

Description

Titre : PROCEDE DE CO-PRODUCTION DE KEROSENE ET DE GAZOLE
RENOUVELABLE PAR HYDROPROCESSING EN 2 ETAPES UTILISANT UN
CATALYSEUR SPECIFIQUE POUR L'ETAPE D'HYDROCONVERSION SANS RECYCLE

5 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 cuisson usagées, les huiles d'origine microbienne (par exemple issues des algues), les huiles de poisson, les paraffines longues (cires) issues du procédé Fischer-Tropsch, brutes ou ayant subi un traitement préalable, ainsi que les mélanges de telles charges. Ces charges
15 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.

Une voie possible est la transformation catalytique de la charge issue de source renouvelable en carburant paraffinique désoxygéné en présence d'hydrogène (hydrotraitement). De
20 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 4,992,605, US 5,705,722, EP 1,681,337 et EP 1,741,768.

25 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 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.

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 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 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, $C_{20}H_{42}$) 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 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, 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

- 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
- 5 permet d'ajuster au besoin la courbe de distillation de l'effluent pour le rendre compatible avec 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
- 10 une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction acide de Bronsted. Les conditions 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.
- 15 Le choix approprié de la phase acide permet de favoriser l'isomérisation des paraffines 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
- 20 non zéolithiques telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les alumines phosphorées, silice-alumines ou encore les alumines 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
- 25 des normales paraffines ont ainsi fait l'objet de nombreuses études académiques depuis les 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,
- 30 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 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
- 5 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.
- 10 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
- 15 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
- 20 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 VIA (Mo, W) associés à des métaux de transition du groupe VIII (Ni, Co) peuvent tenir le rôle de fonction hydrogénante
- 25 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 VIA et les métaux de transition du groupe VIII, généralement attribué à la décoration des phases sulfures du groupe VIA par les métaux de transition du groupe VIII. On parle alors de phases sulfure de molybdène ou de
- 30 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 VIA 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).
- 5
- 10 Le 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
- 15 hydrotraité pour obtenir un effluent hydroisomérisé. 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,
- 20 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, seul 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. 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
- 25
- 30
- étape d'hydrocraquage. Une telle étape d'hydrocraquage de la coupe gazole n'est pas mise en œuvre dans la présente invention.

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 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.

- 5 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. Au contraire de la présente invention, 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 15

- 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 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 séparation de l'effluent hydroisomérisé afin d'obtenir de l'hydrogène, d'autre gaz et au moins une coupe de type gazole. Ledit brevet enseigne également un procédé comprenant une étape d'hydroisomérisation d'un effluent issu de l'étape d'hydrotraitement d'une charge renouvelable d'origine animale ou végétale sur un catalyseur d'hydroisomérisation. 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.
- 20 25 30
- Les codes structuraux sont définis dans la classification de l'International Zeolite Association (IZA : <http://www.iza-structure.org/databases/>).

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
- 5 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)
- 10 d) Une étape d'hydroisomérisation d'au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape b) 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 10MR choisie parmi les zéolithes de type structural TON, EU-0 ou choisie parmi les zéolithes ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 et EU-11 seules ou en mélange,
- 15 e) Une étape de séparation de l'effluent issu en une fraction gazeuse riche en hydrogène et en au moins une fraction gazole

20 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). Aucun recycle d'une partie de la fraction gazole obtenue ou d'une fraction plus lourde que la gazole dans l'étape a) et/ou e) n'est mentionné.

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
25 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 l'étape
30 d'hydrodéaromatization afin de la rendre compatible avec les spécifications produits en vigueur, notamment l'abattement de la teneur en aromatiques.

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'hydro-isomérisation 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 essence, d'une coupe bouillant dans la gamme du kérosène et éventuellement d'une coupe bouillant dans la gamme du gazole et une coupe ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 200°C. La coupe ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 200°C éventuellement en mélange avec 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. Le ou les catalyseur 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.

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 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 légers ou gazole. Un recycle des n-paraffines vers l'étape d'hydroisomérisation/hydrocraquage est décrit. Un recycle d'une partie de la fraction distillats lourds est également décrit. Il s'agit d'un recycle sélectif d'un flux selon sa famille chimique et non selon son intervalle de distillation. 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.

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 procédé bien spécifique de l'injection de charge renouvelable

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 sélectionné pour

5 maitriser l'exotherme de réaction et le profil de température du réacteur. Une partie du flux 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

10 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 naptha et une fraction distillats moyens comprenant le gazole et le

15 kérosène. Une partie de la fraction distillat moyen (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.

La demande de brevet US 2011/0105812 A1 décrit un procédé d'amélioration des propriétés

20 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

25 au moins un flux gazole comprenant une partie des paraffines ayant un point d'ébullition dans la gamme du gazole, au moins un flux 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 et du flux recycle étant différente, au moins un flux léger contenant au moins les LPG et au moins un flux type naphtha. Le flux recycle est avantageusement recyclé à

30 l'étape d'hydroisomérisation et hydrocraquage sélectif. Le procédé est réalisé selon une configuration dite « une étape » c'est-à-dire avec une unique section réactionnelle haute pression. 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
5 hydrogène, mordenite sous forme magnésium ou calcium, et partheite sous forme calcium ou magnésium, seule ou en combinaison.

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 présentant un excellent point de congélation, compatible avec une application carburant
10 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'hydrodeoxygénation d'une charge renouvelable de type huile végétale suivie d'une étape d'isomérisation des n-paraffines formées pour produire des iso-paraffines, le catalyseur
15 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. Les iso-paraffines formées peuvent ensuite être fractionnée de manière à obtenir ladite composition.

La demande US2022/0403252 décrit un procédé de production de gazole et de kérosène
20 comprenant l'hydrotraitement de charges renouvelables de type huiles végétales suivie d'une étape d'hydroisomérisation de l'effluent hydrotraité puis du fractionnement de l'effluent paraffinique intermédiaire produit par hydroisomérisation en coupe gazole et kérosène. Aucune étape de séparation n'est décrite entre l'étape d'hydrotraitement et d'hydroisomérisation. Il s'agit d'une mise en œuvre de procédé dite en une étape c'est-à-dire
25 que l'hydrotraitement et l'hydroisomérisation peuvent être réalisées dans un seul réacteur ou dans des réacteurs séparés sans séparation intermédiaire. Les catalyseurs d'hydroisomérisation comprennent un métal du groupe VIII et de préférence le platine et éventuellement un support choisi parmi les zéolithes SAPO-11, SAPO-41, ZSM-22, ZSM-23 ou la ferrierite.

30 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 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 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 160°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.

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 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.

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

En tentant de développer un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable, la demanderesse a découvert que la combinaison de l'utilisation d'un catalyseur spécifique bi-fonctionnel comprenant une phase hydrogénante/déshydrogénante à base de métal noble (Pt) et un support comprenant une zéolithe spécifique choisie parmi les zéolithes de code structural MTW, et la zéolithe IZM-2 seules ou en mélange pour l'étape d'hydroconversion des paraffines linéaires issues de l'étape d'hydrodésoxygénation de charges renouvelables avec la mise en œuvre d'une étape de fractionnement d'au moins une partie de l'effluent liquide hydroconverti, présentait un fort intérêt.

10 **Objet de l'invention**

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

15 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,

20 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,

25 c) une 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 comprenant au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique choisi parmi le platine et le palladium et un support comprenant au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes de code structural MTW, et la zéolithe IZM-2 seules ou en mélange, et au moins un liant, ladite étape d'hydroconversion
30 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,

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,

e) une étape de fractionnement de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d) en au moins une coupe kérosène et au moins une coupe gazole,

- 5 aucune étape de recycle dans l'étape a) d'hydrotraitement et/ou l'étape c) d'hydroconversion, de tout ou partie des effluents issus de l'étape c) d'hydroconversion, des effluents de l'étape d) de séparation et/ou des effluents de l'étape e) de fractionnement n'étant mise en œuvre.

Un avantage de la présente invention est de fournir un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable en deux étapes pour produire du gazole et du kérosène, utilisant un catalyseur spécifique dans l'étape d'hydroconversion permettant d'obtenir un gain d'activité et de sélectivité. L'utilisation du catalyseur spécifique permet, toutes choses égales par ailleurs, de diminuer la température nécessaire pour obtenir les cibles de propriétés à froid sur les coupes kérosène et gazole co-produites. La mise en œuvre de l'étape d'hydroconversion avec le catalyseur spécifique selon l'invention permet également, aux cibles de propriétés à froid visées, de maximiser les rendements des coupes d'intérêt kérosène et gazole co-produites dans ledit procédé.

Un autre avantage de la présente invention réside dans l'utilisation d'un catalyseur spécifique dans l'étape d'hydroconversion combinée à la mise en œuvre d'une étape de fractionnement de l'effluent d'hydroconversion, ce qui permet à la fois de maximiser le rendement de la somme des coupes kérosène et gazole obtenues et de valoriser lesdites coupes en ajustant le point de coupe entre la coupe kérosène et la coupe gazole par l'étape de fractionnement, permettant la production de ces deux coupes aux spécifications requises.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé flexible de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable en deux étapes pour produire du gazole et du kérosène comprenant une étape de fractionnement de l'effluent d'hydroconversion qui permet d'ajuster les intervalles de distillation des coupes recherchées kérosène et gazole et d'ajuster leur point de coupe et en particulier le point d'ébullition final de la coupe kérosène.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable en deux étapes pour produire du gazole et du kérosène comprenant une étape de fractionnement de l'effluent d'hydroconversion qui permet, de manière optionnelle, l'équeutage de la fraction gazole c'est-à-dire l'élimination des

composés lourds ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C, de préférence supérieure à 370°C. Une telle configuration rend possible le traitement de charges de source renouvelable plus lourdes dans ledit procédé et la production conjointe de coupes kérosène et gazole aux cibles de propriétés à froid avec ce type de charge plus lourde.

- 5 Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable qui subit un hydrotraitement avant d'être envoyé dans une étape d'hydroconversion utilisant un catalyseur bifonctionnel spécifique permettant également d'améliorer le rendement global des coupes gazole et kérosène co-produites pour des valeurs de propriétés à froid ciblées (mesurées par exemple par des valeurs de
- 10 température limite de filtrabilité ou point de disparition des cristaux).

Description détaillée de l'invention

Charges

- La présente invention est particulièrement dédiée à la préparation de bases carburant gazoles et/ou kérosènes correspondant aux nouvelles normes environnementales, à partir de charges
- 15 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 microbienne (par exemple issues des algues), les huiles de poisson, les paraffines longues
- 20 (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, palme, palmiste, olive, noix de coco, jatropha, cette liste n'étant pas limitative. Les huiles d'algues ou
- 25 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 l'homme du métier connaît également sous l'appellation tri ester d'acides gras ainsi que des
- 30 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 notamment pour les huiles issues d'algues qui présentent généralement un nombre d'insaturations par chaîne de 5 à 6.

- 5 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, exprimé en nombre d'insaturations par chaîne grasse hydrocarbonée, est avantageusement compris entre 0 et 6.
- 10 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 ppm et 1000 ppm poids environ, selon leur nature.

Procédé et catalyseurs

- 15 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
- 20 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
- 25 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
- 30 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
5 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
10 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 préférence
15 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 (MoO_3), 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
20 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 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
25 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 catalytiques. De façon préférée on utilise un catalyseur de type Ni ou NiMo.
30

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,

5 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

10 071 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.

15 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.

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

20 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'hydrodésazotation et l'hydrodésulfuration de ladite charge.

25 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.

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 C_4 , c'est-à-dire les 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 pouvant contenir également des composés tels que CO et CO_2 , 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.

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 d'étapes de distillation, 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.

Conformément à l'étape c) du procédé selon l'invention, une partie au moins et de préférence la totalité de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape b) du procédé selon l'invention est convertie en présence d'au moins un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une phase hydrogénante comprenant au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique choisi parmi le platine et le palladium seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes de code

structural MTW et IZM-2 seules ou en mélange et au moins un liant, 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

5 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 l'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 du procédé selon l'invention est une étape d'hydroisomérisation et opère

10 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

15 de charge et de manière préférée entre 150 et 1000 Nm³/m³ de charge.

De manière avantageuse, les conditions opératoires mises-en-œuvres dans l'étape c) d'hydroconversion peuvent avantageusement être ajustées pour satisfaire les exigences en termes de propriétés à froid des deux coupes co-produites simultanément, une coupe gazole ou bio-gazole et une coupe kérosène ou bio-kérosène. Généralement les pressions totales

20 sont fixes, et l'ajustement des conditions opératoires s'effectue usuellement par une variation de la température de l'étape d'hydroconversion et/ou de la vitesse volumique horaire.

Conformément à l'invention, le catalyseur utilisé dans l'étape c) est un catalyseur bifonctionnel comprenant une phase hydrogénante comprenant au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique choisi parmi le platine et le palladium seul ou en mélange et un

25 support comprenant au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes de type structural MTW, et la zéolithe IZM-2 seules ou en mélange et au moins un liant.

La fonction hydro/déshydrogénante

30 De préférence le métal du groupe VIII du catalyseur utilisé dans l'étape c) est le platine. Avantageusement, l'élément (métallique) hydro/déshydrogénant et de préférence le platine peut être introduit sur le support du catalyseur par toute méthode connue de l'homme du métier, comme par exemple le comalaxage, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par échange.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en métal 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.

- 5 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, IVA et VIIB 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.
- 10 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.

- 15 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 VIIB 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
- 20 exemple dans le liant alumine. Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur ne contient pas de soufre.

La fonction acide.

- Conformément à l'invention, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend un support
- 25 comprenant au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes de type structural MTW, et la zéolithe IZM-2 seules ou en mélange et au moins un liant.

La fonction acide du catalyseur bifonctionnel utilisé dans l'étape c) est assurée par la zéolithe choisie parmi les zéolithes de type structural MTW, et la zéolithe IZM-2, seules ou en mélange.

- 30 De préférence les zéolithes de type structural MTW sont choisies parmi les zéolithes ZSM-12, TPZ-12, Theta-3, NU-13, CZH-5, seules ou en mélange et de manière préférée, la zéolithe de type structural MTW est la ZSM-12.

Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend un support comprenant une zéolithe IZM-2 seule ou un support comprenant une zéolithe ZSM-12 seule. La zéolithe IZM-2 est un solide microporeux cristallisé dont la structure cristalline et le procédé de préparation sont décrits dans la demande de brevet FR2918050A1. Le code structural de la zéolithe IZM-2 n'est pas connu à ce jour. La zéolithe ZSM-12 est un solide microporeux cristallisé dont la structure cristalline est décrite sur le site de l'International Zeolyst Association (<http://www.iza-structure.org/>). Il s'agit d'une zéolithe monodimensionnelle à 12 MR, son code structural est MTW. Un procédé de préparation de cette zéolithe est par exemple décrit dans l'article Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system (MTEA)₂O-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O de S. Ersnt et coll. (Zeolites, 7, 5, 458-462, DOI10.1016/0144-2449(87)90015-7).

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 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'hydroisomérisation 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 forme acide desdites zéolithes.

Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une phase hydrogénante comprenant du platine et un support comprenant une zéolithe IZM-2 seule et un liant alumine.

Dans un autre mode de réalisation préféré, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une phase hydrogénante comprenant du platine et un support comprenant une zéolithe ZSM-12 seule et un liant alumine.

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 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.

Le liant

De préférence, le liant du support du catalyseur de l'étape c) est amorphe ou cristallisé. De préférence, le liant utilisé dans le support du catalyseur de l'étape c) est avantageusement choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone et les aluminates, pris seuls ou en mélange. De préférence, le liant est l'alumine. De manière préférée, ledit liant peut contenir de l'alumine sous toutes ses formes connues de l'homme du métier, telles que par exemple les alumines de type alpha, gamma, éta, delta.

De préférence, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une teneur en liant comprise entre 10 et 99% en poids, par rapport au poids total dudit catalyseur i.e., de manière à assurer le complément à 100% en poids des éléments constituant le catalyseur utilisé dans l'étape c).

Selon l'invention, le support du catalyseur comprend la zéolithe en mélange avec un liant. La mise en forme du support sous forme de mélange s'effectue de manière préférée par comalaxage, extrusion puis traitement thermique de la zéolithe avec le liant ou un précurseur du liant, telle que par exemple la boehmite, qui par traitement thermique se transforme en alumine.

Un catalyseur de l'étape c) préféré comprend et est de préférence constitué par du platine, et un support comprenant et de préférence constitué par une zéolithe ZSM-12 et un liant alumine. Un autre catalyseur de l'étape c) 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.

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

- de 1 à 90% en poids, de préférence de 3 à 80% en poids et de manière encore plus préférée de 4 à 60% en poids de zéolithe ;
- de 0,01 à 4% en poids, de préférence de 0,05 à 2% en poids d'au moins un métal du groupe VIIIB, de préférence le platine ;
- éventuellement de 0,01 à 2% en poids, de préférence de 0,05 à 1% en 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 ;

et

- éventuellement au moins un liant, de préférence l'alumine, assurant le complément à 100% en poids dans le catalyseur, par rapport au poids total du catalyseur de l'étape c).

- 5 De préférence, le catalyseur utilisé dans l'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 roues. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent
10 avantageusement être utilisées.

- De préférence, le métal noble contenu dans ledit catalyseur utilisé dans l'étape c) peut avantageusement être réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement à une température comprise entre 150 et 650°C et une pression totale
15 comprise entre 0,1 et 25 MPa. Par exemple, une réduction peut comprendre en un palier à 150°C de deux heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de deux heures à 450°C ; durant l'étape de réduction, le débit d'hydrogène peut être de 1000 normaux m³ hydrogène / m³ catalyseur et la pression totale peut être maintenue constante à 0,1 MPa. Toute méthode de réduction peut avantageusement être envisagée, soit
20 in situ (la réduction du catalyseur est opérée dans l'unité même où la réaction catalytique est réalisée), soit ex situ (la réduction est opérée hors de l'unité où la réaction catalytique est réalisée, avant chargement du catalyseur dans l'unité donc).

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).

- 25 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 réactions décrites en étape c) et au moins une partie des produits de craquage en C₄, c'est-
30 à-dire des 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 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

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)).

5 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 d'étapes de distillation, et/ou de stripage haute pression et/ou basse pression.

10 Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape e) de fractionnement de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape d) en au moins une coupe kérosène et au moins une coupe gazole.

Avantageusement, ladite étape de fractionnement permet également la séparation d'au moins une coupe gaz constituée majoritairement d'hydrocarbures légers en C₁-C₄, et d'au moins une coupe hydrocarbonée plus légère dite naphta.

15 Plus particulièrement, ladite étape de fractionnement e) permet avantageusement d'ajuster le point de coupe entre les coupes kérosène et naphta dans la gamme de température comprise entre 80 et 160°C, de préférence dans la gamme de température entre 100 et 140°C et de manière préférée autour de 120°C.

20 Plus particulièrement, ladite étape de fractionnement e) permet avantageusement d'ajuster le point de coupe entre les coupes kérosène et gazole dans la gamme de température comprise entre 250 et 300°C, de préférence dans la gamme de température comprise entre 260 et 290°C et de manière préférée autour de 280°C.

25 La mise en œuvre de ladite étape e) de fractionnement présente l'avantage de rendre le procédé selon l'invention flexible en ce qu'elle permet d'ajuster les intervalles de distillation des coupes recherchées kérosène et gazole et d'ajuster leur point de coupe et en particulier le point d'ébullition final de la coupe kérosène.

De manière optionnelle, l'étape de fractionnement e) peut aussi permettre l'équeutage de la coupe gazole, c'est-à-dire qu'elle permet l'élimination des composés ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C, de préférence supérieure à 370°C.

Dans ce mode de réalisation, au moins une coupe lourde ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C, de préférence supérieure à 370°C est avantageusement séparée dans ladite étape de fractionnement e).

5 Dans ce cas, ladite coupe lourde n'est pas recyclée ni dans l'étape a) d'hydrotraitement ni dans l'étape c) d'hydroconversion conformément à l'invention.

10 Dans l'objectif de production de coupe kérosène et gazole, les points de coupes indiqués peuvent avantageusement être adaptés soit pour maximiser les rendements d'une coupe par rapport à une autre, soit pour apporter la flexibilité au procédé et permettre le traitement de charges constituées de composés plus lourds, soit pour ajuster les propriétés des coupes aux spécifications requises.

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

15 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.

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).

20 Selon l'invention, le procédé selon l'invention ne comprend pas de recycle dans l'étape a) d'hydrotraitement et/ou l'étape c) d'hydroconversion, de tout ou partie des effluents issus de l'étape c) d'hydroconversion, des effluents issus de l'étape d) de séparation et des effluents issus de l'étape e) de fractionnement.

Description des figures

25 [Fig 1] La figure 1 représente les différentes étapes du procédé de production de kérosène et de gazole renouvelable en deux étapes, utilisant un catalyseur spécifique dans l'étape c) d'hydroconversion et comprenant une étape de fractionnement e) de l'effluent hydroconverti.

La charge issue de sources renouvelables est envoyée via la conduite 1 en mélange avec de l'hydrogène d'appoint et/ou recyclé (conduite 2) dans une étape a) d'hydrotraitement

(permettant l'hydrogénation, l'hydrodésoxygénation, l'hydrodéazotation et l'hydrodésulfuration de la charge). L'effluent hydrotraité issu de l'étape a) d'hydrotraitement est soutiré via la conduite 3 et est envoyé dans l'étape b) de séparation tri-phasique qui permet de séparer au moins un effluent gazeux riche en hydrogène (conduite 4), et au moins un effluent liquide hydrocarboné (conduite 5). L'étape b) permet également d'éliminer au moins une partie de l'eau produite par les réactions d'hydrodésoxygénation et de préférence la totalité de cette eau (conduite 6).

L'effluent liquide hydrocarboné (5) est envoyé dans une étape c) d'hydroconversion (hydroisomérisation et/ou hydrocraquage), en présence d'un flux d'hydrogène d'appoint et/ou recyclé (conduite 7) pour produire un effluent (conduite 8) qui est envoyé dans une étape d) de séparation tri-phasique permettant de séparer un 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 étape permet également l'élimination d'au moins une partie de l'eau et de préférence la totalité de l'eau résiduelle (11).

L'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d) (10) est envoyé dans une étape e) de fractionnement par distillation permettant la séparation d'une fraction gazeuse légère (12), d'une coupe hydrocarbonée naphta (13), et la co-production d'une coupe kérosène (14), et d'une coupe gazole (15). De manière optionnelle, une coupe lourde (16) peut également être séparée dans l'étape e) de fractionnement. Aucune étape de recyclage des effluents issus des étapes c), d) et e) n'est mise en œuvre.

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 MoO₃ de 22% poids, en oxyde de nickel NiO de 4% poids et en oxyde de phosphore P₂O₅ de 5% poids par rapport au poids total du catalyseur fini.

Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur d'hydroconversion non-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 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.

- 5 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% poids rapportée au solide mixte silice-alumine. Puis la suspension est séchée 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
- 10 rapport au produit anhydre. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte au travers d'une filière munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés en étuve à 140°C puis calcinés sous débit d'air sec à 550°C puis calcinés à 850°C en présence de vapeur d'eau.

Les caractéristiques du support ainsi préparé sont les suivantes :

- 15 - un diamètre moyen des mésopores mesuré par porosimétrie au mercure de 7,7 nm,
- un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure de 0,49 ml/g,
- un volume mésoporeux mesuré par porosimétrie au mercure de 0,48 ml/g,
- un volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 50 nm inférieur à 0,02 ml/g,
- une surface BET de 240 m²/g.
- 20 50 grammes d'extrudés de silice-alumine sont ensuite soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse de platine tétrammine nitrate, 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 platine du catalyseur fini après calcination est de 0,57%, sa dispersion mesurée par titrage
- 25 H_2/O_2 est de 26%, son coefficient de répartition mesuré par microsonde de Castaing de 0,87.

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 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, 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 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 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 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.

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

5 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

10 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 :

- 15 - 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

20 microsonde de Castaing de 0,91.

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

25 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.

5 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
10 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 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. On utilise 50 grammes de
15 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 ;
- 20 - 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.

25 Exemple 5 : Préparation d'un catalyseur d'hydroconversion non conforme à l'invention (C5).

Zéolithe ZSM-23.

La zéolithe ZSM-23 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-23. 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-23 :

- 5 - 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 : 24 ;
- rapport du nombre de moles de sodium divisé par le nombre de moles d'aluminium de réseau, en mole/mole, Na/Al : 0,002.

10 Préparation du support ZSM-23/alumine.

- Le support ZSM-23/alumine est obtenu par malaxage et extrusion de la zéolithe ZSM-23 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
- 15 traversé sous air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide). La teneur pondérale de la zéolithe ZSM-23 dans le support après calcination est de 9% poids.

Imprégnation du platine sur le support ZSM-23/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
- 20 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 ;
- 25 - palier de deux heures à 450°C ;
- descente à l'ambiante.

La teneur en Pt mesurée par FX sur le catalyseur C5 calciné est de 0,32% en poids, sa dispersion mesurée par titrage H_2/O_2 est de 60%, son coefficient de répartition mesuré par microsonde de Castaing de 0,94.

Exemple 6 : hydrotraitement d'une charge issue de source renouvelable selon un procédé conforme à l'invention

5

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 préalablement sulfuré, on effectue l'hydrotraitement d'huile de colza pré-raffinée de densité 920 kg/m^3 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 diméthylsulfure 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.

5 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 diméthylsulfure, 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.

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

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

Étape b): séparation de l'effluent issu de l'étape a)

La totalité de l'effluent hydrotraité issu de l'étape a) est séparée à l'aide d'un séparateur gaz/liquide de manière à récupérer une fraction légère contenant majoritairement de l'hydrogène, du propane, de l'eau sous forme de vapeur, des oxydes de carbone (CO et CO₂)
10 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 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
15 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 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 7 non conforme à l'invention : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6 selon un procédé conforme utilisant le catalyseur C2 d'hydroconversion non conforme à l'invention.

L'exemple 7 est non conforme à l'invention dans la mesure où il illustre un procédé conforme à l'invention mais utilisant un catalyseur C2 non conforme à l'invention dans l'étape c) d'hydroconversion.

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 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 50 ml de catalyseur d'hydroconversion C2, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6. Compte tenu de la nature du catalyseur C2 (métal noble), toute injection de soufre est à proscrire.

Le catalyseur C2 subit une étape de réduction sous hydrogène menée à 5,1 MPa et 400°C (pallier de 2h).

Après réduction, 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.

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 réacteur d'hydroconversion, l'effluent réactionnel est envoyé à 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, 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 est pesé séparément, étété à 120°C pour éliminer la fraction naphta, l'effluent liquide 120°C⁺ est alors repesé puis fractionné au moyen d'une colonne de distillation en deux sous-coupes : une coupe kérosène 120-X°C et une coupe gazole X°C⁺, où X est une température qui peut être adaptée par le raffineur en fonction de ses spécificités
- 5 et des cibles qu'ils souhaitent atteindre. Un exemple classique de valeur de X peut être 280 ou 290°C. Les sous-coupes sont pesés et analysés elles aussi, notamment par une mesure du point de disparation des cristaux (ASTM D5972) de la coupe kérosène 120-X°C et par une mesure de la température limite de filtrabilité TLF (NF EN 116) de la coupe gazole X°C⁺. Aucun effluent et aucune des coupes n'est recyclé.
- 10 Des paliers de température dans la gamme 250 à 400°C ont été effectués afin d'ajuster la sévérité de l'hydroconversion. La mesure (typiquement journalière) de la température limite de filtrabilité 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 une température limite de filtrabilité stable.
- 15 Les rendements des coupes sont ensuite déterminés à partir des masses pesées de chaque coupe après le fractionnement de la totalité de l'effluent liquide 120°C⁺ accumulé. Le rendement en distillats moyens, de la coupe kérosène 120-X°C et de la coupe gazole X°C⁺ sont calculés ainsi :
- Rendement 120°C⁺ (distillats moyens) = [(masse effluent liquide 120°C⁺) / (masse de charge)]
- 20 x 100, la charge correspondant ici à l'effluent carboné issu de l'exemple 6.
- Rendement 120-X°C (kérosène) = [(masse coupe liquide 120-X°C) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici est l'effluent carboné issu de l'exemple 6.
- Rendement X°C⁺ (gazole) = [(masse effluent liquide X°C⁺) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici est l'effluent carboné issu de l'exemple 6.
- 25 La masse d'effluent liquide 120°C⁺ distillée correspond à la quantité de liquide accumulée sur une certaine période de temps, typiquement 24 heures, et la masse de charge correspond à la quantité de charge injectée dans le réacteur d'hydroconversion durant la même période de temps.
- L'ajustement de température dans le réacteur a été réalisé de sorte à atteindre une cible de
- 30 température limite de filtrabilité de l'effluent liquide entre -18°C et -20°C. Le fractionnement a

été réalisé en choisissant un point de coupe de 280°C entre la coupe kérosène et la coupe gazole. Les caractéristiques obtenues sur les coupes de distillat moyen d'intérêt, la coupe kérosène (120-280°C) et la coupe gazole (280°C⁺), et selon l'exemple 7 ainsi que les conditions opératoires associées sont reportées dans le tableau récapitulatif 3. La température

5 de référence est la température nécessaire pour atteindre la cible de température limite de filtrabilité de l'effluent liquide de -18°C en utilisant un catalyseur C2 non conforme à l'invention, elle est notée « base » dans le tableau 3. Le rendement en distillat moyen 120°C⁺ est ainsi de 88% poids, réparti en coupe kérosène 120-280°C avec un rendement de 31% poids et un point de disparition des cristaux de -59°C aux spécifications exigées (point de disparition de cristaux

10 ≤ -40°C), et en coupe gazole 280°C⁺ avec un rendement de 57% poids et une température limite de filtrabilité de -11°C supérieur et non conforme aux spécifications gazole hiver (TLF ≤ -15°C) mais conforme aux spécifications gazole été (TLF ≤ 0°C).

Exemple 8 non conforme à l'invention : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6 selon un procédé conforme utilisant le catalyseur C5

15 **d'hydroconversion non conforme à l'invention**

L'exemple 8 est non conforme à l'invention dans la mesure où il illustre un procédé conforme à l'invention mais utilisant un catalyseur C5 non conforme à l'invention dans l'étape c) d'hydroconversion.

Le catalyseur d'hydroconversion C5 a été évalué au sein d'une unité pilote, représentative en

20 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

25 et à lit fixe chargé de 50 ml de catalyseur d'hydroconversion C5, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 5. Compte tenu de la nature du catalyseur C5 (métal noble), toute injection de soufre est à proscrire.

Le catalyseur C5 subit une étape de réduction sous hydrogène menée à 5,1 MPa et 400°C

30 (pallier de 2h).

Après réduction, 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) = $0,5 \text{ h}^{-1}$,
- 5 - pression totale de travail : 5,1 MPa,
- rapport hydrogène / charge : $350 \text{ Nm}^3 \text{ d'hydrogène} / \text{m}^3 \text{ de charge}$.

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.

10 Les mesures journalières effectuées ainsi que le mode d'opération sont identiques à ceux détaillés dans l'exemple 7.

La température est ajustée dans la gamme 250°C à 400°C afin d'atteindre la même cible de température limite de filtrabilité de l'effluent liquide que dans l'exemple 7. Les points de coupe du fractionnement sont aussi les mêmes que dans l'exemple 7. Les caractéristiques obtenues sur les coupes d'intérêt, la coupe kérosène ($120\text{-}280^\circ\text{C}$) et la coupe gazole ($280^\circ\text{C}+$), et selon
15 l'exemple 8 ainsi que les conditions opératoires associées sont reportées dans le tableau récapitulatif 3. La température de référence est la température nécessaire pour atteindre la cible de température limite de filtrabilité de l'effluent liquide de -18°C en utilisant un catalyseur C2 non conforme à l'invention.

20 Pour une même cible de propriété à froid de l'effluent liquide à la sortie du réacteur d'hydroconversion, le catalyseur C5 est plus actif de 7°C que le catalyseur C2.

Par ailleurs le catalyseur C5 permet d'obtenir un rendement en distillat moyen $120^\circ\text{C}+$ de 90% poids, plus élevé que le catalyseur C2 de 2 points.

En revanche, le rendement en coupe kérosène obtenu avec le catalyseur C2 est plus élevé de 15 points tandis que le rendement en coupe gazole est inférieur de 17 points par rapport
25 aux rendements obtenus avec le catalyseur C5 et mêmes points de coupe de fractionnement.

La coupe kérosène $120\text{-}280^\circ\text{C}$ obtenu par distillation a un point de disparition de cristaux de -43°C conforme aux spécifications exigées et la coupe gazole $280^\circ\text{C}+$ a une température limite de filtrabilité de -15°C conforme aux spécifications gazole hiver (TLF $\leq -15^\circ\text{C}$).

Exemple 9 non conforme à l'invention : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6 selon un procédé non conforme utilisant le catalyseur d'hydroconversion C3 conforme à l'invention.

5 L'exemple 9 est non conforme à l'invention dans la mesure où ledit procédé illustré comprend une étape de stabilisation de l'effluent hydroconverti pour production de kérosène et non pas une étape de fractionnement dudit effluent pour une coproduction de gazole et de kérosène, l'étape d'hydroconversion étant mise en œuvre sur le catalyseur C3 conforme.

10 Le catalyseur d'hydroconversion C3 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.

15 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 C3, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6. 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).

20 Après réduction, les conditions opératoires de l'unité sont ajustées afin d'effectuer l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide dans une gamme de conditions opératoires identique à celle de l'exemple 7 et en absence stricte de soufre, soit :

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 0,5 h⁻¹,
- pression totale de travail : 5,1 MPa,
- 25 - 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 réacteur d'hydroconversion, l'effluent réactionnel est envoyé à 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, 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 est pesé séparément, étêté à 120°C pour éliminer la fraction naphtha, l'effluent liquide 120°C⁺ est alors repesé et analysé, notamment par un point de disparition des cristaux (ASTM D5972) en cible kérosène.

Des paliers de température dans la gamme 250 à 400°C ont été effectués afin d'ajuster la sévérité de l'hydroconversion. La mesure (typiquement journalière) du point de disparition des cristaux 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 un point de disparition des cristaux stable.

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

Rendement 120°C⁺ (distillats moyen) = [(masse effluent liquide 120°C⁺) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent carboné issu de l'exemple 6.

Rendement 120°C⁺ (kérosène) = Rendement 120°C⁺ (distillats moyen)

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 réacteur d'hydroconversion durant la même période de temps.

L'ajustement de température dans le réacteur a été réalisé de sorte à atteindre la cible de propriété à froid du carburant suivant : kérosène. Les caractéristiques obtenues sur la coupe 120°C⁺ d'intérêt et selon l'exemple 9 ainsi que les conditions opératoires associées sont reportées dans le tableau récapitulatif 3. La température de référence est la température

nécessaire pour atteindre une température limite de filtrabilité de -18°C de l'effluent liquide en utilisant un catalyseur C2 non conforme à l'invention, elle est notée « base » dans le tableau 3.

5 Une augmentation de 3°C de la température « base » permet ainsi d'atteindre une cible kérosène (point de disparition de cristaux $\leq -40^{\circ}\text{C}$) avec le catalyseur C3. Le rendement en distillat moyen 120°C^{+} est de 83% poids pour la cible kérosène. En absence d'un fractionnement et en conditions cible kérosène, le rendement en coupe kérosène 120°C^{+} et de 83% poids (le même qu'en distillat moyen 120°C^{+}) et aucune coupe gazole n'est produite.

10 **Exemple 10 non conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6 selon un procédé non conforme utilisant le catalyseur d'hydroconversion C4 conforme à l'invention.**

L'exemple 10 est non conforme à l'invention dans la mesure où ledit procédé illustré comprend une étape de stabilisation de l'effluent hydroconverti pour production de kérosène et non pas une étape de fractionnement dudit effluent pour coproduction de gazole et kérosène, l'étape 15 d'hydroconversion étant mise en œuvre sur le catalyseur C4 conforme.

Le catalyseur d'hydroconversion C4 conforme à l'invention 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 20 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 50 ml de catalyseur d'hydroconversion C4, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6. Compte tenu de la nature du catalyseur C4 (métal noble), toute 25 injection de soufre est à proscrire.

Le catalyseur C4 subit une étape de réduction sous hydrogène menée à 5,1 MPa et 400°C (pallier de 2h).

Après réduction, les conditions opératoires de l'unité sont ajustées afin d'effectuer l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide dans une gamme de conditions 30 opératoires identique à celle de l'exemple 7, en absence stricte de soufre, soit :

- 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.

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

Les mesures journalières effectuées ainsi que le mode d'opération sont identiques à ceux détaillés dans l'exemple 9.

10 Les paliers de température sont ajustés dans la gamme 250°C à 400°C afin d'atteindre les mêmes cibles carburant que dans l'exemple 9. Pour chaque cible, les caractéristiques obtenues sur la coupe 120°C⁺ d'intérêt et selon l'exemple 10 sont reportées dans le tableau récapitulatif 3. La température de référence est la température nécessaire pour atteindre une température limite de filtrabilité de -18°C de l'effluent liquide en utilisant un catalyseur C2 non conforme à l'invention, elle est notée « base » dans le tableau 3.

15 Pour une cible kérosène (point de disparition de cristaux ≤ -40°C), la température employée avec le catalyseur C4 est plus basse de 3°C par rapport à la température « base ». Le rendement en distillat moyen 120°C⁺ est de 83% poids. En absence d'un fractionnement et en conditions cible kérosène, le rendement en coupe kérosène 120°C⁺ est de 83% poids (le même qu'en distillat moyen 120°C⁺) et aucune coupe gazole n'est produite.

20 **Exemple 11 conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6 selon un procédé conforme utilisant le catalyseur d'hydroconversion C3 conforme à l'invention suivie d'une étape de fractionnement de l'effluent hydroconverti.**

25 Le catalyseur d'hydroconversion C3 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 50 ml de catalyseur d'hydroconversion C3, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné

liquide issu de l'exemple 6. 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 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,

- 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.

Les mesures journalières effectuées ainsi que le mode d'opération sont identiques à ceux détaillées dans l'exemple 7.

- 15 La température est ajustée dans la gamme 250°C à 400°C afin d'atteindre la même cible de température limite de filtrabilité de l'effluent liquide que dans l'exemple 7. Les points de coupe du fractionnement sont aussi les mêmes que dans l'exemple 7. Les caractéristiques obtenues sur les coupes d'intérêt, la coupe kérosène (120-280°C) et la coupe gazole (280°C⁺), et selon l'exemple 11 ainsi que les conditions opératoires associées sont reportées dans le tableau
- 20 récapitulatif 3. La température de référence est la température nécessaire pour atteindre la cible de température limite de filtrabilité de l'effluent liquide de -18°C en utilisant un catalyseur C2 non conforme à l'invention.

- 25 Pour une cible de température limite de filtrabilité de -18°C de l'effluent liquide à la sortie du réacteur d'hydroconversion, le catalyseur C3 est plus actif de 7°C que le catalyseur C2 et a la même activité que le catalyseur C5. De plus, le catalyseur C3 permet d'obtenir un rendement en distillat moyen 120°C⁺ de 93% poids, plus élevé de 5 points que le catalyseur C2 et plus élevé de 3 points que le catalyseur C5.

L'étape de fractionnement permet d'avoir une coproduction de gazole et kérosène aux spécifications exigées. En revanche, dans un procédé sans étape de fractionnement, comme celui de l'exemple 9, aucune coupe gazole n'est produite.

5 Par ailleurs, dans le procédé avec étape de fractionnement conforme l'invention, la température nécessaire pour coproduire un carburant aux spécifications gazole hiver et un carburant aux spécifications kérosène est de 10°C plus basse que celle du procédé sans fractionnement avec une cible kérosène de l'exemple 9. Logiquement le rendement en distillat moyen 120°C⁺ avec l'étape de fractionnement est de 93% poids, 10 points plus élevé que celui obtenu avec le procédé sans étape de fractionnement de l'exemple 9.

10 La combinaison du catalyseur C3 avec le procédé avec une étape de fractionnement permet d'avoir une coproduction de gazole et kérosène aux spécifications exigées et de maximiser le rendement en distillat moyen 120°C⁺, en opérant à des températures plus modérées et ainsi allonger le cycle de vie du catalyseur.

Exemple 12 conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6 selon un procédé conforme utilisant le catalyseur d'hydroconversion C4 conforme à l'invention suivie d'une étape de fractionnement de l'effluent hydroconverti.

20 Le catalyseur d'hydroconversion C4 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.

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 C4, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6. Compte tenu de la nature du catalyseur C4 (métal noble), toute injection de soufre est à proscrire.

Le catalyseur C4 subit une étape de réduction sous hydrogène menée à 5,1 MPa et 400°C (pallier de 2h).

Après réduction, 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) = $0,5 \text{ h}^{-1}$,
- 5 - pression totale de travail : 5,1 MPa,
- rapport hydrogène / charge : $350 \text{ Nm}^3 \text{ d'hydrogène} / \text{m}^3 \text{ de charge}$.

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.

10 Les mesures journalières effectuées ainsi que le mode d'opération sont identiques à ceux détaillées dans l'exemple 7.

La température est ajustée dans la gamme 250°C à 400°C afin d'atteindre la même cible de température limite de filtrabilité de l'effluent liquide que dans l'exemple 7. Les points de coupe du fractionnement sont aussi les mêmes que dans l'exemple 7. Les caractéristiques obtenues sur les coupes d'intérêt, la coupe kérosène ($120\text{-}280^\circ\text{C}$) et la coupe gazole (280°C^+), et selon
15 l'exemple 12 ainsi que les conditions opératoires associées sont reportées dans le tableau récapitulatif 3. La température de référence est la température nécessaire pour atteindre la cible de température limite de filtrabilité de l'effluent liquide de -18°C en utilisant un catalyseur C2 non conforme à l'invention.

Pour une cible de température limite de filtrabilité de -18°C de l'effluent liquide à la sortie du
20 réacteur d'hydroconversion, le catalyseur C4 est plus actif de 14°C que le catalyseur C2 et de 7°C que le catalyseur C5. De plus, le catalyseur C4 permet d'obtenir un rendement en distillat moyen 120°C^+ de 95% poids, plus élevé de 7 points que le catalyseur C2 et de 5 points que le catalyseur C5.

25 L'étape de fractionnement dans le procédé permet d'avoir une coproduction de gazole et kérosène aux spécifications exigées. En revanche, dans un procédé sans étape de fractionnement, comme celui de l'exemple 10, aucune coupe gazole n'est produite.

Par ailleurs, dans le procédé avec étape de fractionnement conforme l'invention, la température nécessaire pour coproduire un carburant aux spécifications gazole hiver et un carburant aux spécifications kérosène est de 11°C plus basse que celle du procédé sans

fractionnement avec une cible kérosène de l'exemple 9. Logiquement le rendement en distillat moyen 120°C+ avec l'étape de fractionnement est de 95% poids, 12 points plus élevé que celui obtenu avec le procédé sans étape de fractionnement de l'exemple 9.

- 5 La combinaison du catalyseur C4 avec le procédé avec une étape de fractionnement permet d'avoir une coproduction de gazole et kérosène aux spécifications exigées et de maximiser le rendement en distillat moyen 120°C+, en opérant à des températures plus modérées et ainsi allonger le cycle de vie du catalyseur.

[Table 3]

	Exemple 7 non conforme	Exemple 8 non conforme	Exemple 9 non conforme	Exemple 10 non conforme	Exemple 11 conforme	Exemple 12 conforme
Catalyseur	C2	C5	C3	C4	C3	C4
Conditions opératoires						
Température °C	Base	Base-7	Base+3	Base-3	Base-7	Base-14
Pression totale (MPa)	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
Rapport H ₂ /charge Nm ³ /m ³	350	350	350	350	350	350
Volume charge/volume catalyseur/h h ⁻¹	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Rendement en distillat moyen 120°C+ % pds/charge	88	90	83	83	93	95
Coupe Gazole						
Rendement en coupe gazole %pds/charge	57	74			76	79
Propriétés de la coupe gazole						
Point de coupe °C	280°C+	280°C+			280°C+	280°C+
Température Limite de Filtrabilité °C	-11	-15			-15	-16
Masse volumique à 15°C g/cm ³	0,787	0,781			0,786	0,787
Indice de Cétane -	> 60	> 60			> 60	> 60
Teneur en soufre ppm pds	< 10	< 10			< 10	< 10
Teneur en azote ppm pds	< 1	< 1			< 1	< 1
Coupe Kérosène						
Rendement en coupe kérosène % pds/charge	31	16	83	83	17	16
Propriétés de la coupe kérosène						
Point de coupe °C	120-280	120-280	120°C+	120°C+	120-280	120-280
Point de disparition des cristaux °C	-59	-43	-52	-51	-42	-41
Masse volumique à 15°C g/cm ³	0,752	0,756	0,771	0,772	0,759	0,760
Point de fumée mm	> 25	> 25	> 25	> 25	> 25	> 25
Teneur en soufre ppm pds	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Teneur en azote ppm pds	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

Tableau 3 : rendements et propriétés des coupes gazole et kérosène obtenues pour les différents exemples de l'invention.

Exemple 13 conforme / Hydroconversion d'un mélange de n-paraffines longues (issues du procédé Fischer-Tropsch) et de n-paraffines produites par l'hydrotraitement d'huile végétale (Colza) selon un procédé conforme à l'invention.

5 La charge est composée de 15% de cires hydrotraitées issues du procédé Fischer-Tropsch et de 85% de n-paraffines produites par l'hydrotraitement d'une huile de Colza. Les courbes de distillation de chacune des charges constitutives du mélange sont indiquées sur la figure ci-contre. La teneur en 370°C+ du mélange réalisé est de l'ordre de 10%.

Elle est traitée dans les étapes d'hydrotraitement a) et de séparation b) conformément aux conditions énoncées dans l'exemple 6.

10 Dans un réacteur régulé en température de manière à assurer un fonctionnement isotherme et à lit fixe chargé de 40 ml de catalyseur d'hydroconversion C4 conforme à l'invention, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion du mélange de charges décrit. Compte tenu de la nature du catalyseur selon l'invention, toute injection de soufre est à proscrire.

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

Après réduction, les conditions opératoires de l'unité sont ajustées afin d'effectuer l'hydroconversion du mélange dans la gamme de conditions opératoires indiquées ci-dessous et en absence stricte de soufre, soit :

20 - 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.

Le flux d'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.

Les paliers de température sont ajustés dans la gamme 250°C à 400°C afin de sévérer progressivement la conversion des n-paraffines longues (cires Fischer-Tropsch) contenues dans le mélange de charge. A chaque température, la conversion des paraffines longues (C22+) est évaluée en prenant comme descripteur la conversion 370°C+ définie comme suit :

$$Conversion_{370^{\circ}C+} = \frac{Q_{370^{\circ}C+}^{feed} - Q_{370^{\circ}C+}^{outlet}}{Q_{370^{\circ}C+}^{feed}} \times 100$$

5

A chaque palier de température, une fois les performances stabilisées, on prélève l'effluent réactionnel. Celui-ci est ensuite analysé puis fractionné au moyen d'une colonne de distillation. Les coupes produites par l'étape de distillation sont les suivantes : une coupe naphta PI-130°C, une coupe kérosène 130-295°C, une coupe gazole 295-370°C et enfin une coupe
10 lourde d'inconvertis 370°C+. Les différents sous-produits sont analysés eux-aussi.

Dans un procédé conforme à l'invention, les principales performances obtenues sont les suivantes :

- **Activité** : Le catalyseur d'hydroconversion conforme à l'invention présente une activité isomérisante et craquante très satisfaisante sur les paraffines longues (C22+) issues des cires Fischer-Tropsch. L'ajustement de la température a démontré l'atteinte de
15 niveaux de conversion élevés (> 90%), dans des conditions de température raisonnables, c'est-à-dire compatibles avec les conditions imposées sur des natures de charges lipidiques plus conventionnelles (huiles végétales).
- **Sélectivité** : A chaque palier de température/conversion 370°C+, la sélectivité vers les
20 différentes coupes a été évaluée. La maximisation des rendements en kérosène, a été observée à haute conversion. Les rendements vers les différentes coupes (naphta/kérosène/gazole/inconvertis) sont donnés dans tableau 4.
- **Propriétés des coupes d'intérêt kérosène et gazole** : A chaque palier de
25 température/conversion 370°C+, un fractionnement de l'effluent liquide récolté a été réalisé conformément à l'invention de sorte à pouvoir analyser et caractériser les différents produits. Il a été observé que les coupes kérosène/gazole générés dans un procédé selon l'invention sont conformes aux principales spécifications exigées (tableau 4).

Tableau 4: Sélectivité et propriétés produits principales obtenues à 70% de conversion 370°C+
[Table 4]

	Rendements obtenus pour une conversion 370°C+ = 70% (% par rapport charge)	Caractéristiques des coupes d'intérêt principales
Naphtha (PI-130°C)	16 %	-
Kérosène (130-295°C)	44 %	Point de disparition des cristaux < -40°C Point final ASTM D86 < 300°C Point éclair > 38°C
Gazole (295-370°C)	34 %	Température limite de filtrabilité < -15°C Point T95 ASTM D86 < 360°C Point éclair > 55°C
Inconvertis (370°C+)	< 4 %	-

Ainsi, la possibilité d'hydroconvertir des n-paraffines longues (ici cires Fischer-Tropsh) en co-processing avec des n-paraffines produites par l'hydrotraitement d'une huile végétale est possible et prouvé selon un procédé conforme à l'invention. Ce résultat repose sur deux avantages majeurs du procédé conforme à l'invention :

- L'usage d'un catalyseur spécifique d'hydroconversion qui permet l'isomérisation des n-paraffines longues mais aussi leur craquage à une température raisonnable.
- L'étape de fractionnement qui permet la co-production de coupes telles que le kérosène/le gazole et une fraction lourde d'inconverti ainsi que l'ajustement des points de coupe pour satisfaire au mieux les spécifications carburants.

Exemple 14 non conforme : Hydroconversion d'un mélange de n-paraffines longues (issues du procédé Fischer-Tropsh) et de n-paraffines produites par l'hydrotraitement d'huile végétale (Colza) selon un procédé non conforme à l'invention.

5 Dans un procédé non conforme à l'invention, l'étape de stabilisation/ séparation de l'effluent située en aval de l'étape d'hydroconversion permet la production d'une coupe large de distillats moyens (de manière préférée elle comprend les composés à point d'ébullition supérieur à 120-130°C) mais ne permet pas la co-production de deux coupes d'intérêt gazole et kérosène.

10 Lorsque la charge est constituée d'une fraction de composés très lourds, tels que ceux présents dans les n-paraffines issues des cires Fischer-Tropsh (figure 1), il apparaît évident pour l'homme du métier que le respect des spécifications carburants (en particulier celles relatives au point final des produits) ne sera pas permise sans équeutage de la coupe distillats moyens.

15 Autrement dit, dans un procédé non conforme à l'invention, l'absence de fractionnement empêche l'ajustement de l'intervalle de distillation des coupes d'intérêt gazole et/ou kérosène et rend donc très compliqué voire impossible le co-traitement de la charge lipidique conventionnelle avec des composés plus lourds tels que ceux-décrits.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable pour produire simultanément une coupe gazole et une coupe kérosène, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes, et de préférence constitué par les étapes suivantes :
- 5 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
- 10 d'hydrogène/m³ de charge,
- 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 étape d'hydroconversion d'au moins une partie de l'effluent liquide hydrocarboné issu
- 15 de l'étape b) en présence d'au moins un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une phase hydrogénante comprenant au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique choisi parmi le platine et le palladium et un support comprenant au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes de code structural MTW, et la zéolithe IZM-2 seules ou en mélange, et au moins un liant, ladite étape d'hydroconversion
- 20 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,
- d) une étape de séparation d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape c) qui permet de
- 25 séparer au moins fraction gazeuse, et au moins un effluent liquide hydrocarboné,
- e) une étape de fractionnement de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d) en au moins une coupe kérosène et au moins une coupe gazole,
- aucune étape de recycle dans l'étape a) d'hydrotraitement et/ou l'étape c) d'hydroconversion, de tout ou partie des effluents issus de l'étape c) d'hydroconversion, des effluents de l'étape
- 30 d) de séparation et/ou des effluents de l'étape e) de fractionnement n'étant mise en œuvre.

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 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 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 b) de séparation est mise en œuvre par la combinaison d'un ou plusieurs séparateurs haute et/ou basse pression, et/ou d'étapes de distillation et/ou de stripage haute et/ou basse pression.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 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 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.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le métal du groupe VIII du catalyseur utilisé dans l'étape c) est le platine.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la zéolithe de code structural MTW utilisé dans le catalyseur de l'étape c) est la ZSM-12.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une phase hydrogénante comprenant du platine et un support comprenant une zéolithe IZM-2 seule et un liant alumine.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une phase hydrogénante comprenant du platine et un support comprenant une zéolithe ZSM-12 seule et un liant alumine.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel l'étape e) de fractionnement est mise en œuvre dans une colonne de distillation ou dans une étape de stripage à la vapeur suivie d'une colonne de distillation.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel au moins une coupe lourde ayant une température d'ébullition supérieure à 350°C, de préférence supérieure à 370°C est séparée dans ladite étape de fractionnement e).
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel le procédé ne comprend 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).