre d'insaturations, exprimé par molécule de
triglycéride, avantageusement compris entre 0 et 18. Dans ces charges, le taux d'insaturation,
30 exprimé en nombre d'insaturations par chaîne grasse hydrocarbonée, est avantageusement
compris entre 0 et 6.

Les charges issues de sources renouvelables comportent généralement également différentes impuretés et notamment des hétéroatomes tels que l'azote. Les teneurs en azote dans les huiles végétales sont généralement comprises entre 1 et 1000 ppm poids environ, selon leur nature.

5 Procédé et catalyseurs

Etape a)

De manière avantageuse, la charge peut subir préalablement à l'étape a) du procédé selon l'invention une étape de pré-traitement ou pré-raffinage de façon à éliminer, par un traitement approprié, des contaminants tels que des métaux, comme les composés alcalins par exemple sur des résines échangeuses d'ions, les alcalino-terreux et le phosphore. Des traitements appropriés peuvent par exemple être des traitements thermiques et/ou chimiques bien connus de l'homme du métier.

Conformément à l'étape a) du procédé selon l'invention, la charge, éventuellement prétraitée, est mise au contact d'un catalyseur en lit fixe à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence entre 220 et 350°C, de manière préférée entre 220 et 320°C, et de manière encore plus préférée entre 220 et 310°C. La pression est comprise entre 1 et 10 MPa, de manière préférée entre 1 et 6 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 et 4 MPa. La vitesse spatiale horaire, soit le volume de charge par volume de catalyseur et par heure, est comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹. La charge est mise au contact du catalyseur en présence d'hydrogène. La quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge est telle que le ratio hydrogène/charge est compris entre 70 et 2000 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge et de manière préférée compris entre 150 et 1000 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge.

Dans l'étape a) du procédé selon l'invention, le catalyseur en lit fixe est avantageusement un catalyseur d'hydrotraitement comprenant une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB, pris seuls ou en mélange et un support choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ce support peut également avantageusement renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. Le support préféré est un support d'alumine et de manière très préférée d'alumine η , δ ou γ .

Ledit catalyseur est avantageusement un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII de préférence choisis parmi le nickel et le cobalt, pris seuls ou en mélange, de préférence en

association avec au moins un métal du groupe VIB de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène, pris seuls ou en mélange.

La teneur en oxydes de métaux des groupes VIII et de préférence en oxyde de nickel est avantageusement comprise entre 0,5% et 10% en poids d'oxyde de nickel (NiO) et de
5 préférence entre 1% et 5% en poids d'oxyde de nickel et la teneur en oxydes de métaux des groupes VIB et de préférence en trioxyde de molybdène est avantageusement comprise entre 1% et 30% en poids de trioxyde de molybdène (MoO₃), de préférence de 5% à 25% en poids, les pourcentages étant exprimés en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII dans le catalyseur utilisé dans
10 l'étape a) est avantageusement comprise entre 5% et 40% en poids et de manière préférée comprise entre 6% et 30% en poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

Ledit catalyseur utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention doit être avantageusement caractérisé par un fort pouvoir hydrogénant de façon à orienter le plus possible la sélectivité de la réaction vers une hydrogénation conservant le nombre d'atomes de carbone des chaînes
15 grasses c'est à dire la voie hydrodésoxygénation, ceci afin de maximiser le rendement en hydrocarbures entrant dans le domaine de distillation des kérosènes et/ou des gazoles. C'est pourquoi de manière préférée, on opère à une température relativement basse. Maximiser la fonction hydrogénante permet également de limiter les réactions de polymérisation et/ou de condensation conduisant à la formation de coke qui dégraderait la stabilité des performances
20 catalytiques. De façon préférée on utilise un catalyseur de type Ni ou NiMo.

Ledit catalyseur utilisé dans l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon l'invention peut également avantageusement contenir un élément dopant choisi parmi le phosphore et le bore, pris seuls ou en mélange. Ledit élément dopant peut être introduit dans la matrice ou de préférence être déposé sur le support. On peut également déposer du silicium sur le support,
25 seul ou avec le phosphore et/ou le bore et/ou le fluor.

La teneur en poids d'oxyde dudit élément dopant est avantageusement inférieure à 20% en poids et de manière préférée inférieure à 10% en poids et elle est avantageusement d'au moins 0,001% en poids.

Des catalyseurs préférés sont les catalyseurs décrits dans la demande de brevet FR 2 943
30 071 décrivant des catalyseurs ayant une forte sélectivité pour les réactions d'hydrodésoxygénation.

D'autres catalyseurs préférés sont les catalyseurs décrits dans la demande de brevet EP 2 210 663 décrivant des catalyseurs supportés ou massiques comprenant une phase active constituée d'un élément sulfuré du groupe VIB, l'élément du groupe VIB étant le molybdène.

5 Les métaux des catalyseurs utilisés dans l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon l'invention sont des métaux sulfurés ou des phases métalliques et de préférence des métaux sulfurés.

10 On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant dans l'étape a) du procédé selon l'invention, de manière simultanée ou de manière successive, un seul catalyseur ou plusieurs catalyseurs différents. Cette étape peut être effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs avec un ou plusieurs lits catalytiques et de préférence à courant descendant de liquide.

Ladite étape a) d'hydrotraitement permet l'hydrogénation, l'hydrodésoxygénation, l'hydrodézazotation et l'hydrodésulfuration de ladite charge.

Etape b)

15 Conformément à l'étape b) du procédé selon l'invention, une étape de séparation d'au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent issu de l'étape a) est mise en œuvre. Ladite étape b) permet de séparer au moins une fraction gazeuse dite légère riche en hydrogène, au moins un effluent liquide hydrocarboné constitué de n-paraffines, et au moins un effluent liquide aqueux.

20 Ladite fraction gazeuse légère comprend au moins l'hydrogène non converti par les réactions mises en œuvre dans l'étape a), au moins les gaz à un ou plusieurs atomes d'oxygène issus de la décomposition des composés oxygénés dans l'étape a) et au moins les composés C₄, c'est-à-dire les composés C₁ à C₄ présentant de préférence un point d'ébullition final inférieur à 20°C. Le but de cette étape est de séparer les gaz des liquides. Plus particulièrement, le but
25 est de récupérer au moins les gaz riches en hydrogène pouvant contenir également des composés tels que CO et CO₂, au moins un effluent hydrocarboné liquide constitué de n-paraffines et au moins un effluent liquide aqueux contenant l'eau produite par les réactions mises en œuvre dans l'étape a). Ledit effluent liquide hydrocarboné présente de préférence une teneur en soufre inférieure à 10 ppm poids, une teneur en azote inférieure à 2 ppm poids.

30 L'étape b) de séparation peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple la combinaison d'un ou plusieurs séparateurs

haute et/ou basse pression opérés à chaud ou à froid, et/ou de stripage haute pression et/ou basse pression.

L'étape b) permet également la séparation d'au moins un effluent liquide aqueux, de préférence de l'eau. L'élimination d'au moins une partie de l'eau et de préférence la totalité de l'eau peut être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'homme du métier. De préférence, l'élimination de l'eau est mise en œuvre par décantation en ballon séparateur ou par séchage ou par passage sur un dessicant ou par flash ou par une combinaison d'au moins deux de ces techniques. La teneur en oxygène atomique de l'effluent liquide hydrocarboné contenant les hydrocarbures paraffiniques issue de l'étape b) du procédé selon l'invention, exprimée en partie par million en poids (ppm) est de préférence inférieure à 10000 ppm, de manière préférée inférieure à 6000 ppm, de manière très préférée inférieure à 1000 ppm poids, de manière encore préférée inférieure à 500 ppm poids. La teneur en ppm poids en oxygène atomique dans ledit effluent liquide hydrocarboné est mesurée par la technique d'absorption infrarouge telle que par exemple la technique décrite dans la demande de brevet US2009/0018374A1.

Etape c)

Conformément à l'invention, le procédé comprend une première étape c) d'hydroconversion d'au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape b) du procédé en présence d'un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une phase hydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique seuls ou en mélange, un support acide comprenant une silice-alumine ou une ou plusieurs zéolithes et éventuellement au moins un liant, ladite première étape d'hydroconversion étant effectuée à une température comprise entre 250 et 500°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 1000 Nm³/m³ de charge, et de manière préférée entre 150 et 750 Nm³/m³ de charge.

Les conditions opératoires de la première étape c) d'hydroconversion sont ajustées pour favoriser les réactions d'hydroisomérisation ou d'hydrocraquage selon les besoins. De préférence, l'étape c) d'hydroconversion opère avantageusement à une température comprise entre 250 et 450°C, et de manière très préférée, entre 250 et 400°C, à une pression comprise entre 2 et 10 MPa et de manière très préférée, entre 3 et 9 MPa, à une vitesse volumique horaire avantageusement comprise entre 0,2 et 7 h⁻¹ et de manière très préférée, entre 0,5 et 5 h⁻¹ à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/charge est

avantageusement compris entre 100 et 1000 Nm³/ m³ de charge et de manière préférée entre 150 et 1000 Nm³/ m³ de charge.

5 Ladite première étape d'hydroconversion peut avantageusement comprendre un ou plusieurs lits catalytiques pouvant comprendre un ou des catalyseurs différents dans chacun des lits.

Conformément à l'invention, le catalyseur utilisé dans l'étape c) est un catalyseur bifonctionnel comprenant une phase hydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique seuls ou en mélange, un support
10 acide comprenant une silice-alumine ou une ou plusieurs zéolithes et éventuellement au moins un liant.

La fonction hydro/déshydrogénante

Les métaux du groupe VIII sont avantageusement choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, le
15 platine, et le palladium, pris seuls ou en mélange, et de manière préférée parmi le nickel, le cobalt, le platine, et le palladium.

Les métaux du groupe VIB sont choisis parmi le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange.

Dans le cas où les métaux du groupe VIII sont choisis parmi les métaux non nobles, les
20 associations suivantes de métaux sont préférées : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, et de manière très préférée : nickel-molybdène, nickel-tungstène. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux telles que par exemple nickel-cobalt-molybdène.

La teneur du catalyseur en métal du groupe VIII non noble est avantageusement comprise
25 entre 0,5% et 8% en poids d'oxyde par rapport au poids total dudit catalyseur, de manière préférée entre 0,5% et 6% en poids d'oxyde et de manière très préférée entre 1% et 4% en poids d'oxyde.

La teneur du catalyseur en métal du groupe VIB est avantageusement comprise entre 1% et
30 30% en poids d'oxyde par rapport au poids total dudit catalyseur, de manière préférée entre 2% et 25% en poids d'oxyde, de manière très préférée entre 5% et 20% en poids d'oxyde, et de manière encore plus préférée entre 5% et 16% en poids d'oxyde.

Le catalyseur utilisé dans l'étape c) peut également avantageusement comprendre en outre
au moins un métal additionnel choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes IIIA,
35 IVA et VIB de la classification périodique des éléments et de préférence choisi parmi le

gallium, l'indium, l'étain et le rhénium. Ledit métal additionnel est de préférence choisi parmi l'indium, l'étain et le rhénium.

De préférence, la teneur en l'au moins un métal additionnel dans le catalyseur utilisé dans l'étape c) est comprise entre 0,01% et 2% poids, de manière préférée entre 0,05% et 1% poids, par rapport au poids total dudit catalyseur.

Selon un mode de réalisation, la teneur en soufre dans le catalyseur d'hydroconversion est telle que le rapport du nombre de moles de soufre sur le nombre de moles de l'au moins un métal du groupe VIII noble soit compris entre 0,3 et 3. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la présence de soufre dans le catalyseur provient d'une étape de sulfuration optionnelle du catalyseur d'hydroconversion. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la présence de soufre dans le catalyseur provient d'impuretés potentiellement présentes, telles que par exemple dans le liant alumine. Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur ne contient pas de soufre.

Dans le cas où les métaux du groupe VIII sont choisis parmi les métaux nobles, la teneur en métal noble du groupe VIII, et de préférence la teneur en platine, dans le catalyseur utilisé dans l'étape c) est comprise entre 0,01% et 4% poids, de manière préférée entre 0,05% et 2% poids, par rapport au poids total dudit catalyseur.

Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIII et de préférence le nickel et au moins un métal du groupe VIB et de préférence le tungstène, de préférence actifs sous leur forme sulfurée.

Dans un autre mode de réalisation, le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIII et de préférence un métal noble du groupe VIII choisi parmi le platine et le palladium. De manière préférée, le métal du groupe VIII du catalyseur utilisé dans l'étape c) est le platine de préférence actif sous sa forme réduite.

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

La fonction acide.

Conformément à l'invention, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend au moins un support acide comprenant une silice alumine ou une ou plusieurs zéolithes.

Dans le cas où le support acide est constitué d'une ou plusieurs zéolithes, lesdites zéolithes sont choisies parmi les zéolithes de type structural FAU, *BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY, prises seules ou en mélange et de préférence choisie parmi les zéolithes de type structural FAU et *BEA, prises seules ou en mélange. Dans un mode de réalisation préférée, la zéolithe
5 est choisie parmi la zéolithe Y et la zéolithe bêta prises seules ou en mélange et de préférence la zéolithe est la zéolithe Y et de manière très préférée la zéolithe désaluminée USY.

De préférence, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une teneur en zéolithe comprise entre 1% et 90% en poids, de manière préférée entre 3% et 80% en poids, et plus
10 préférentiellement entre 4% et 60% en poids, de préférence entre 4 et 30% en poids et de manière encore préférée entre 4 et 20% en poids par rapport au poids total dudit catalyseur.

De préférence, le support acide du catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend et est de préférence constitué de silice-alumine.

15

Le liant

Éventuellement, ledit support du catalyseur utilisé dans l'étape c) peut également comprendre un liant. De préférence ledit support comprend un liant lorsque ledit support comprend une zéolithe. Ledit liant est avantageusement choisi parmi la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), les
20 argiles, l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de bore (B_2O_3) et la zircone (ZrO_2) pris seuls ou en mélange. De préférence, ledit liant est choisi parmi la silice et l'alumine et de manière encore plus préférée, ledit liant est l'alumine sous toutes ses formes connues de l'homme du métier, telle que par exemple l'alumine gamma.

25 Un catalyseur d'hydroconversion préféré utilisé dans première étape c) d'hydroconversion comporte du nickel et du tungstène, et une silice-alumine en tant que support acide, sans aucun autre liant. Dans ce cas, ledit catalyseur est sous forme sulfurée.

Un catalyseur préféré comprend une silice-alumine et au moins du tungstène et/ou du molybdène et au moins du nickel et/ou du cobalt, ledit catalyseur étant sulfuré. La teneur en
30 tungstène et/ou molybdène est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 5% et 50% en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 10% et 40% en poids et de manière très préférée entre 15% et 35% en poids et la teneur en nickel et/ou cobalt dudit catalyseur est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5% et 10% en poids
35 par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 1% et 8% en poids et de manière très préférée entre 1,5 et 6% en poids. La teneur en éléments est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

Un catalyseur préféré utilisé dans première étape c) d'hydroconversion, comprend une silice-alumine particulière, ladite silice-alumine présentant :

- de l'alumine et de la silice avec une teneur massique en silice (SiO_2) supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids, de préférence comprise entre 10 et 80% poids, de manière préférée une teneur en silice supérieure à 20% poids et inférieure à 80% poids et de manière encore plus préférée supérieure à 25% poids et inférieure à 75% poids, la teneur en silice est avantageusement comprise entre 10 et 50% poids
 - une surface spécifique BET de 100 à 500 m^2/g , de préférence comprise entre 200 m^2/g et 450 m^2/g et de manière très préférée entre 200 m^2/g et 300 m^2/g ,
 - un diamètre moyen des mésopores mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 3 et 12 nm, de préférence compris entre 3 nm et 11 nm et de manière très préférée entre 4 nm et 10,5 nm,
 - un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,4 et 1,2 ml/g , de préférence entre 0,4 et 1,0 ml/g et de manière très préférée entre 0,4 et 0,8 ml/g ,
 - un volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 50 nm, inférieur à 0,002 ml/g . Le diamètre moyen des mésopores est défini comme étant le diamètre correspondant à l'annulation de la courbe dérivée du volume d'intrusion du mercure obtenue à partir de la courbe de porosité au mercure pour des diamètres de pores compris entre 2 et 50 m.
- De préférence, le coefficient de répartition des métaux dudit catalyseur préféré est supérieur à 0,1, de préférence supérieur à 0,2 et de manière très préférée supérieur à 0,4. Le coefficient de répartition représente la distribution du métal à l'intérieur du grain de catalyseur. Le coefficient de répartition des métaux peut être mesuré par microsonde de Castaing.

- Un autre catalyseur d'hydroconversion préféré utilisé dans première étape c) d'hydroconversion comporte au moins un métal noble, ledit métal noble étant le platine, et une silice-alumine en tant que support acide, sans aucun autre liant. Dans ce cas, ledit catalyseur est sous forme réduite.

- Dans ce cas, la teneur en silice de la silice-alumine, exprimée en pourcentage poids, est avantageusement comprise entre 1% et 95%, avantageusement entre 5% et 95% et de manière préférée entre 10% et 80% et de manière très préférée entre 20% et 70% et de manière encore plus préférée entre 22% et 45%. Cette teneur en silice est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

- Un catalyseur d'hydroconversion préféré utilisé dans première étape c) d'hydroconversion, comprend une silice-alumine particulière. De préférence, ledit catalyseur comprend, 0,05% à 10% en poids, de préférence entre 0,1% et 5% en poids d'au moins un métal noble du groupe

- VIII, de préférence choisi parmi le platine et le palladium (de manière préférée le platine) déposé sur la silice-alumine, sans aucun autre liant, contenant une quantité de silice (SiO_2) comprise entre 1% et 95%, exprimée en pourcentage poids, de préférence entre 5% et 95%, de manière préférée entre 10% et 80% et de manière très préférée entre 20% et 70% et de manière encore plus préférée entre 22% et 45%, ledit catalyseur présentant :
- une surface spécifique BET de 100 à 500 m^2/g , de préférence comprise entre 200 et 450 m^2/g et de manière très préférée entre 200 et 300 m^2/g ,
 - un diamètre moyen des mésopores mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 4 et 12 nm, de préférence compris entre 4 et 11 nm et de manière très préférée entre 5 et 11 nm,
 - un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,2 et 1,2 ml/g , de préférence entre 0,3 et 1,0 ml/g et de manière très préférée entre 0,3 et 0,9 ml/g ,
 - un volume des macropores mesuré par porosimétrie au mercure, dont le diamètre est supérieur à 50 nm, inférieur à 0,02 ml/g .
- une teneur en composés alcalins ou alcalino-terreux inférieure à 300 ppm poids et de préférence inférieure à 200 ppm poids.

Le diamètre moyen des mésopores est défini comme étant le diamètre correspondant à l'annulation de la courbe dérivée du volume d'intrusion du mercure obtenue par porosimétrie au mercure pour des diamètres de pores compris entre 3,7 et 50 nm.

De préférence, la dispersion du métal noble dudit catalyseur préféré est avantageusement comprise entre 5% et 100%, de manière préférée entre 5% et 90% et de manière très préférée entre 10% et 90%. La dispersion, représentant la fraction de métal accessible au réactif par rapport à la quantité totale de métal du catalyseur, est avantageusement mesurée, par exemple, par titrage H_2/O_2 ou par microscopie électronique à transmission.

De préférence, le coefficient de répartition du métal noble dudit catalyseur préféré est supérieur à 0,1, de préférence supérieur à 0,2 et de manière très préférée supérieur à 0,4. La répartition du métal noble représente la distribution du métal à l'intérieur du grain de catalyseur, le métal pouvant être bien ou mal dispersé. Ainsi, il est possible d'obtenir le platine mal réparti (par exemple détecté dans une couronne dont l'épaisseur est nettement inférieure au rayon du grain), mais bien dispersé c'est-à-dire que tous les atomes de platine, situés en couronne, seront accessibles aux réactifs. Le coefficient de répartition du métal noble peut être mesuré par microsonde de Castaing.

De préférence, le catalyseur utilisé dans la première étape c) est mis en forme sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur utilisé dans l'étape c) est mis en forme sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de
5 roues. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent avantageusement être utilisées.

Avantageusement, le catalyseur de la première étape d'hydroconversion pourra être de nature bifonctionnel avec une phase hydrogénante/deshydrogénante de type nickel-tungstène oxyde
10 ou platine réduit sur un support acide silice-alumine. Ce choix spécifique permet avantageusement de co-processing des charges atypiques en mélange avec les charges renouvelables, par exemple les cires issues du procédé Fischer-Tropsch connues pour être riches en paraffines lourdes, et d'en maximiser la conversion par hydrocraquage vers l'intervalle de distillation des distillats moyens. L'envoi des n-paraffines converties obtenues
15 vers une deuxième étape d'hydroconversion opérant avec un catalyseur spécifique de type Pt sur support cristallin favorisant l'hydroisomérisation, permet de surcroît de maximiser la conversion vers la coupe kérosène.

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape d) de séparation d'au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent issu de l'étape c).

20 **Etape d)**

Ladite étape d) permet de séparer au moins une fraction gazeuse dite légère et au moins un effluent liquide hydrocarboné. De manière optionnelle, l'étape d) permet également de séparer au moins une partie de l'eau résiduelle et de manière préférée toute l'eau résiduelle.

Ladite fraction gazeuse dite légère comprend au moins l'hydrogène non converti par les
25 réactions décrites en étape c) et au moins une partie des produits de craquage en C_4 , c'est-à-dire des composés C_1 à C_4 présentant de préférence un point d'ébullition final inférieur à 20°C . Le but de cette étape est de séparer les gaz des liquides. Plus particulièrement, le but est de récupérer au moins les gaz riches en hydrogène, au moins un effluent hydrocarboné liquide riche en paraffines branchées et éventuellement un effluent liquide aqueux contenant
30 une faible quantité d'eau résiduelle (eau résiduelle générée soit par l'hydrodésoxygénation des composés oxygénés résiduels présents dans la charge de l'étape c) soit par un léger entraînement d'eau depuis l'étape b) vers l'étape c)).

L'étape d) de séparation décrite peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple la combinaison d'un ou plusieurs ballons

séparateurs haute et/ou basse pression opérés à chaud ou à froid, et/ou de stripage haute pression et/ou basse pression.

Etape e)

Conformément au procédé selon l'invention, l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d) subit une étape e) de fractionnement en au moins une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta, une coupe kérosène ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, et de préférence entre 110 et 130°C et une coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C et de préférence entre 270 et 300°C ou une étape e) de stabilisation permettant la séparation d'au moins une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta et une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, et de préférence entre 110 et 130°C.

L'étape e) de fractionnement peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier et de préférence peut être mise en œuvre dans une colonne de distillation ou dans une étape de strippage à la vapeur suivie d'une colonne de distillation.

Ladite coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C séparée dans ladite étape e) est avantageusement obtenue en fond de la colonne de distillation.

Plus particulièrement, le point de coupe entre la coupe kérosène et naphta est ajustable dans la gamme comprise entre 100 et 180°C, et de manière préférée autour de 120°C. Plus particulièrement, le point de coupe entre la coupe kérosène et la coupe lourde est ajustable dans la gamme comprise entre 250 et 300°C si l'on cherche à cibler la production de kérosène, et de manière préférée autour de 280°C.

La coupe naphta contient ainsi les composés qui ont un point d'ébullition inférieur à 120°C, la coupe kérosène contient les composés qui ont un point d'ébullition compris entre 120 et 280°C.

La valorisation de la coupe bio-naphta n'est pas l'objet de la présente invention, mais cette coupe peut avantageusement être envoyée dans une unité de vapocraquage ou de reformage ou encore valorisée comme base essence en mélange avec d'autres bases essences.

Dans le cas où l'étape e) est une étape de stabilisation, ladite étape e) permet la séparation de trois coupes hydrocarbonées : une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta et une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, et de préférence entre 110 et 130°C.

L'étape e) de stabilisation peut être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple une étape de stripage gaz avantageusement à la vapeur et/ou une séparation au sein de ballons de séparation et/ou une combinaison de ces options.

De préférence, ladite étape de stabilisation est une étape de stripage d'au moins une partie et
5 de préférence la totalité de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d).

De manière optionnelle, la coupe lourde obtenue à l'issue de l'étape e) est envoyée en totalité ou en partie seulement vers la seconde étape f) d'hydroconversion. Dans le cas où une partie de la coupe lourde issue de l'étape e) n'est pas dirigée vers l'étape f), ledit procédé permet avantageusement de co-produire une coupe bio-gazole aux propriétés carburant requises et
10 offre ainsi la flexibilité à l'opérateur dudit procédé de produire diverses bases bio-carburants d'une part (bio-gazole routier et bio-kérosène), et d'ajuster leurs rendements respectifs d'autre part en adaptant la proportion de la coupe lourde dirigée vers la seconde étape f) d'hydroconversion.

Etape f)

15 Conformément à l'invention, ledit procédé comprend une deuxième étape f) d'hydroconversion, distincte de l'étape c), de tout ou partie et de préférence la totalité de la coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C issue de l'étape e) dans le cas où ladite étape e) est une étape de fractionnement ou de tout ou partie et de préférence la totalité de la coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 100°C
20 et 180°C issue de l'étape e) dans le cas où l'étape e) est une étape de stabilisation.

De manière optionnelle selon l'invention, une seconde charge externe paraffinique peut avantageusement être envoyée dans ladite deuxième étape f) d'hydroconversion. Ladite seconde charge paraffinique externe audit procédé selon l'invention est avantageusement envoyée dans ladite étape f) en mélange avec ladite coupe lourde. Par exemple, cette seconde
25 charge peut provenir d'une étape d'hydrodésoxygénation d'une charge renouvelable distincte de l'étape a) décrite dans ledit procédé. L'origine décrit ici n'est pas limitative et d'autres origines de charges externes sont envisageables.

Selon l'invention ladite étape f) d'hydroconversion est réalisée en présence d'un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion en lit fixe comprenant au moins un métal noble, ledit métal
30 noble étant le platine et un support comprenant une silice-alumine ou d'un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion en lit fixe comprenant au moins un métal noble, ledit métal noble étant le platine et un support comprenant une zéolithe choisie parmi les zéolithes de code structural MTW et l'IZM-2, seules ou en mélange, ladite étape d'hydroconversion étant

effectuée à une température comprise entre 250 et 500°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 1000 Nm³/m³ de charge totale traitée dans ladite étape f) pour produire un effluent hydroconverti.

Les conditions opératoires de la deuxième étape f) d'hydroconversion sont ajustées pour favoriser les réactions d'hydroisomérisation ou d'hydrocraquage selon les besoins. De préférence, la deuxième étape f) d'hydroconversion opère avantageusement à une température comprise entre 250 et 450°C, et de manière très préférée, entre 250 et 400°C, à une pression comprise entre 2 et 10 MPa et de manière très préférée, entre 3 et 9 MPa, à une vitesse volumique horaire avantageusement comprise entre 0,2 et 7 h⁻¹ et de manière très préférée, entre 0,5 et 5 h⁻¹, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/charge est avantageusement compris entre 100 et 1000 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge et de manière préférée entre 150 et 1000 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge totale traitée dans ladite étape f).

Conformément à l'invention, le catalyseur bifonctionnel utilisé dans ladite deuxième étape f) d'hydroconversion comprend au moins un métal noble, ledit métal noble étant le platine et un support comprenant une silice-alumine ou ledit catalyseur comprend au moins un métal noble, ledit métal noble étant le platine et un support comprenant une zéolithe choisie parmi les zéolithes de code structural MTW et l'IZM-2, seules ou en mélange,

De préférence, la teneur en métal noble du groupe VIII, et de préférence la teneur en platine, dans le catalyseur utilisé dans l'étape f) est comprise entre 0.01% et 4% poids, de manière préférée entre 0,05% et 2% poids, par rapport au poids total dudit catalyseur.

Dans le cas où le catalyseur bifonctionnel comprend support comprenant une silice-alumine, la teneur en silice de la silice-alumine, exprimée en pourcentage poids, est avantageusement comprise entre 1% et 95%, avantageusement entre 5% et 95% et de manière préférée entre 10% et 80% et de manière très préférée entre 20% et 70% et de manière encore plus préférée entre 22% et 45%. Cette teneur en silice est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

Un catalyseur d'hydroconversion préféré utilisé dans l'étape f) du procédé selon l'invention, comprend une silice-alumine particulière. De préférence, ledit catalyseur comprend 0,05% à 10% en poids, de préférence entre 0,1% et 5% en poids d'au moins un métal noble du groupe VIII, de préférence choisi parmi le platine et le palladium (de manière préférée le platine) déposé sur un support silice-alumine, sans aucun autre liant, contenant une quantité de silice

(SiO₂) comprise entre 1% et 95%, exprimée en pourcentage poids, de préférence entre 5 et 95%, de manière préférée entre 10% et 80% et de manière très préférée entre 20% et 70% et de manière encore plus préférée entre 22% et 45%, ledit catalyseur présentant :

- une surface spécifique BET de 100 à 500 m²/g, de préférence comprise entre 200 et 450 m²/g et de manière très préférée entre 200 et 300 m²/g,
 - un diamètre moyen des mésopores mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 4 et 12 nm, de préférence compris entre 4 et 11 nm et de manière très préférée entre 5 et 11 nm,
 - un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,2 et 1,2 ml/g, de préférence entre 0,3 et 1,0 ml/g et de manière très préférée entre 0,3 et 0,9 ml/g,
 - un volume des macropores mesuré par porosimétrie au mercure, dont le diamètre est supérieur à 50 nm, inférieur à 0,02 ml/g.
 - une teneur en composés alcalins ou alcalino-terreux inférieure à 300 ppm poids et de préférence inférieure à 200 ppm poids.
- Le diamètre moyen des mésopores est défini comme étant le diamètre correspondant à l'annulation de la courbe dérivée du volume d'intrusion du mercure obtenue par porosimétrie au mercure pour des diamètres de pores compris entre 3,7 et 50 nm.

De préférence, la dispersion du métal dudit catalyseur préféré est avantageusement comprise entre 5% et 100%, de manière préférée entre 5% et 90% et de manière très préférée entre 10% et 90%. La dispersion, représentant la fraction de métal accessible au réactif par rapport à la quantité totale de métal du catalyseur, est avantageusement mesurée, par exemple, par titrage H₂/O₂ ou par microscopie électronique à transmission.

De préférence, le coefficient de répartition du métal noble dudit catalyseur préféré est supérieur à 0,1, de préférence supérieur à 0,2 et de manière très préférée supérieur à 0,4. La répartition du métal noble représente la distribution du métal à l'intérieur du grain de catalyseur, le métal pouvant être bien ou mal dispersé. Ainsi, il est possible d'obtenir le platine mal réparti (par exemple détecté dans une couronne dont l'épaisseur est nettement inférieure au rayon du grain), mais bien dispersé c'est-à-dire que tous les atomes de platine, situés en couronne, seront accessibles aux réactifs. Le coefficient de répartition du métal noble peut être mesuré par microsonde de Castaing.

Un autre catalyseur de la deuxième étape f) d'hydroconversion préféré comprend et est de préférence constitué par du platine, et un support comprenant et de préférence constitué par une zéolithe de code structural MTW, de préférence la ZSM-12, et un liant alumine.

5 Un autre catalyseur de la deuxième étape f) d'hydroconversion préféré comprend et est de préférence constitué par du platine, et un support comprenant et de préférence constitué par une zéolithe IZM-2 et un liant alumine.

Les zéolithes sont, de préférence, essentiellement sous forme acide, c'est-à-dire que le rapport atomique entre le cation de compensation monovalent (par exemple le sodium) et l'aluminium inséré dans le réseau cristallin du solide est avantageusement inférieur à 0,1, de préférence 10 inférieur à 0,05 et de manière très préférée inférieur à 0,01. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les zéolithes entrant dans la composition dudit catalyseur d'hydroconversion sont avantageusement calcinées. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lesdites zéolithes sont échangées par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium des zéolithes qui, une fois calcinée, conduit à la 15 forme acide desdites zéolithes.

Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur utilisé dans l'étape f) comprend plus particulièrement, et de préférence est constitué de :

- de 1% à 90% poids, de préférence de 3% à 80% poids et de manière encore plus préférée de 4% à 60% poids de zéolithe ;
- 20 - de 0,01% à 4% poids, de préférence de 0,05% à 2% poids d'au moins un métal du groupe VIIIB, de préférence le platine ;
- éventuellement de 0,01% à 2% poids, de préférence de 0,05% à 1% poids d'au moins un métal additionnel choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes IIIA, IVA et VIIB ;
- éventuellement une teneur en soufre, de préférence telle que le rapport du nombre de moles de soufre sur le nombre de moles de(s) métal(ux) du groupe VIIIB soit compris entre 0,3 et 3 ; 25 et
- éventuellement au moins un liant, de préférence l'alumine, assurant le complément à 100% dans le catalyseur, par rapport au poids total du catalyseur de l'étape e).

30 Les catalyseurs utilisés dans les première et deuxième étape c) et f) peuvent avantageusement être identiques ou différents et de préférence différents.

Dans un mode de réalisation préféré, la mise en œuvre dudit catalyseur spécifique dans la deuxième étape f) d'hydroconversion de tout ou partie de la coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C issue de l'étape e) dans le cas où l'étape e) est une étape de fractionnement ou de tout ou partie de de la coupe lourde ayant un point 35 d'ébullition initial compris entre 100 et 140°C issue de l'étape,e) dans le cas où l'étape e) est

une étape de stabilisation, en mélange éventuel avec une seconde charge externe paraffiniques, permet, aux cibles de propriétés à froid visées, de maximiser le rendement en ladite coupe kérosène d'intérêt produite dans ledit procédé.

Etape g)

- 5 Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape g) de séparation d'au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent issu de l'étape f).

Ladite étape g) permet de séparer au moins une fraction gazeuse dite légère et au moins un effluent liquide hydrocarboné. De manière optionnelle, l'étape g) permet également de séparer au moins une partie de l'eau résiduelle et de manière préférée toute l'eau résiduelle.

- 10 Ladite fraction gazeuse dite légère comprend au moins l'hydrogène non converti par les réactions décrites en étape f) et au moins une partie des produits de craquage en C_4 , c'est-à-dire des composés C_1 à C_4 présentant de préférence un point d'ébullition final inférieur à 20°C. Le but de cette étape est de séparer les gaz des liquides. Plus particulièrement, le but est de récupérer au moins les gaz riches en hydrogène, au moins un effluent hydrocarboné liquide
- 15 riche en paraffines branchées et éventuellement un effluent liquide aqueux contenant une faible quantité d'eau résiduelle (eau résiduelle générée soit par l'hydrodésoxygénation des composés oxygénés résiduels présents dans la charge de l'étape f) soit par un léger entraînement d'eau depuis l'étape e) vers l'étape f)).

- L'étape g) de séparation décrite peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode
- 20 connue de l'homme du métier telle que par exemple la combinaison d'un ou plusieurs ballons séparateurs haute et/ou basse pression opérés à chaud ou à froid, et/ou de stripage haute pression et/ou basse pression.

Etape h)

- Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape h) de fractionnement de l'effluent
- 25 liquide hydrocarboné issu de l'étape g) en au moins une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta, une coupe kérosène ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, et une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C, ou une étape de stabilisation de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape g) permettant la séparation d'au moins une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta et
- 30 une coupe kérosène ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, lesdites étapes d) et g) et e) et h) pouvant être réalisée dans un même équipement ou dans des équipements distincts.

Dans le cas où l'étape h) est une étape de stabilisation, l'étape h) de stabilisation peut être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple une étape de stripage avantageusement à la vapeur et/ou une séparation au sein de ballons de séparation et/ou une combinaison de ces options.

- 5 De préférence, ladite étape de stabilisation est une étape de stripage d'au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape g).

Selon l'invention, ladite étape de stripage permet la séparation d'une fraction gazeuse légère, d'une coupe hydrocarbonée naphta et d'une coupe kérosène.

- 10 Plus particulièrement, le point de coupe entre les coupes kérosène et naphta est ajustable dans la gamme 100 à 180°C, de manière préférée autour de 120°C. La coupe naphta contient ainsi les composés qui ont un point d'ébullition inférieur à 120°C et la coupe kérosène contient les composés qui ont un point d'ébullition supérieur à 120°C. En présence du catalyseur spécifique conforme à l'invention, les conditions opératoires de la seconde étape f) d'hydroconversion pourront avantageusement être ajustées pour produire sélectivement une
15 coupe bio-kérosène.

- Dans une variante, l'étape h) est une étape de fractionnement de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape g) en au moins une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta, une coupe kérosène ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, et de préférence entre 110 et 130°C et une coupe lourde ayant un point initial
20 d'ébullition compris entre 250 et 300°C et de préférence entre 270 et 300°C.

L'étape h) de fractionnement peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier et de préférence peut être mise en œuvre dans une colonne de distillation ou dans une étape de strippage à la vapeur suivie d'une colonne de distillation.

- 25 Ladite coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C séparée dans ladite étape h) est avantageusement obtenue en fond de la colonne de distillation.

- Plus particulièrement, le point de coupe entre la coupe kérosène et naphtha est ajustable dans la gamme comprise entre 100 et 180°C, et de manière préférée autour de 120°C. Plus particulièrement, le point de coupe entre la coupe kérosène et la coupe lourde est ajustable dans la gamme comprise entre 250 et 300°C, et de manière préférée autour de 280°C, si l'on
30 cherche à cibler la production de kérosène.

La valorisation de la coupe bio-naphta issue de l'étape h) n'est pas l'objet de la présente invention, mais cette coupe peut avantageusement être envoyée dans une unité de

vapocraquage ou de reformage ou encore valorisée comme base essence en mélange avec d'autres bases essences.

Conformément à l'invention, lesdites étapes d) et g) et e) et h) peuvent être réalisées dans un même équipement ou dans des équipements distincts. Ainsi, lesdites étapes d) et g) peuvent
5 être réalisées dans un même équipement ou dans des équipements distincts et lesdites étapes e) et h) peuvent être réalisées dans un même équipement ou dans des équipements distincts.

Dans un mode de réalisation, ladite deuxième étape f) d'hydroconversion ainsi que les étapes g) et h) peuvent être réalisées sur le même site que les étapes précédentes a) à e) du procédé selon l'invention ou sur un site différent, c'est-à-dire ex-situ ou délocalisées dans une unité
10 d'hydroconversion dédiée n'appartenant pas au procédé selon l'invention.

Le procédé selon l'invention ne comprend avantageusement pas d'étape d'hydrocraquage en aval de l'étape c) d'hydroconversion d'une partie ou de la totalité de l'effluent issu de l'étape c).

15 Description des figures

[Fig 1] La figure 1 représente les différentes étapes du procédé de production de kérosène renouvelable comprenant une étape d'hydrodésoxygénation et deux étapes d'hydroconversion et utilisant un catalyseur spécifique pour la seconde étape f) d'hydroconversion.

20 La charge issue de sources renouvelables est envoyée via la conduite 1 en mélange avec de l'hydrogène d'appoint et/ou recyclé (2) dans une unité a) d'hydrotraitement. L'effluent hydrotraité issu de l'unité a) d'hydrotraitement est soutiré via la conduite 3 et est envoyé dans l'unité b) de séparation tri-phasique qui permet de séparer au moins un effluent gazeux riche en hydrogène (4), et au moins un effluent liquide hydrocarboné (5). L'unité b) permet
25 également d'éliminer au moins une partie de l'eau produite par les réactions d'hydrodésoxygénation et de préférence la totalité de cette eau (6).

L'effluent liquide hydrocarboné (5) est envoyé dans une première unité c) d'hydroconversion, en présence d'un flux d'hydrogène d'appoint et/ou recycle (7) pour produire un second effluent (8) qui est envoyé dans une unité d) de séparation tri-phasique permettant de séparer un
30 effluent gazeux riche en hydrogène (9) pouvant contenir également des légers tels que la coupe C₁ – C₄, et au moins un effluent liquide hydrocarboné (10). Ladite unité d) permet

également l'élimination d'au moins une partie de l'eau et de préférence la totalité de l'eau résiduelle (11).

5 L'effluent liquide hydrocarboné (10) issu de l'unité d) est envoyé dans une unité e) de stabilisation par stripage permettant la séparation d'une fraction gazeuse légère (12), d'une coupe hydrocarbonée naphta (13), et d'une coupe gazole (15) ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C. De manière optionnelle, l'unité e) est une unité de fractionnement permettant la production d'une première coupe bio-kérosène (14) et d'une coupe gazole ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C (15) par distillation de l'effluent hydrocarboné (10) issu de unité d).

10 La coupe gazole (15) est ensuite dirigée vers une seconde unité f) d'hydroconversion, en présence d'un flux d'hydrogène d'appoint et/ou recycle (18) pour produire un troisième effluent (19).

De manière optionnelle, une partie de la coupe gazole est dirigée vers une unité de stockage de produit fini (16) permettant la co-production d'une base carburant routier bio-gazole.

15 De manière optionnelle, un second flux externe riche en n-paraffines (17) peut être mélangé avec la coupe gazole (15) issue de l'unité e) en vue d'être co-traité avec la coupe gazole (15) dans la seconde unité f) d'hydroconversion.

20 Le troisième effluent (19) est envoyé dans une unité g) de séparation tri-phasique permettant de séparer un effluent gazeux riche en hydrogène (20) pouvant contenir également des légers tels que la coupe C₁ – C₄, et au moins un effluent liquide hydrocarboné (21). Ladite unité g) permet également l'élimination d'au moins une partie de l'eau et de préférence la totalité de l'eau résiduelle (22).

25 L'effluent liquide hydrocarboné (21) issu de l'unité g) est envoyé dans une unité h) de stabilisation par stripage permettant la séparation d'une fraction gazeuse légère (23), d'une coupe hydrocarbonée naphta (24), et d'une coupe bio-kérosène (25) ayant un point initial d'ébullition compris entre 100 et 180°C.

30 De manière optionnelle, l'unité h) est un fractionnement de l'effluent liquide hydrocarboné (21) issu de l'unité g) en une fraction gazeuse légère (23), une coupe hydrocarbonée naphta (24), une coupe bio-kérosène (25) ayant un point initial d'ébullition compris entre 100 et 180°C et une coupe hydrocarbonée bio-gazole ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C.

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

EXEMPLES**Exemple 1 : préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement (C1).**

Le catalyseur est un catalyseur industriel à base de nickel, molybdène et phosphore sur alumine avec des teneurs en oxyde de molybdène MoO_3 de 22% poids, en oxyde de nickel
5 NiO de 4% poids et en oxyde de phosphore P_2O_5 de 5% poids par rapport au poids total du catalyseur fini.

Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur d'hydroconversion conforme à l'invention (C2).

La poudre de silice-alumine est préparée selon le protocole de synthèse décrit dans le brevet
EP1 415 712A. Les quantités d'acide orthosilicique et d'hydrate d'aluminium sont choisies de
10 manière à avoir une composition de 70% en poids d'alumine Al_2O_3 et 30% en poids de silice SiO_2 dans le solide final.

Ce mélange est rapidement homogénéisé dans un broyeur colloïdal commercial en présence
d'acide nitrique de façon que la teneur en acide nitrique de la suspension en sortie de broyeur
soit de 8% rapportée au solide mixte silice-alumine. Puis la suspension est séchée
15 classiquement dans un atomiseur de manière conventionnelle de 300°C à 60°C. La poudre
ainsi préparée est mise en forme dans un bras en Z en présence de 8% d'acide nitrique par
rapport au produit anhydre. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte au travers d'une
filère munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés en étuve
à 140°C puis calciné sous débit d'air sec à 550°C puis calcinés à 850°C en présence de vapeur
20 d'eau.

Les caractéristiques du support ainsi préparé sont les suivantes :

- un diamètre moyen des mésopores mesuré par porosimétrie au mercure de 7,7 nm,
- un volume poreux total de 0,49 ml/g,
- un volume mésoporeux de 0,47 ml/g,
- 25 - un volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 50 nm inférieur à 0,01 ml/g,
- une surface BET de 240 m²/g,

Les extrudés de silice-alumine sont ensuite soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse de métatungstate d'ammonium et de nitrate de nickel laissés à maturer en

maturateur à eau durant 24 heures à température ambiante puis calcinés durant deux heures sous air sec en lit traversé à 450°C (rampe de montée en température de 5°C/min). La teneur pondérale en oxyde de tungstène WO₃ du catalyseur fini après calcination est de 27%, la teneur en oxyde de nickel NiO est de 3,5%. Le coefficient de répartition des métaux mesuré
5 par microsonde de Castaing est égal à 0,93.

Exemple 3 : Préparation d'un catalyseur d'hydroconversion conforme à l'invention (C3).

Synthèse de la zéolithe IZM-2.

La zéolithe IZM-2 a été synthétisée conformément à l'enseignement du brevet FR 2 918 050 B. Une suspension colloïdale de silice connue sous le terme commercial Ludox HS-40
10 commercialisée par Aldrich, est incorporée dans une solution composée de soude (Prolabo), de structurant dibromure de 1,6bis(méthylpiperidinium)hexane, d'hydroxyde d'aluminium (Aldrich) et d'eau déionisée. La composition molaire du mélange est la suivante : 1 SiO₂; 0,0060 Al₂O₃; 0,1666 Na₂O; 0,1666 1,6bis(méthylpiperidinium)hexane; 33,3333 H₂O. Le mélange est agité vigoureusement pendant une demi-heure. Le mélange est ensuite transféré,
15 après homogénéisation, dans un autoclave de type PARR. L'autoclave est chauffé pendant 5 jours à 170°C sous agitation en tourne broche (30 tours/min). Le produit obtenu est filtré, lavé à l'eau déionisée pour atteindre un pH neutre puis séché une nuit à 100°C en étuve. Le solide est ensuite introduit dans un four à moufle pour y être calciné afin d'éliminer le structurant. Le cycle de calcination comprend une montée en température jusqu'à 200°C, un palier à cette
20 température de deux heures, une montée en température jusqu'à 550°C suivi d'un palier de huit heures à cette température et enfin un retour à température ambiante. Les montées en température sont effectuées avec une rampe de 2°C/min. Le solide ainsi obtenu est ensuite mis sous reflux durant 2 heures dans une solution aqueuse de nitrate d'ammonium (10 ml de solution par gramme de solide, concentration en nitrate d'ammonium de 3 M) afin d'échanger
25 les cations alcalins sodium par des ions ammonium. Cette étape de mise sous reflux est effectuée quatre fois avec une solution fraîche de nitrate d'ammonium, puis le solide est filtré, lavé à l'eau déionisée et séché en étuve une nuit à 100°C. Enfin, pour obtenir la zéolithe sous sa forme acide (protonée H⁺) on réalise une étape de calcination à 550°C durant dix heures (rampe de montée en température de 2°C/min) en lit traversé sous air sec (2 normaux litres
30 par heure et par gramme de solide). Le solide ainsi obtenu a été analysé par Diffraction des Rayons X et identifié comme étant constitué par de la zéolithe IZM-2. Des caractérisations au moyen des méthodes RMN de l'isotope ²⁷Al, fluorescence X et ICP permettent d'accéder aux résultats suivants pour l'IZM-2 :

- pourcentage pondéral d'atomes d'aluminium hexacoordinés Al^{VI} : 5%,

- rapport du nombre de moles de silicium divisé par le nombre de moles d'aluminium de réseau, en mole/mole, Si/Al : 72,
- rapport du nombre de moles de sodium divisé par le nombre de moles d'aluminium de réseau, en mole/mole, Na/Al : 0,03.

5 Préparation du support IZM-2/alumine.

Le support IZM-2/alumine est obtenu par malaxage et extrusion de la zéolithe IZM-2 avec un gel d'alumine de type Pural SB3. La pâte malaxée est extrudée au travers d'une filière quadrilobes de diamètre 1,8 mm. Après séchage en étuve une nuit à 110°C, les extrudés sont calcinés à 500°C durant deux heures (rampe de montée en température de 5°C/min) en lit traversé sous air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide). La teneur pondérale de la zéolithe IZM-2 dans le support après calcination est de 13% poids.

Imprégnation du platine sur le support IZM-2/alumine.

L'imprégnation du platine est effectuée par imprégnation à sec du support par une solution aqueuse contenant du platine tétramine nitrate $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. On utilise 50 grammes de support que l'on imprègne à sec en drageoir. Après imprégnation le solide est laissé à maturer durant au moins cinq heures en air laboratoire puis mis à sécher une nuit en étuve à 110°C. Enfin on effectue une étape de calcination sous débit d'air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide) dans un four tubulaire dans les conditions suivantes :

- montée de la température à l'ambiante à 450°C à 5°C/min ;
- palier de deux heures à 450°C ;
- descente à l'ambiante.

La teneur en Pt mesurée par FX sur le catalyseur C3 calciné est de 0,29% en poids, sa dispersion mesurée par titrage H_2/O_2 est de 52%, son coefficient de répartition mesuré par microsonde de Castaing de 0,91.

25 Exemple 4 : Préparation d'un catalyseur d'hydroconversion conforme à l'invention (C4).

Zéolithe ZSM-12.

La zéolithe ZSM-12 est fournie par la société Zeolyst. Le solide a été analysé par Diffraction des Rayons X et identifié comme étant constitué par de la zéolithe ZSM-12. Des caractérisations au moyen des méthodes RMN de l'isotope ^{27}Al , fluorescence X et ICP permettent d'accéder aux résultats suivants pour la ZSM-12 :

- pourcentage pondéral d'atomes d'aluminium hexacoordinés Al^{VI} : 0% ;
- rapport du nombre de moles de silicium divisé par le nombre de moles d'aluminium de réseau, en mole/mole, Si/Al : 43 ;
- rapport du nombre de moles de sodium divisé par le nombre de moles d'aluminium de réseau, en mole/mole, Na/Al : 0,009.

Préparation du support ZSM-12/alumine.

Le support ZSM-12/alumine est obtenu par malaxage et extrusion de la zéolithe ZSM-12 avec un gel d'alumine de type Pural SB3. La pâte malaxée est extrudée au travers d'une filière quadrilobes de diamètre 1,8 mm. Après séchage en étuve une nuit à 110°C, les extrudés sont calcinés à 500°C durant deux heures (rampe de montée en température de 5°C/min) en lit traversé sous air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide). La teneur pondérale de la zéolithe ZSM-12 dans le support après calcination est de 6% poids.

Imprégnation du platine sur le support ZSM-12/alumine.

L'imprégnation du platine est effectuée par imprégnation à sec du support par une solution aqueuse contenant du platine tétramine nitrate $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. On utilise 50 grammes de support que l'on imprègne à sec en drageoir. Après imprégnation le solide est laissé à maturer durant au moins cinq heures en air laboratoire puis mis à sécher une nuit en étuve à 110°C. Enfin on effectue une étape de calcination sous débit d'air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide) dans un four tubulaire dans les conditions suivantes :

- montée de la température à l'ambiante à 450°C à 5°C/min ;
- palier de deux heures à 450°C ;
- descente à l'ambiante.

La teneur en Pt mesurée par FX sur le catalyseur C4 calciné est de 0,31% en poids, sa dispersion mesurée par titrage H_2/O_2 est de 38%, son coefficient de répartition mesuré par microsonde de Castaing de 0,87.

Exemple 5 : hydrotraitement utilisant le catalyseur (C1) d'une charge issue de source renouvelable selon un procédé conforme à l'invention

Le catalyseur d'hydrotraitement C1 a été évalué au sein d'une unité pilote, représentative en termes de mise-en-œuvre (conditions opératoires réactionnelles, qualité de séparation de l'effluent) du procédé industriel selon l'invention. Les différentes étapes et opérations unitaires

de l'unité pilote mimant la mise-en-œuvre industrielle du procédé selon l'invention sont décrites ci-après.

Dans un réacteur régulé en température de manière à assurer un fonctionnement isotherme et à lit fixe chargé de 190 ml de catalyseur d'hydrotraitement C1, le catalyseur étant
5 préalablement sulfuré, on effectue l'hydrotraitement d'huile de colza pré-raffinée de densité 920 kg/m³ présentant une teneur en oxygène de 11% en poids. L'indice de cétane est de 35 et la distribution en acide gras de l'huile de colza est détaillée dans le tableau 1. Préalablement à l'étape d'hydrotraitement, ladite charge est additivée avec du diméthyldisulfure afin d'ajuster sa teneur en soufre à 50 ppm en poids.

10 [Table 1]

Composition en acide gras	(%)
14:0	0,1
16:0	5,0
16:1	0,3
17:0	0,1
17:1	0,1
18:0	1,5
18:1 trans	<0,1
18:1 cis	60,1
18:2 trans	<0,1
18:2 cis	20,4
18:3 trans	<0,1
18:3 cis	9,6
20:0	0,5
20:1	1,2
22:0	0,3
22:1	0,2
24:0	0,1
24:1	0,2

Tableau 1 : Caractéristiques de la charge renouvelable huile de colza utilisée comme charge pour l'étape d'hydrotraitement.

Avant l'hydrotraitement de la charge, le catalyseur est sulfuré in-situ dans l'unité, avec un gazole de distillation additivé de 2% en poids de diméthyldisulfure, sous une pression totale

de 5,1 MPa, un rapport hydrogène / gazole additivé de 700 Nm³ par m³. Le volume de gazole additivé par volume de catalyseur et par heure est fixé à 1 h⁻¹. La sulfuration est effectuée durant 12 heures à 350°C, avec une rampe de montée en température de 10°C par heure.

Après sulfuration, les conditions opératoires de l'unité sont ajustées afin d'effectuer

5 l'hydrotraitement de la charge :

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) : 1 h⁻¹,
- pression totale de travail : 5,1 MPa,
- rapport hydrogène / charge : 700 Nm³ d'hydrogène / m³ de charge,
- température : 310°C.

10 L'hydrogène employé est fourni par Air Product et présente une pureté supérieure à 99.999% en volume.

Étape de séparation de l'effluent issu de l'étape d'hydrotraitement selon l'exemple 5

La totalité de l'effluent hydrotraité issu de l'étape d'hydrotraitement selon l'exemple 5 est séparée à l'aide d'un séparateur gaz/liquide de manière à récupérer une fraction légère
15 contenant majoritairement de l'hydrogène, du propane, de l'eau sous forme de vapeur, des oxydes de carbone (CO et CO₂) et de l'ammoniac et un effluent hydrocarboné liquide majoritairement constitué d'hydrocarbures linéaires. L'eau présente dans l'effluent hydrocarboné liquide est éliminée par décantation. L'effluent hydrocarboné liquide ainsi obtenu
20 contient une teneur en oxygène atomique inférieure à 80 ppm poids, ladite teneur en oxygène atomique étant mesurée par la technique d'adsorption infrarouge décrite dans la demande de brevet US2009/0018374, et une teneur en soufre de 2 ppm poids et une teneur en azote inférieure à 1 ppm poids, lesdites teneurs en azote et en soufre étant mesurées respectivement
25 par chimiluminescence et par fluorescence UV. Ledit effluent hydrocarboné liquide présente une densité de 791 kg/m³. L'effluent hydrocarboné liquide est composé de paraffines; sa composition, mesurée par chromatographie en phase gaz, est fournie dans le tableau 2.

[Table 2]

Distribution des n-paraffines par nombre de carbones	(%m/m)
nC8	0,01
nC9	0,00
nC10	0,01
nC11	0,01
nC12	0,01
nC13	0,02
nC14	0,06
nC15	0,97
nC16	4,09
nC17	17,70
nC18	72,77
nC19	0,67
nC20	1,56
nC21	0,18
nC22	0,56
nC23	0,09
nC24	0,23
nC25	0,02
nC26	0,02

Tableau 2 : composition de l'effluent hydrocarboné liquide utilisé comme charge pour l'hydroconversion.

Exemple 6 conforme à l'invention : Hydroconversion en 2 étapes de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 5 selon un procédé conforme, et utilisant le catalyseur (C2) dans la première étape d'hydroconversion et le catalyseur (C3) dans la seconde étape d'hydroconversion.

Les catalyseurs d'hydroconversion C2 et C3 ont été évalués au sein d'une unité pilote, représentative en termes de mise-en-œuvre (conditions opératoires réactionnelles, qualité de séparation de l'effluent) du procédé industriel selon l'invention. Les différentes étapes et opérations unitaires de l'unité pilote mimant la mise-en-œuvre industrielle du procédé selon l'invention sont décrites ci-après.

Première étape d'hydroconversion avec le catalyseur (C2)

Dans un premier réacteur régulé en température de manière à assurer un fonctionnement isotherme et à lit fixe chargé de 50 ml de catalyseur d'hydroconversion C2, le catalyseur étant préalablement activé par sulfuration, on effectue la première hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 5. Compte tenu de la nature du catalyseur C2 (forme sulfure), on introduit préalablement du soufre sous forme de dialkylpentasulfide dans ledit effluent hydrocarboné liquide, de manière à obtenir une teneur totale en soufre de 25 ppm en poids.

Le catalyseur C2 subit une étape de sulfuration in-situ dans l'unité, avec de l'isane additivé de 3% en poids de diméthyldisulfure, sous une pression totale de 5,1 MPa, un rapport hydrogène / isane additivé de 700 Nm³ par m³. Le volume d'isane additivé par volume de catalyseur et par heure est fixé à 1. La sulfuration est effectuée durant 12 heures à 350°C, avec une rampe de montée en température de 10°C par heure.

Après sulfuration, les conditions opératoires de l'unité sont ajustées afin d'effectuer la première étape d'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide dans la gamme de conditions opératoires suivantes :

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 0,5 h⁻¹,
- pression totale de travail : 5,1 MPa,
- rapport hydrogène / charge : 350 Nm³ d'hydrogène / m³ de charge.

L'hydrogène utilisé et entrant dans l'étape d'hydroconversion est fourni par Air Product, il présente une pureté supérieure à 99,999% en volume, il est exempt d'hydrogène sulfuré.

En sortie du premier réacteur d'hydroconversion, l'effluent réactionnel est envoyé vers une étape de séparation gaz liquide réalisée au moyen d'un premier ballon de flash opéré à une pression comparable à celle du premier réacteur d'hydroconversion. La phase gaz riche en hydrogène est envoyée vers la sortie gaz de l'unité. La phase hydrocarbure liquide est détendue en pression et envoyée vers un premier strippeur de sorte à stabiliser ce premier effluent liquide hydroconverti, la phase gaz récoltée en tête de strippeur est également envoyée vers la sortie gaz de l'unité.

En sortie gaz d'unité, une analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse et un compteur gaz permettent de calculer la masse d'hydrocarbures légers produits (essentiellement des hydrocarbures possédant 1 à 5 atomes de carbone) et présent dans le

flux d'hydrogène. L'effluent liquide issu de la première hydroconversion est pesé séparément, étêté à 120°C pour éliminer la fraction naphta, l'effluent liquide 120°C+ est alors repesé et analysé, notamment par une mesure de la température limite de filtrabilité TLF (NF EN 116) en cible gazole sur la première étape d'hydroconversion.

- 5 Des paliers de température dans la gamme 250 à 400°C ont été effectués afin d'ajuster la sévérité de la première hydroconversion. La mesure (typiquement journalière) de la température limite de filtrabilité (fonctionnement de la première étape d'hydroconversion en cible gazole) du premier effluent liquide hydroconverti 120°C+ permet de suivre l'évolution des performances du catalyseur à chaque palier de température. Pour chaque température, la
- 10 durée de test est prolongée jusqu'à d'une part obtenir une température limite de filtrabilité stable (fonctionnement de la première étape d'hydroconversion en cible gazole) et d'autre part produire une quantité d'effluent liquide 120°C+ suffisante en vue de l'alimenter comme charge de la seconde étape d'hydroconversion.

- Une fois la température limite de filtrabilité stable, le rendement en coupe 120°C+ (gazole) aux
- 15 bornes de la première étape d'hydroconversion est déterminé selon le calcul suivant :

Rendement 120°C+ (gazole) de l'étape 1 = [(masse effluent liquide 120°C+) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent hydrocarboné issu de l'exemple 5.

- La masse effluent liquide 120°C+ correspond à la quantité de liquide 120°C+ accumulée sur une certaine période de temps, typiquement 24 heures, et la masse de charge correspond à
- 20 la quantité de charge injectée dans le premier réacteur d'hydroconversion durant la même période de temps.

- L'ajustement de température a été réalisé de sorte à atteindre les cibles de propriétés à froid d'un carburant gazole été et d'un carburant gazole hiver (cible pour la première étape d'hydroconversion). Pour chaque cible gazole, les caractéristiques obtenues sur la coupe
- 25 120°C+ stabilisée issue de la première étape d'hydroconversion selon l'exemple 6 conforme, ainsi que les conditions opératoires et les rendements 120°C+ associés (aux bornes de l'étape 1) sont reportées dans le tableau récapitulatif 3.

Deuxième étape d'hydroconversion avec le catalyseur (C3)

- Dans un second réacteur régulé en température de manière à assurer un fonctionnement
- 30 isotherme et à lit fixe chargé de 50 ml de catalyseur d'hydroconversion C3, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion de la coupe 120°C+ (gazole) stabilisée et étêtée issue de la première étape d'hydroconversion selon l'exemple 6 conforme.

Compte tenu de la nature du catalyseur C3 (métal noble), toute injection de soufre est à proscrire.

Le catalyseur C3 subit une étape de réduction sous hydrogène menée à 5,1 MPa et 400°C (pallier de 2h).

- 5 Après réduction, les conditions opératoires de l'unité sont ajustées afin d'effectuer la seconde étape d'hydroconversion de la coupe gazole 120°C⁺ stabilisée et étêtée issue de la première étape d'hydroconversion dans la gamme de conditions opératoires suivantes :

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 0,5 h⁻¹,
- pression totale de travail : 5,1 MPa,

- 10 - rapport hydrogène / charge : 350 Nm³ d'hydrogène / m³ de charge.

L'hydrogène utilisé et entrant dans l'étape d'hydroconversion est fourni par Air Product, il présente une pureté supérieure à 99,999% en volume, il est exempt d'hydrogène sulfuré.

- 15 En sortie du second réacteur d'hydroconversion, l'effluent réactionnel est envoyé vers une étape de séparation gaz liquide réalisée au moyen d'un second ballon de flash opéré à une pression comparable à celle du second réacteur d'hydroconversion. La phase gaz riche en hydrogène est envoyée vers la sortie gaz de l'unité. La phase hydrocarbure liquide est détendue en pression et envoyée vers un second strippeur de sorte à stabiliser ce second effluent liquide hydroconverti, la phase gaz récoltée en tête de strippeur est également envoyée vers la sortie gaz de l'unité.

- 20 En sortie gaz d'unité, une analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse et un compteur gaz permettent de calculer la masse d'hydrocarbures légers produits (essentiellement des hydrocarbures possédant 1 à 5 atomes de carbone) et présent dans le flux d'hydrogène. L'effluent liquide issu de la seconde hydroconversion est pesé séparément, étêté à 120°C pour éliminer la fraction naphta, l'effluent liquide 120°C⁺ est alors repesé et
- 25 analysé, notamment par une mesure du point de disparition des cristaux (ASTM D5972) en cible kérosène sur la seconde étape d'hydroconversion.

- Des paliers de température dans la gamme 250 à 400°C ont été effectués afin d'ajuster la sévérité de la seconde étape d'hydroconversion. La mesure (typiquement journalière) du point de disparition des cristaux (fonctionnement de la seconde étape d'hydroconversion en cible kérosène) du second effluent liquide 120°C⁺ hydroconverti permet de suivre l'évolution des
- 30

performances du catalyseur à chaque palier de température. Pour chaque température, la durée de test est prolongée jusqu'à obtenir un point de disparition des cristaux stable.

Une fois le point de disparition des cristaux stable, le rendement en coupe 120°C⁺ (kérosène) aux bornes de la seconde étape d'hydroconversion est déterminé selon le calcul suivant :

- 5 Rendement 120°C⁺ (kérosène) de l'étape 2 = [(masse effluent liquide 120°C⁺) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à la charge 120°C⁺ produite par la première étape d'hydroconversion et alimentée en seconde étape d'hydroconversion selon l'exemple 6.

- La masse effluent liquide 120°C⁺ correspond à la quantité de liquide 120°C⁺ accumulée sur une certaine période de temps, typiquement 24 heures, et la masse de charge correspond à
10 la quantité de charge injectée dans le second réacteur d'hydroconversion durant la même période de temps.

Le rendement en coupe 120°C⁺ (kérosène) aux bornes du procédé conforme selon l'invention est déterminé selon le calcul suivant :

- Rendement 120°C⁺ (kérosène) du procédé conforme = [(masse effluent liquide 120°C⁺) /
15 (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent hydrocarboné issu de l'exemple 5.

- La masse effluent liquide 120°C⁺ correspond à la quantité de liquide 120°C⁺ accumulée sur une certaine période de temps, typiquement 24 heures, et la masse de charge correspond à la quantité de charge injectée dans le premier réacteur d'hydroconversion durant la même
20 période de temps.

- L'ajustement de température a été réalisé de sorte à atteindre les cibles de propriétés à froid d'un carburant kérosène (cible pour cette seconde étape d'hydroconversion). Les caractéristiques obtenues sur la coupe 120°C⁺ stabilisée issue de la seconde étape d'hydroconversion selon l'exemple 6 conforme, ainsi que les conditions opératoires et les
25 rendements 120°C⁺ associés (aux bornes de l'étape 2 et aux bornes du procédé conforme) sont reportés dans le tableau récapitulatif 3

- La température de référence, nommée "Tbase" dans le tableau récapitulatif 3, est la température nécessaire pour atteindre la cible kérosène sur la coupe 120°C⁺ produite par le procédé non conforme selon l'exemple 8 (point de disparition des cristaux de -50°C), le
30 procédé non conforme comprenant une unique étape d'hydroconversion.

Le procédé conforme selon l'exemple 6 a été évalué selon deux variantes, nommées respectivement « Cas 1 » et « Cas 2 ». Chaque cas présente un taux d'hydroconversion de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'exemple 5 variable au sein de la première étape d'hydroconversion.

- 5 Dans le « Cas 1 », le taux de conversion de la première étape d'hydroconversion (catalyseur C2) est ajusté de manière à atteindre une température limite de filtrabilité (TLF) égale à 0°C sur la coupe 120°C⁺ produite, représentative d'une cible carburant « gazole été ». Le taux de conversion de la seconde étape d'hydroconversion (catalyseur C3) est ajusté de manière à atteindre la cible kérosène sur la coupe 120°C⁺ produite par le procédé conforme (point de
- 10 disparition des cristaux de -50°C).

- Dans le « Cas 2 », le taux de conversion de la première étape d'hydroconversion (catalyseur C2) est ajusté de manière à atteindre une température limite de filtrabilité (TLF) égale à -15°C sur la coupe 120°C⁺ produite, représentative d'une cible carburant « gazole hiver ». Le taux de conversion de la seconde étape d'hydroconversion (catalyseur C3) est ajusté de manière
- 15 à atteindre la cible kérosène sur la coupe 120°C⁺ produite par le procédé conforme (point de disparition des cristaux de -50°C).

Le procédé conforme selon l'exemple 6 permet de réduire la température employée au sein la première étape d'hydroconversion, la réduction est de 20°C pour le « Cas 1 » et de 12°C pour le « Cas 2 ».

- 20 Le procédé conforme selon l'exemple 6 utilisant un catalyseur spécifique C3 dans la seconde étape d'hydroconversion permet de produire une coupe kérosène à une température plus modérée que la température employée selon l'exemple 8 non-conforme. La réduction est de 11°C pour le « Cas 1 » et de 12°C pour le « Cas 2 ».

- Le procédé conforme selon l'exemple 6 utilisant un catalyseur spécifique C3 dans la seconde
- 25 étape d'hydroconversion permet de produire une coupe kérosène avec un rendement en 120°C⁺ global du procédé plus favorable que celui obtenu selon l'exemple 8 non-conforme. Le gain s'élève à 17,7 points pour le « Cas 1 » et à 14,3 points pour le « Cas 2 ».

- L'utilisation du procédé conforme à l'invention, réalisé au moyen de deux étapes d'hydroconversion et utilisant un catalyseur spécifique C3 dans la seconde étape
- 30 d'hydroconversion, permet donc un gain important sur les températures employées au sein dudit procédé ainsi qu'un gain important sur la sélectivité globale du procédé en la coupe kérosène 120°C⁺ d'intérêt pour ledit procédé.

[Table 3]

		Exemple 6 conforme		Exemple 7 conforme		Exemple 8
		Cas 1	Cas 2	Cas 1	Cas 2	non conforme
Conditions opératoires de la première étape d'hydroconversion						
Catalyseur		C2	C2	C2	C2	C2
Pression totale	(MPa)	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
VVH	(h ⁻¹)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ratio H2/HC	(Nm ³ /m ³)	350	350	350	350	350
Température	°C	Tbase - 20	Tbase-12	Tbase-20	Tbase-12	Tbase
Conditions opératoires de la seconde étape d'hydroconversion						
Catalyseur		C3	C3	C4	C4	Non applicable
Pression totale	(MPa)	5,1	5,1	5,1	5,1	
VVH	(h ⁻¹)	0,5	0,5	0,5	0,5	
Ratio H2/HC	(Nm ³ /m ³)	350	350	350	350	
Température	°C	Tbase-11	Tbase-12	Tbase-19	Tbase-20	
Rendements et qualités aux bornes de la première étape d'hydroconversion						
Rendement C1-C4 (gaz)	(%pds)	1,17	1,72	1,17	1,72	Non applicable
Rendement C5-120°C (naphta)	(%pds)	4,70	8,26	4,70	8,26	
Rendement 120°C+ (gazole)	(%pds)	94,3	90,3	94,3	90,3	
- Température Limite de Filtrabilité	(°C)	0	-15	0	-15	
- Masse volumique à 15°C	(g/cm ³)	0,7808	0,7752	0,7808	0,7752	
- Indice de Cétane	(°C)	> 60	> 60	> 60	> 60	
- Teneur en soufre	(ppm pds S)	< 10	< 10	< 10	< 10	
- Teneur en azote	(ppm pds N)	< 1	< 1	< 1	< 1	
Rendements et qualités aux bornes de la seconde étape d'hydroconversion						
Rendement C1-C4 (gaz)	(%pds)	6,30	5,50	6,10	5,10	Non applicable
Rendement C5-120°C (naphta)	(%pds)	9,70	10,5	10,1	11,2	
Rendement 120°C+ (kérosène)	(%pds)	84,2	84,2	84,0	83,9	
- Point de disparition des cristaux	(°C)	-50	-50	-50	-50	
- Masse volumique à 15°C	(g/cm ³)	0,7721	0,7707	0,7714	0,7698	
- Point de fumée	(°C)	> 25	> 25	> 25	> 25	
- Teneur en soufre	(ppm pds S)	< 10	< 10	< 10	< 10	
- Teneur en azote	(ppm pds N)	< 1	< 1	< 1	< 1	
Rendements et qualités aux bornes du procédé						
Rendement C1-C4 (gaz)	(%pds)	7,11	6,69	6,92	6,32	7,18
Rendement C5-120°C (naphta)	(%pds)	13,8	17,7	14,2	18,4	32,0
Rendement 120°C+ (kérosène)	(%pds)	79,4	76,0	79,2	75,7	61,7
- Point de disparition des cristaux	(°C)	-50	-50	-50	-50	-50,9
- Masse volumique à 15°C	(g/cm ³)	0,7721	0,7707	0,7714	0,7698	0,7523
- Point de fumée	(°C)	> 25	> 25	> 25	> 25	> 25
- Teneur en soufre	(ppm pds S)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
- Teneur en azote	(ppm pds N)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
- Point final ASTM D86	(°C)	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300

Tableau 3 : conditions opératoires, rendements et propriétés des coupes obtenues pour les différents exemples de l'invention

Exemple 7 conforme à l'invention : Hydroconversion en 2 étapes de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 5 selon un procédé conforme, et utilisant le catalyseur (C2) dans la première étape d'hydroconversion et le catalyseur (C4) dans la
5 **seconde étape d'hydroconversion.**

Les catalyseurs d'hydroconversion C2 et C4 ont été évalués au sein d'une unité pilote, représentative en termes de mise-en-œuvre (conditions opératoires réactionnelles, qualité de séparation de l'effluent) du procédé industriel selon l'invention. Les différentes étapes et opérations unitaires de l'unité pilote mimant la mise-en-œuvre industrielle du procédé selon
10 l'invention sont identiques en tout point à celles décrites dans l'exemple 6 conforme à l'invention, la seule différence réside dans l'utilisation du catalyseur (C4) à la place du catalyseur (C3).

La température de référence, nommée "Tbase" dans le tableau récapitulatif 3, est la température nécessaire pour atteindre la cible kérosène sur la coupe 120°C⁺ produite par le
15 procédé non conforme selon l'exemple 8 (point de disparition des cristaux de -50°C), le procédé non conforme comprenant une unique étape d'hydroconversion.

Le procédé conforme selon l'exemple 7 a été évalué selon deux variantes, nommées respectivement « Cas 1 » et « Cas 2 ». Chaque cas présente un taux d'hydroconversion de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'exemple 5 variable au sein de la première étape
20 d'hydroconversion.

Dans le « Cas 1 », le taux de conversion de la première étape d'hydroconversion (catalyseur C2) est ajusté de manière à atteindre une température limite de filtrabilité (TLF) égale à 0°C sur la coupe 120°C⁺ produite, représentative d'une cible carburant « gazole été ». Le taux de conversion de la seconde étape d'hydroconversion (catalyseur C4) est ajusté de manière à
25 atteindre la cible kérosène sur la coupe 120°C⁺ produite par le procédé conforme (point de disparition des cristaux de -50°C).

Dans le « Cas 2 », le taux de conversion de la première étape d'hydroconversion (catalyseur C2) est ajusté de manière à atteindre une température limite de filtrabilité (TLF) égale à -15°C sur la coupe 120°C⁺ produite, représentative d'une cible carburant « gazole hiver ». Le taux
30 de conversion de la seconde étape d'hydroconversion (catalyseur C4) est ajusté de manière à atteindre la cible kérosène sur la coupe 120°C⁺ produite par le procédé conforme (point de disparition des cristaux de -50°C).

Le procédé conforme selon l'exemple 7 permet de réduire la température employée au sein la première étape d'hydroconversion, la réduction est de 20°C pour le « Cas 1 » et de 12°C pour le « Cas 2 ».

5 Le procédé conforme selon l'exemple 7 utilisant un catalyseur spécifique C4 dans la seconde étape d'hydroconversion permet de produire une coupe kérosène à une température plus modérée que la température employée selon l'exemple 8 non-conforme. La réduction est de 19°C pour le « Cas 1 » et de 20°C pour le « Cas 2 ».

10 Le procédé conforme selon l'exemple 7 utilisant un catalyseur spécifique C4 dans la seconde étape d'hydroconversion permet de produire une coupe kérosène avec un rendement en 120°C⁺ global du procédé plus favorable que celui obtenu selon l'exemple 8 non-conforme. Le gain s'élève à 17,5 points pour le « Cas 1 » et à 14,0 points pour le « Cas 2 ».

15 L'utilisation du procédé conforme à l'invention, réalisé au moyen de deux étapes d'hydroconversion et utilisant un catalyseur spécifique C4 dans la seconde étape d'hydroconversion, permet donc un gain important sur les températures employées au sein dudit procédé ainsi qu'un gain important sur la sélectivité globale du procédé en la coupe kérosène 120°C⁺ d'intérêt pour ledit procédé.

Exemple 8 non conforme à l'invention : Hydroconversion en une étape de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 5 et utilisant le catalyseur (C2)

20 Le catalyseur d'hydroconversion C2 a été évalué au sein d'une unité pilote, représentative en termes de mise-en-œuvre (conditions opératoires réactionnelles, qualité de séparation de l'effluent) du procédé industriel non conforme selon l'invention. Les différentes étapes et opérations unitaires de l'unité pilote mimant la mise-en-œuvre industrielle du procédé non conforme selon l'invention sont décrites ci-après.

25

Dans un réacteur régulé en température de manière à assurer un fonctionnement isotherme et à lit fixe chargé de 50 ml de catalyseur d'hydroconversion C2, le catalyseur étant préalablement activé par sulfuration, on effectue l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 5. Compte tenu de la nature du catalyseur C2 (forme sulfure), on
30 introduit préalablement du soufre sous forme de dialkylpentasulfide dans ledit effluent hydrocarboné liquide, de manière à obtenir une teneur totale en soufre de 25 ppm en poids.

Le catalyseur C2 subit une étape de sulfuration in-situ dans l'unité, avec de l'isane additivé de 3% en poids de diméthyldisulfure, sous une pression totale de 5,1 MPa, un rapport hydrogène

/ isane additivé de 700 Nm³ par m³. Le volume d'isane additivé par volume de catalyseur et par heure est fixé à 1. La sulfuration est effectuée durant 12 heures à 350°C, avec une rampe de montée en température de 10°C par heure.

5 Après sulfuration, les conditions opératoires de l'unité sont ajustées afin d'effectuer l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide dans la gamme de conditions opératoires suivantes :

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 0,5 h⁻¹,
- pression totale de travail : 5,1 MPa,
- rapport hydrogène / charge : 350 Nm³ d'hydrogène / m³ de charge.

10 L'hydrogène utilisé et entrant dans l'étape d'hydroconversion est fourni par Air Product, il présente une pureté supérieure à 99,999% en volume, il est exempt d'hydrogène sulfuré.

15 En sortie du réacteur d'hydroconversion, l'effluent réactionnel est envoyé vers une étape de séparation gaz liquide réalisée au moyen d'un ballon de flash opéré à une pression comparable à celle du réacteur d'hydroconversion. La phase gaz riche en hydrogène est envoyée vers la sortie gaz de l'unité. La phase hydrocarbure liquide est détendue en pression et envoyée vers un strippeur de sorte à stabiliser l'effluent liquide hydroconverti, la phase gaz récoltée en tête de strippeur est également envoyée vers la sortie gaz de l'unité.

20 En sortie gaz d'unité, une analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse et un compteur gaz permettent de calculer la masse d'hydrocarbures légers produits (essentiellement des hydrocarbures possédant 1 à 5 atomes de carbone) et présent dans le flux d'hydrogène. L'effluent liquide obtenu est pesé séparément, étêté à 120°C pour éliminer la fraction naphta, l'effluent liquide 120°C⁺ est alors repesé et analysé, notamment par une mesure du point de disparition des cristaux (fonctionnement du procédé non conforme en cible kérosène).

25 Des paliers de température dans la gamme 250 à 400°C ont été effectués afin d'ajuster la sévérité de l'unique étape d'hydroconversion. La mesure (typiquement journalière) du point de disparition des cristaux (fonctionnement du procédé non conforme en cible kérosène) de l'effluent liquide 120°C⁺ permet de suivre l'évolution des performances du catalyseur à chaque palier de température. Pour chaque température, la durée de test est prolongée jusqu'à obtenir
30 un point de disparition des cristaux stable (fonctionnement du procédé non conforme en cible kérosène).

Une fois le point de disparition des cristaux stable, le rendement en coupe 120°C⁺ (kérosène) aux bornes du procédé non conforme est déterminé selon le calcul suivant :

Rendement 120°C⁺ (kérosène) = [(masse effluent liquide 120°C⁺) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent hydrocarboné issu de l'exemple 5.

- 5 La masse effluent liquide 120°C⁺ correspond à la quantité de liquide 120°C⁺ accumulée sur une certaine période de temps, typiquement 24 heures, et la masse de charge correspond à la quantité de charge injectée dans l'étape d'hydroconversion durant la même période de temps.

- 10 L'ajustement de température a été réalisé de sorte à atteindre les cibles de propriétés à froid d'un carburant kérosène (cible pour le procédé non conforme). Les caractéristiques obtenues sur la coupe 120°C⁺ stabilisée selon l'exemple 8 non conforme, ainsi que les conditions opératoires et les rendements 120°C⁺ associés sont reportés dans le tableau récapitulatif 3.

REVENDECATIONS

1. Procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable pour produire une coupe kérosène comprenant au moins les étapes suivantes et de préférence constitué par :
- a) une étape d'hydrotraitement de ladite charge en présence d'un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une fonction hydrogénante et un support oxyde, à une température comprise entre 200 et 450°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 2000 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge,
- 5 b) une étape de séparation d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) en au moins une fraction gazeuse légère, au moins un effluent liquide hydrocarboné, et au moins un effluent liquide aqueux,
- 10 c) une première étape d'hydroconversion d'au moins une partie de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape b) en présence d'au moins un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une phase hydrogénante contenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique, un support acide comprenant une silice-alumine ou une ou plusieurs zéolithes et éventuellement au moins un liant, ladite première étape d'hydroconversion étant effectuée à une température comprise entre 250 et 500°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 1000 Nm³/m³ de charge,
- 15 d) une étape de séparation d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape c) qui permet de séparer au moins fraction gazeuse, et au moins un effluent liquide hydrocarboné,
- 20 e) une étape de fractionnement de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d) en au moins une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta, une coupe kérosène ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, et une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C, ou une étape de stabilisation de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d) permettant la séparation d'au moins une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta et une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C,
- 25 30

- f) une deuxième étape d'hydroconversion distincte de l'étape c) de tout ou partie de la coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C issue de l'étape e) dans le cas où l'étape e) est une étape de fractionnement ou de tout ou partie de la coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C issue de l'étape e) dans le cas où l'étape e) est une étape de stabilisation, ladite deuxième étape d'hydroconversion étant réalisée en lit fixe en présence d'un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion comprenant au moins un métal noble, ledit métal noble étant le platine et un support comprenant une silice-alumine ou d'un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion comprenant au moins un métal noble, ledit métal noble étant le platine et un support comprenant une zéolithe choisie parmi les zéolithes de code structural MTW et l'IZM-2, seules ou en mélange, ladite étape d'hydroconversion étant effectuée à une température comprise entre 250 et 500°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 1000 Nm³/m³ de charge totale traitée dans ladite étape f), pour produire un effluent hydroconverti,
- g) une étape de séparation d'au moins une partie de l'effluent hydroconverti issu de l'étape f) qui permet de séparer au moins fraction gazeuse, et au moins un effluent liquide hydrocarboné,
- h) une étape de fractionnement de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape g) en au moins une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta, une coupe kérosène ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, et une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C, ou une étape de stabilisation de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape g) permettant la séparation d'au moins une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta et une coupe kérosène ayant un point d'ébullition initial compris entre 100 et 180°C, lesdites étapes d) et g) et e) et h) pouvant être réalisées dans un même équipement ou dans des équipements distincts.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la charge issue de sources renouvelables est choisie parmi les huiles et graisses d'origine végétale ou animale, les huiles de cuisson usagées, les huiles d'origine microbienne, les huiles de poisson, les paraffines longues issues du procédé Fischer-Tropsch, brutes ou ayant subi un traitement préalable, ou des mélanges de telles charges, contenant des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel dans l'étape a), la charge est mise au contact d'un catalyseur en lit fixe à une température comprise 220 et 350°C, à une pression est comprise entre 1 et 6 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹. La charge est mise au contact du catalyseur en présence d'hydrogène et en présence
- 5 d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 150 et 1000 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans l'étape a) comprenant une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB, pris seul ou en mélange et un support choisi
- 10 dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'étape c) d'hydroconversion opère à une température comprise entre 250 et 450°C, et de manière très préférée, entre 250 et 400°C, à une pression comprise entre 2 et 10 MPa et de manière très préférée, entre 3 et 9
- 15 MPa, à une vitesse volumique horaire avantageusement comprise entre 0,2 et 7 h⁻¹ et de manière très préférée, entre 0,5 et 5 h⁻¹, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/charge est avantageusement compris entre 100 et 1000 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge et de manière préférée entre 150 et 1000 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge.
- 20 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel un catalyseur utilisé dans la première étape c) d'hydroconversion comprend au moins un métal du groupe VIII et de préférence le nickel et au moins un métal du groupe VIB et de préférence le tungstène, de préférence actifs sous leur forme sulfurée.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel un catalyseur utilisé dans la
- 25 première étape c) d'hydroconversion comprend au moins un métal du groupe VIII et de préférence un métal noble du groupe VIII choisi parmi le platine et le palladium. De manière préférée, le métal du groupe VIII du catalyseur utilisé dans l'étape c) est le platine de préférence actif sous sa forme réduite.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel dans le cas où le support acide du catalyseur utilisé dans la première étape c) d'hydroconversion est une ou plusieurs zéolithes, lesdites zéolithes sont choisies parmi les zéolithes de type structural FAU, *BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY, prises seules ou en mélange, de préférence choisie parmi les
- 5 zéolithes de type structural FAU et *BEA, prises seules ou en mélange, de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi la zéolithe Y et la zéolithe bêta prises seules ou en mélange et de manière très préférée, la zéolithe est la zéolithe Y et de manière encore plus préférée la zéolithe désaluminée USY.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel un catalyseur d'hydroconversion
- 10 utilisé dans première étape c) d'hydroconversion comporte du nickel et du tungstène, et une silice-alumine en tant que support, sans aucun autre liant.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel une seconde charge externe paraffinique est envoyée dans ladite deuxième étape f) d'hydroconversion.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel un catalyseur utilisé dans la
- 15 deuxième étape f) d'hydroconversion comprend et est de préférence constitué par du platine, et un support comprenant et de préférence constitué par une zéolithe de code structural MTW et de préférence la ZSM-12 et un liant alumine.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel un catalyseur utilisé dans la
- 20 deuxième étape f) d'hydroconversion comprend et est de préférence constitué par du platine, et un support comprenant et de préférence constitué par une zéolithe IZM-2 et un liant alumine.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel ladite deuxième étape f) d'hydroconversion ainsi que les étapes g) et h) peuvent être réalisées sur le même site que les étapes précédentes a) à e) dudit procédé ou sur un site différent, dans une unité d'hydroconversion dédiée n'appartenant pas audit procédé.