

PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT ET D'HYDROISOMERISATION D'HUILE VEGETALE EN UNE ETAPE UTILISANT AU MOINS UN CATALYSEUR SULFURE AVEC UNE ZEOLITHE ISOMERISANTE

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 et à la décarbonation du secteur des transports routiers et aériens.

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 telles que les huiles de colza ou soja, les graisses animales, les huiles de cuissons usagées ainsi que les mélanges de telles charges. Ces charges contiennent des structures chimiques de type triglycérides ou esters ou acides gras. Les chaînes grasses sont constituées d'une structure hydrocarbonée de longueur de chaîne variable et comprennent en générale et majoritairement de 16 à 18 atomes de carbone. On peut également citer d'autres types de charges contenant des acides gras telles que les charges Tall Oil issues de l'industrie papetière.

Une voie possible est la transformation catalytique de ces charges issues de sources renouvelables par hydrotraitement (en présence d'hydrogène) en carburant paraffinique désoxygéné. De nombreux catalyseurs métalliques ou sulfures sont connus pour être actifs pour ce type de réaction. Selon la longueur de chaînes hydrocarbonées, les paraffines linéaires obtenus sont compatibles en termes de points d'ébullition avec les hydrocarbures présents dans les bases carburants gazole et kérosène fossiles.

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.

Les catalyseurs à base de sulfures de métaux de transition permettent la production de paraffines linéaires par transformation des composés oxygénés selon deux voies réactionnelles :

- l'hydrodésoxygénation (HDO) 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 (DCO) 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.

Cette transformation conduit également à la formation de sous-produits tels que le propane (issu de la structure glycérique des corps gras) et du méthane (par réaction de méthanation des oxydes de carbones en condition d'hydrotraitement).

L'effluent liquide issu de ces procédés d'hydrotraitement, après séparation des gaz, est essentiellement constitué de n-paraffines et est substantiellement exempt d'impuretés soufrées, azotées et oxygénées. Cet effluent présente une teneur en soufre typiquement comprise entre 1 et 20 ppm poids, une teneur en azote généralement comprise entre 0,2 et 30 ppm poids et une teneur en oxygène 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 distribution des chaînes d'acide gras de la charge renouvelable à hydrotraiter.

Toutefois, cet effluent liquide ne peut généralement pas être incorporé tel quel au pool kérosène ou gazole car ne répondant pas directement à l'ensemble des spécifications carburants, par exemple en raison de propriétés à froid insuffisantes et/ou de températures d'ébullition trop élevées. En effet, les paraffines linéaires 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, C₂₀H₄₂) possède une température d'ébullition égale à 340°C et un point de fusion de 37°C. La température d'ébullition de l'écicosane est ainsi compatible avec une incorporation dans un pool gazole mais sa température de fusion peut générer des problèmes de figeage et limiter son utilisation. A titre illustratif, la température limite de filtrabilité pour un gazole hiver est au maximum de -15°C pour la réglementation en France (norme EN590). 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 D86 doit être inférieure à 300°C (norme ASTM D1655).

Selon le type de carburant visé (kérosène, ou gazole) et les spécifications carburants visés, il peut être nécessaire d'effectuer une étape supplémentaire 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 et un point d'ébullition plus bas que les paraffines linéaires correspondantes de même nombre d'atome de carbone. Par exemple le nonadécane possède un point de fusion de 32°C alors que l'un de ses isomères monobranchés, le 7-méthyl-octadécane a un point de fusion de -16°C. L'hydrocraquage permet de convertir une paraffine linéaire en paraffines linéaires ou branchées de plus petit poids moléculaire. Ceci permet d'ajuster au besoin la courbe de distillation de l'effluent pour le rendre compatible avec le pool kérosène, présentant des spécifications de propriétés à froid et de point d'ébullition maximales plus sévères. 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 en termes de point d'ébullition. L'étape d'hydroconversion est effectuée sur un catalyseur bifonctionnel présentant à la fois une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction acide de Bronsted. Les conditions 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 non incorporable aux coupes kérosène et gazole, afin de maximiser leur rendement.

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 à pores moyens (10 MR) ou larges (12MR) rend leur utilisation particulièrement adaptée pour obtenir des catalyseurs sélectifs envers l'isomérisation et l'hydroconversion. D'autres phases acides de type zéolithiques ou 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 des normales paraffines ont ainsi fait l'objet de nombreuses études académiques depuis les travaux originels des années soixante de Weisz (Weisz P, Adv catal 1962, 13, 137) ou Coonradt et Garwood (H.L. Coonradt, W.E. Garwood Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 3 (1) (1964), pp. 38-45)

Le mécanisme le plus communément admis implique tout d'abord que la n-paraffine soit déshydrogénée en n-oléfine sur un site hydro-déshydrogénante puis, après diffusion vers un site acide de Bronsted, 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, après diffusion vers un site 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 maximiser la production de paraffines isomérisées en limitant le surcraquage vers des hydrocarbures légers, 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.

Des métaux nobles (Pt, Pd) ou des métaux de transition du groupe VIB (Mo, W) associés à des métaux de transition du groupe VIII (Ni, Co) peuvent tenir le rôle de fonction hydro/déshydrogénante pour le catalyseur. Les métaux nobles sont employés sous leur forme réduite alors que les métaux de transition des groupes VIB et VIII le sont sous une forme sulfurée.

Le choix de la nature de la fonction hydro/déshydrogénante, de type métal noble ou sulfure de métaux de transition, est fonction de différents critères, de nature économique (le prix des métaux nobles est nettement plus élevé que celui des métaux de transition des groupes VIB et VIII) ou de nature de charge à convertir (impact de la présence de contaminants). Ainsi, l'activité hydro/déshydrogénante 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.

La demande de brevet US8809610 (SHELL) revendique un procédé pour la production d'hydrocarbures paraffiniques à partir d'une charge contenant des triglycérides, des diglycérides, des monoglycérides et/ou des acides gras. Ledit procédé comprend (a) une étape d'hydrodésoxygénation en présence d'hydrogène et d'un catalyseur afin d'obtenir un effluent comprenant de l'eau et des paraffines, (b) une étape de séparation de l'effluent issu de (a) pour obtenir un effluent liquide riche en paraffines et (c) une étape d'hydroisomérisation dudit effluent riche en paraffines en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant du sulfure de nickel et du sulfure de tungstène et/ou de molybdène comme phases hydrogénantes et un support comprenant de la silice-alumine et/ou une zéolithe. Il est enseigné que l'utilisation de phases sulfures à la place de métaux nobles comme phases hydrogénantes permet de ne pas avoir à éliminer complètement les impuretés de l'effluent issu de l'étape (a).

Le brevet US8039682 décrit un procédé de production de kérosène à partir d'une charge renouvelable, comprenant une étape d'hydrotraitement, d'isomérisation et d'hydrocraquage sélectif en présence d'un catalyseur multifonctionnel ou d'une série de catalyseur, une étape de séparation gaz/liquide de l'effluent obtenu suivi d'une étape de fractionnement pour produire un effluent jet, naphta et un effluent résiduel plus lourd que le jet, puis le recyclage de cet effluent résiduel dans la zone de réaction avec un taux de recycle par rapport à la charge fraîche compris entre 0,1 et 8. La fonction de désoxygénation et d'hydrogénation du catalyseur ou série de catalyseurs qui peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention peut être assurée par un métal noble tel que le platine, le palladium, le rhodium et le ruthénium ou par des métaux sulfurés tels que une phase active NiMo sulfurée ou NiW sulfurée. La fonction isomérisation et hydrocraquage sélectif peut être assurée par une zéolithe telle que par exemple les zéolithe 10-12MR telles que les zéolithes de type structural BEA, MOR, MFI ou FAU ou par une silice alumine amorphe. Le brevet cite de nombreux exemples de catalyseurs qui peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention : un catalyseur à base de Pt dispersé sur un support comprenant une zéolithe Y, un catalyseur comprenant du Pt et du Pd sur un support comprenant une zéolithe Y et de la silice alumine amorphe. Dans un autre mode de réalisation, un catalyseur comprenant Pt et/ou Pd sur une zéolithe Y, ZSM-5, une silice alumine amorphe, MOR, SAPO-11 et /ou SM3 peut être utilisé pour catalyser tous les types de réaction. Dans un autre mode de réalisation, un catalyseur comprenant une phase NiMo sulfurée sur une zéolithe Y, ZSM-5, une silice alumine amorphe, MOR, SAPO-11 et/ou SM3 peut également être utilisé. Une série de catalyseurs peut également être un enchainement de NiMo sulfuré supporté sur une silice alumine amorphe suivi d'un catalyseur à base de Pt supporté sur une silice alumine amorphe. De nombreux autres catalyseurs de

désoxygénation et d'isomérisation et d'hydrocraquage sélectifs sont également mentionnés. Par exemple une longue liste de catalyseurs d'hydrocraquage/isomérisation est citée et comprend un métal du groupe VIII tels que le Pt et/ou le Pd, et un support qui peut être amorphe ou cristallin, ledit support pouvant inclure des alumines, une silice alumine amorphe, et des zéolithes de type ferrière, ALPO-31, SAPO-I I, SAPO-31, SAPO-37, SAPO-41, SM-3, MgAPSO-31, FU-9, NU-IO, NU-23, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, MeAPO-I I, MeAPO-31, MeAPO-41, MeAPSO-11, MeAPSO-31, MeAPSO-41, MeAPSO-46, ELAPO-II, ELAPO-31, ELAPO-41, ELAPSO-I I, ELAPSO-31, ELAPSO-41. Ce brevet enseigne également qu'il serait possible de réaliser l'étape d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage sans élimination préalable de l'eau et des oxydes de carbone générés lors de l'étape d'hydrotraitement. L'exemple du brevet reporte effectivement l'enchaînement de deux catalyseurs sans pour autant spécifier leur nature et la présence de zéolithe.

Cet effet est confirmé par Brosius et al (R. Brosius, P. J. Kooyman, J. C. Q. Fletcher, ACS Catal. 2016, 6, 7710) qui s'intéressent à la réaction d'hydrocraquage de n-hexadécane sur un catalyseur Pt supporté sur une zéolithe de type MFI, ZSM-5, en présence de fortes quantités d'eau (générée in situ par déshydratation d'éthanol). Il montre que la présence d'eau réduit fortement l'activité du catalyseur, mais souligne un effet bénéfique sur la sélectivité : le craquage secondaire observé sur le catalyseur utilisant une zéolithe ZSM-5 est supprimé, seul le craquage primaire a lieu, de plus l'isomérisation est également réduite, favorisant ainsi la production d'alcane linéaires. Le mode d'action invoqué est une compétition d'adsorption entre les hydrocarbures et l'eau sur les sites acides hydrophiles. Ainsi, cette étude montre une modification drastique de l'activité et sélectivité par ajout d'eau au système réactionnel.

En tentant de développer un procédé de traitement de charges issues de source renouvelable pour produire des distillats moyens, la demanderesse a mis en évidence qu'un enchaînement d'au moins une étape d'hydrotraitement de ladite charge suivie d'une étape d'hydroisomérisation en une seule étape (c'est-à-dire sans aucune séparation intermédiaire de l'effluent issu de l'étape d'hydrotraitement) permettait d'obtenir une activité dudit catalyseur améliorée par la mise en œuvre d'un catalyseur d'hydroisomérisation spécifique comprenant une phase sulfure d'au moins un métal du groupe VIII en combinaison avec au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et un support comprenant au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes IZM-2, ZSM-12 et ZSM-23 et au moins un liant, tout en maintenant de hauts rendements en distillats moyens et de préférence en coupe gazole, par rapport à la

mise en œuvre de catalyseurs classiquement utilisés dans l'art antérieur dans un procédé en une étape.

L'obtention d'une activité catalytique du catalyseur d'hydroisomérisation élevée permet par exemple d'augmenter la durée de vie du catalyseur et de limiter la fréquence de remplacement du catalyseur frais.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé opérant en une étape comprenant une seule zone de fractionnement de l'effluent issu de l'étape d'hydroisomérisation, plus économique qu'un procédé opérant en deux étapes, tout en permettant l'obtention d'un rendement élevé en coupe distillats moyens et de préférence en coupe gazole renouvelable.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est de permettre l'utilisation d'unités d'hydrotraitement existantes sans investissement important.

Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seul 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, 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 « < ».

Objet de l'invention

Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable comprenant au moins :

a) une étape d'hydrotraitement de ladite charge en présence d'au moins un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur d'hydrotraitement comprenant une fonction hydrogénante et un support oxyde, à une température comprise entre 200 et 450°C, à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 h⁻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 1700 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge,

b) une étape d'hydroisomérisation de la totalité de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape a) en présence d'un catalyseur bifonctionnel d'hydroisomérisation en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une phase sulfure d'au moins un métal du groupe VIII en combinaison avec au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et un support comprenant au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes IZM-2, ZSM-12 et ZSM-23 et au moins un liant, ladite étape d'hydroisomérisation étant effectuée à une température comprise entre 250°C et 500°C, à une pression comprise entre 1 MPa 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 1500 Nm³/m³ de charge,

c) une étape de fractionnement de l'effluent issu de l'étape b) pour obtenir au moins une fraction gazole.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape d'hydrotraitement a) et d'hydroisomérisation b) sont réalisées en une seule étape, le procédé selon l'invention ne comprenant pas d'étape de séparation intermédiaire entre l'étape a) et l'étape b).

Description détaillée de l'invention

Charges

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

Les charges issues de sources renouvelables utilisées dans le procédé selon la présente invention sont avantageusement choisies parmi les huiles et graisses d'origine végétale ou animale, 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 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 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 chaînes de 5 à 6.

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

Les charges issues de sources renouvelables comportent généralement également différentes impuretés et notamment des hétéroatomes tels que l'azote. Les teneurs en azote dans les huiles végétales et graisses animales sont généralement comprises entre 1 ppm et 100 ppm poids environ, selon leur nature.

On peut également citer d'autres types de charges contenant des acides gras telles que les charges Tall Oil issues de l'industrie papetière.

Procédé et catalyseurs

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

Conformément à l'étape a) du procédé selon l'invention, la charge, éventuellement prétraitée, est mise au contact d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement 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 MPa et 10 MPa, de manière préférée entre 1 MPa et 6 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 MPa et 4 MPa. La vitesse spatiale horaire, soit le volume de charge par volume de catalyseur et par heure est comprise entre 0,1 h⁻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 1700 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge et de manière préférée compris entre 150 et 1500 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge.

Dans l'étape a) du procédé selon l'invention, le catalyseur d'hydrotraitement en lit fixe comprend avantageusement 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. Ce support peut également avantageusement renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. Le support préféré est un support d'alumine et de manière très préférée d'alumine η , δ ou γ .

Ledit catalyseur d'hydrotraitement est avantageusement un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII de préférence choisis parmi le nickel et le cobalt, pris seul 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 seul 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 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 35% en poids d'oxyde de molybdène (MoO₃), de préférence de 5 à 30% 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 l'étape a) est avantageusement comprise entre 5 et 45% en poids et de manière préférée comprise entre 6 et 35% en poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

Ledit catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention pourra être choisi 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 (HDO), ceci afin de maximiser la valorisation de la charge renouvelable en coupes carburant et le rendement en hydrocarbures entrant dans le domaine de distillation des kérosènes et/ou des gazoles et ainsi limiter la perte de carbone sous forme d'oxydes de carbone et de méthane. C'est pourquoi de manière préférée, on opère à une température relativement basse. Maximiser la fonction hydrogénante permet également de limiter les réactions de polymérisation et/ou de condensation conduisant à la formation de coke qui dégraderait la stabilité des performances catalytiques.

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 et de préférence le phosphore. 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, 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% et de manière préférée inférieure à 10% et elle est avantageusement d'au moins 0,001%.

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 plusieurs catalyseurs identiques ou différents. Cette étape peut être effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs avec un ou plusieurs lits catalytiques.

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

Conformément à l'étape b) du procédé selon l'invention, la totalité de l'effluent issu de l'étape a) du procédé selon l'invention est convertie en présence d'un catalyseur bifonctionnel d'hydroisomérisation en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une phase sulfure d'au moins un métal du groupe VIII en combinaison avec au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et un support comprenant au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes IZM-2, ZSM-12 et ZSM-23 et au moins un liant, ladite étape d'hydroisomérisation étant effectuée à une température comprise entre 250 et 500°C, à une pression comprise entre 1 MPa 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 1500 Nm³/m³ de charge.

De préférence, l'étape a) d'hydrotraitement et l'étape b) d'hydroisomérisation sont réalisées en une seule étape, c'est-à-dire sans aucune séparation intermédiaire de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement.

Les conditions opératoires de l'étape b) d'hydroisomérisation sont ajustées pour favoriser les réactions d'hydroisomérisation et/ou d'hydrocraquage. De préférence, l'étape b) d'hydroisomérisation du procédé selon l'invention opère à une température comprise entre 250°C et 450°C, et de manière très préférée, entre 250 et 400°C, à une pression comprise entre 2 MPa et 10 MPa et de manière très préférée, entre 1 MPa 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.

Conformément à l'invention, le catalyseur d'hydroisomérisation est un catalyseur bifonctionnel comprenant une phase sulfure d'au moins un métal du groupe VIII en combinaison avec au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et un support comprenant au

moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes IZM-2, ZSM-12 et ZSM-23 et au moins un liant oxyde-.

Ledit catalyseur d'hydroisomérisation est avantageusement un catalyseur comprenant une phase sulfure d'au moins un métal du groupe VIII de préférence choisis parmi le nickel et le cobalt, pris seul ou en mélange, en association avec au moins un métal du groupe VIB de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène, pris seul ou en mélange. De préférence ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprend une phase sulfure de nickel et de molybdène, une phase sulfure de nickel, de molybdène et de tungstène ou une phase sulfure de nickel et de tungstène. De manière préférée, ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprend une phase sulfure de nickel et de tungstène.

La teneur en métal du groupe VIB et de préférence en tungstène et/ou molybdène est avantageusement comprise en équivalent oxyde entre 5 et 45% en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 10 et 40% en poids et de manière très préférée entre 15 et 35% en poids et la teneur en métal du groupe VIII et de préférence en nickel et/ou cobalt dudit catalyseur est avantageusement comprise en équivalent oxyde entre 0,5 et 10% en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 1 et 8% en poids et de manière très préférée entre 1,5 et 6% en poids. Selon l'invention, ledit catalyseur est utilisé sous sa forme sulfurée.

Ledit catalyseur utilisé dans l'étape b) d'hydroconversion du procédé selon l'invention peut également avantageusement contenir un élément dopant choisi parmi le phosphore et le bore, pris seuls ou en mélange et de préférence le phosphore. 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, 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% et de manière préférée inférieure à 10% et elle est avantageusement d'au moins 0,001%.

Les métaux sont avantageusement introduits dans le catalyseur par toute méthode connue de l'homme du métier, comme par exemple le comalaxage, l'imprégnation à sec, l'imprégnation en excès ou l'imprégnation par échange.

Le catalyseur d'hydroisomérisation comprend en outre, avantageusement au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes IZM-2, ZSM12 et ZSM23 et au moins un liant oxyde.

De préférence, la zéolithe est choisie parmi les zéolithes ZSM-12 et ZSM-23.

Ledit liant est avantageusement choisi parmi la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), les argiles, l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de bore (B_2O_3) et la zircone (ZrO_2) pris seul ou en mélange. De préférence, ledit liant est choisi parmi la silice, la silice alumine et l'alumine et de manière encore plus préférée, ledit liant est l'alumine sous toutes ses formes connues de l'homme du métier, telle que par exemple l'alumine gamma.

Un catalyseur d'hydroisomérisation préféré comprend et est de préférence constitué par une phase sulfure de nickel et de tungstène et un support comprenant et de préférence constitué par au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes ZSM-12 et ZSM-23 et au moins un liant alumine.

De préférence, ledit support comprend de 10 à 50 %poids de zéolithe, de manière préférée de 12% à 45% en poids, et de manière très préférée entre 15% et 40% en poids, par rapport au poids total dudit support.

L'étape a) d'hydrotraitement et l'étape b) d'hydroisomérisation peuvent avantageusement être réalisées dans un seul réacteur ou dans des réacteurs différents et de préférence dans un seul réacteur.

Dans le cas où l'étape a) et l'étape b) sont réalisées dans un seul réacteur, un ou plusieurs lits catalytiques comprenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement peuvent être mis en œuvre. De même, un ou plusieurs lits catalytiques comprenant au moins un catalyseur d'hydroisomérisation selon l'invention peuvent également être mis en œuvre.

La proportion du catalyseur d'hydrotraitement dans l'étape d'hydrotraitement a) représente avantageusement entre 50 et 90 % et de préférence entre 55 et 85% du volume total de catalyseur.

La proportion du catalyseur d'hydroisomérisation dans l'étape d'hydroisomérisation b) représente avantageusement entre 10 et 50 % et de préférence entre 15 et 45% du volume total de catalyseur.

On entend par volume total de catalyseur, la somme du volume de catalyseur d'hydrotraitement et du volume du catalyseur d'hydroisomérisation contenu respectivement

dans les étapes a) et b), que les étapes a) et b) soient mises en œuvre dans un seul réacteur ou dans plusieurs réacteurs.

Conformément à l'étape c) du procédé selon l'invention, l'effluent issu de l'étape b) subit une étape de fractionnement permettant de récupérer au moins une fraction gazole.

De préférence ladite étape c) comprend une étape de séparation gaz liquide suivie d'une étape d'élimination de l'eau.

Ladite étape c) peut également avantageusement comprendre une étape de distillation atmosphérique et éventuellement une distillation sous vide, pour obtenir au moins une fraction distillat moyen.

Ladite étape c) a pour but de séparer les gaz du liquide, d'éliminer l'eau et notamment, de récupérer les gaz riches en hydrogène pouvant contenir également des légers tels que la coupe $C_1 - C_4$ et au moins une coupe gazole, éventuellement au moins une coupe kérosène et éventuellement au moins une coupe naphta.

EXEMPLES

Les exemples 1 à 6 décrivent la préparation de catalyseurs C1 à C6.

Les exemples 7 à 11 décrivent l'évaluation en hydrotraitement et hydroisomérisation d'une charge issue de source renouvelable des enchaînements du catalyseur avec C1 avec l'un des catalyseurs C2 à C6.

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

Le catalyseur est à base de nickel, molybdène et phosphore sur alumine avec des teneurs en oxyde de molybdène MoO_3 de 22% poids, en oxyde de nickel NiO de 4% poids et en oxyde de phosphore P_2O_5 de 5% poids par rapport au poids total du catalyseur fini support sur alumine gamma. La mise en forme est réalisée à travers une filière munie d'orifices de 1.85 mm de diamètre. Ce catalyseur est obtenu par imprégnation à sec d'une solution aqueuse comprenant les précurseurs de métaux (trioxyde de molybdène et hydroxycarbonate de nickel) et d'acide orthophosphorique. Le catalyseur subit ensuite une étape de calcination.

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

Pour la préparation du support du catalyseur, un mélange entre le gel d'alumine et la zéolithe ZSM-12 est mis en forme par malaxage-extrusion, à travers une filière munie d'orifices quadrilobes de 1,5 mm de diamètre séché à 80°C et calciné à 550°C. La teneur en ZSM12 dans le support est de 19% poids.

Les extrudés de support sont ensuite soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse de métatungstate d'ammonium et de nitrate de nickel laissés à maturer en maturateur à eau durant 24 heures à température ambiante, séchés à 120°C pendant 5 heures puis calcinés durant deux heures sous air sec en lit traversé à 450°C (rampe de montée en température de 5°C/min). La teneur pondérale en oxyde de tungstène WO_3 du catalyseur fini après calcination est de 28%, la teneur en oxyde de nickel NiO est de 3,6%.

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

Pour la préparation du support du catalyseur, un mélange entre le gel d'alumine et la zéolithe ZSM-23 est mis en forme par malaxage-extrusion, à travers une filière munie d'orifices quadrilobes de 1.85 mm de diamètre et calciné à 550°C. La teneur en ZSM23 dans le support est de 40% poids.

Les extrudés de support sont ensuite soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse de trioxyde de molybdène, d'hydroxycarbonate de nickel et d'acide phosphorique laissés à maturer en maturateur à eau durant 24 heures à température ambiante et séchés à 120°C pendant 5 heures. La teneur pondérale en oxyde de molybdène MoO_3 du catalyseur fini après séchage est de 24%, la teneur en oxyde de nickel NiO est de 4,7% et la teneur en phosphore P_2O_5 est de 5,7%.

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

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.

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

Les extrudés de support sont ensuite soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse de métatungstate d'ammonium et de nitrate de nickel laissés à maturer en maturateur à eau durant 24 heures à température ambiante, séchés à 120°C pendant 5 heures puis calcinés durant deux heures sous air sec en lit traversé à 450°C (rampe de montée en température de 5°C/min). La teneur pondérale en oxyde de tungstène WO_3 du catalyseur fini après calcination est de 27%, la teneur en oxyde de nickel NiO est de 3,9%.

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

Pour la préparation du support du catalyseur, un mélange entre le gel d'alumine et la zéolithe USY (ayant un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 15$ at/at et un paramètre de maille de 24.28 Å) est mis en forme

par malaxage-extrusion, à travers une filière munie d'orifices trilobes de 2 mm de diamètre séché à 80°C puis calciné à 550°C. La teneur en USY dans le support est de 17,5% poids.

Les extrudés de support sont ensuite soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse d'oxyde de molybdène, d'hydroxycarbonate de nickel et d'acide phosphorique laissés à maturer en maturateur à eau durant 24 heures à température ambiante et séchés à 120°C pendant 5 heures. La teneur pondérale en oxyde de molybdène MoO_3 du catalyseur fini après séchage est de 19%, la teneur en oxyde de nickel NiO est de 3,7% et la teneur en phosphore P_2O_5 est de 4.5%.

Exemple 6 : Préparation d'un catalyseur d'hydroconversion conforme à l'invention (C6)

Pour la préparation du support du catalyseur, un mélange entre le gel d'alumine et la zéolithe ZSM-23 est mis en forme par malaxage-extrusion à travers une filière munie d'orifices quadrilobes de 1,5 mm de diamètre et calciné à 550°C. La teneur en ZSM23 dans le support est de 18% poids.

Les extrudés de support sont ensuite soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse de trioxyde de molybdène, d'hydroxycarbonate de nickel et d'acide phosphorique laissés à maturer en maturateur à eau durant 24 heures à température ambiante et séchés à 120°C pendant 5 heures. La teneur pondérale en oxyde de molybdène MoO_3 du catalyseur fini après séchage est de 24%, la teneur en oxyde de nickel NiO est de 4,7% et la teneur en phosphore P_2O_5 est de 5,7%.

Exemple 7 à 11 : Evaluation en Hydrotraitement et hydroconversion d'une charge issue de source renouvelable selon un procédé conforme à l'invention des enchainements du catalyseur C1 avec les catalyseurs à C2 à C6

Dans un réacteur régulé en température de manière à assurer un fonctionnement isotherme et à lit fixe chargé de 60% en volume de catalyseur d'hydrotraitement C1 et de 40% en volume de catalyseur d'hydroconversion. Le catalyseur C1 est placé en entrée de réacteur et le catalyseur d'hydroconversion en deuxième position (en sortie de réacteur). Les catalyseurs étant préalablement sulfurés, on effectue l'hydrotraitement et l'hydroconversion d'huile de colza pré-raffinée de densité 920 kg/m^3 présentant une teneur en oxygène de 11% poids. 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.

Tableau 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 l'huile de colza utilisée comme charge pour l'hydrotraitement

Avant l'hydrotraitement de la charge, les catalyseurs sont sulfurés in-situ dans l'unité, avec de l'isane additivé de 2% en poids de diméthylsulfure, sous une pression totale de 7 MPa, un rapport hydrogène / gazole additivé de 1000 Nm³ par m³. Le volume de charge de sulfuration par volume de catalyseur et par heure est fixé à 0,41. La sulfuration est effectuée durant 12 heures à 350°C, avec une rampe de montée en température de 10°C par heure.

Après sulfuration, les conditions opératoires de l'unité sont ajustées afin d'effectuer l'hydrotraitement et l'hydroconversion de la charge :

- VVH (volume de charge / volume total de catalyseur / heure) : 0.41 h⁻¹,
- pression totale de travail : 7 MPa,

- rapport hydrogène / charge : 1000 Nm³ d'hydrogène / m³ de charge,

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

Des paliers de température à 340 à 355°C sont effectués afin de varier la sévérité de l'hydroconversion.

En sortie d'unité, une analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse et un compteur gaz permettent de calculer la masse d'hydrocarbures légers produits et présent dans le flux d'hydrogène.

L'effluent liquide est accumulé pendant 12 heures. Ledit effluent liquide est ensuite pesé puis analysé par distillation simulée (ASTM D2887) pour déterminer le rendement en distillat moyen (coupe 120°C+, correspondant aux hydrocarbures présents dans la fraction gaz et liquide dont la température d'ébullition est de plus de 120°C).

Le rendement en distillat moyen est calculé ainsi :

Rendement (distillat moyen) = [(masse effluent liquide* %coupe 120°C+/100+ masse [C8-C13]gaz) / (masse effluent liquide + masse d'hydrocarbures légers(gaz) + masse eau + masse CO_x)] * 100

La masse effluent liquide correspond à la masse de la recette liquide accumulée pendant 12 heures

Le %coupe 120°C+ est obtenu par la distillation simulée : fraction massique de l'effluent liquide dont le point d'ébullition est supérieur à 120°C

La masse [C8-C13]gaz est obtenue par l'analyse en ligne par chromatographie gazeuse du flux d'hydrogène en sortie d'unité. Elle correspond à la masse des composés hydrocarbonés dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 8 et 13.

La masse d'eau est la somme de la masse d'eau décantée présente dans l'effluent liquide et la masse d'eau présente dans les gaz et analysée en ligne par chromatographie en phase gazeuse.

La masse de CO_x est la masse d'oxydes de carbone (CO et CO₂) présents dans la phase gaz, elle est déterminée par analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse.

Par ailleurs le point de trouble est déterminé par la méthode ASTM D5773.

Selon l'exemple 7 (conforme à l'invention), la première zone est chargée avec le catalyseur C1 (60 % du volume), puis la deuxième avec le catalyseur C2 (40 % du volume).

Selon l'exemple 8 (conforme à l'invention), la première zone est chargée avec le catalyseur C1 (60 % du volume), puis la deuxième avec le catalyseur C3 (40 % du volume).

Selon l'exemple 9 (non conforme à l'invention), la première zone est chargée avec le catalyseur C1 (60 % du volume), puis la deuxième avec le catalyseur C4 (40 % du volume).

Selon l'exemple 10 (non conforme à l'invention), la première zone est chargée avec le catalyseur C1 (60 % du volume), puis la deuxième avec le catalyseur C5 (40 % du volume).

Selon l'exemple 11 (conforme à l'invention), la première zone est chargée avec le catalyseur C1 (60 % du volume), puis la deuxième avec le catalyseur C6 (40 % du volume).

Le catalyseur C4 est défini comme référence. Les critères de performance sont les suivants :

- Activité convertissante exprimée par l'augmentation de température par rapport à la référence nécessaire pour atteindre un point de trouble de -7°C de l'effluent liquide. Une valeur négative traduit un gain d'activité.
- Rendements en distillats moyens obtenus pour un point de trouble de l'effluent liquide de -7°C. il est exprimé comme un écart par rapport à la référence. Une valeur négative traduit une perte de rendement

Les principales caractéristiques des effluents produits et les conditions opératoires associées sont reportées dans le tableau 3.

Tableau 2

Exemple	Catalyseur d'hydroisomérisation	Teneur en zéolithe dans le support du catalyseur d'hydroisomérisation (%poids)	Ecart de température (°C) pour un point de trouble de -7°C	Ecart de rendement en distillat moyen à un point de trouble de -7°C (% poids)
Exemple 7 (conforme)	C2 - NiW/ZSM-12	19%	-34	-7
Exemple 8 (conforme)	C3 - NiMoP/ZSM-23	40%	-26	-5
Exemple 9 (non-conforme)	C4 - NiW/SiAl	-	BASE	BASE
Exemple 10 (non-conforme)	C5 - NiMoP/USY	17,5%	-45	-39
Exemple 11 (conforme)	C6 - NiMoP/ZSM-23	18%	-23	+2

Tableau 2 : Principales caractéristiques des effluents produits par hydrotraitement et hydroisomérisation

Le catalyseur C2 conforme permet la production de coupe gazole avec un gain d'activité convertissante de 34°C par rapport au cas de base tout en maintenant un haut rendement en distillat moyen.

Le catalyseur C3 conforme permet la production de coupe gazole avec un gain d'activité convertissante de 26°C par rapport au cas de base tout en maintenant un haut rendement en distillat moyen.

Le catalyseur C5 non conforme permet la production de coupe gazole avec un fort gain d'activité convertissante de 45°C par rapport au cas de base, mais le rendement en distillat moyen est très dégradé.

Le catalyseur C6 conforme permet la production de coupe gazole avec un gain d'activité convertissante de 23°C par rapport au cas de base tout en maintenant un haut rendement en distillat moyen.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable comprenant au moins les étapes suivantes :

a) une étape d'hydrotraitement de ladite charge en présence d'au moins un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur d'hydrotraitement comprenant une fonction hydrogénante et un support oxyde, à une température comprise entre 200 et 450°C, à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 h⁻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 1700 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge,

b) une étape d'hydroisomérisation de la totalité de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape a) en présence d'un catalyseur bifonctionnel d'hydroisomérisation en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une phase sulfure d'au moins un métal du groupe VIII en combinaison avec au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et un support comprenant au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes IZM-2, ZSM-12 et ZSM-23 et au moins un liant, ladite étape d'hydroisomérisation étant effectuée à une température comprise entre 250°C et 500°C, à une pression comprise entre 1 MPa 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 1500 Nm³/m³ de charge,

c) une étape de fractionnement de l'effluent issu de l'étape b) pour obtenir au moins une fraction gazole.

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, 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 MPa et 6 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 h⁻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 750 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur d'hydrotraitement en lit fixe mis en œuvre dans l'étape a) comprend avantageusement 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) d'hydroisomérisation opère à une température comprise entre 250°C et 450°C, et de manière très préférée, entre 250 et 400°C, à une pression comprise entre 2 MPa et 10 MPa et de manière très préférée, entre 1 MPa et 9 MPa, à une vitesse volumique horaire 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 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..
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprenant une phase sulfure d'au moins un métal du groupe VIII de préférence choisis parmi le nickel et le cobalt, pris seul ou en mélange, en association avec au moins un métal du groupe VIB de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène, pris seul ou en mélange.
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprend une phase sulfure de nickel et de molybdène, une phase sulfure de nickel, de molybdène et de tungstène ou une phase sulfure de nickel et de tungstène.
8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprend une phase sulfure de nickel et de tungstène.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la zéolithe est choisie parmi les zéolithes ZSM-12 et ZSM-23.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel l'étape a) d'hydrotraitement et l'étape b) d'hydroisomérisation sont réalisées en une seule étape.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de séparation intermédiaire entre l'étape a) et l'étape b).