

Description

Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE KEROSENE RENOUVELABLE PAR HYDROPROCESSING EN 2 ETAPES UTILISANT UN CATALYSEUR SPECIFIQUE DANS L'ETAPE D'HYDROCONVERSION AVEC RECYCLAGE D'UNE FRACTION LOURDE

5 Domaine de l'invention

La recherche de nouvelles sources d'énergies renouvelables pour la production de carburants constitue un enjeu majeur pour répondre à la fois 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 (cire) 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 sources renouvelables 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
5 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
10 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
15 points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à
basses températures. Par exemple, l'écicosane (paraffine linéaire à 20 atomes de carbone,
C₂₀H₄₂) possède une température d'ébullition égale à 340°C et un point de fusion de 37°C. La
température d'ébullition de l'écicosane est ainsi compatible avec une incorporation dans un pool
gazole mais sa température de fusion peut générer des problèmes de figeage et limiter son
20 utilisation. A titre illustratif, la température limite de filtrabilité pour un gazole hiver est au
maximum de -15°C. Par ailleurs la température d'ébullition de l'écicosane le rend non
incorporable au pool kérosène, pour lequel la température finale de la courbe de distillation
doit être inférieure à 300°C.

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

permet d'ajuster au besoin la courbe de distillation de l'effluent pour le rendre compatible avec le pool kérosène. A titre illustratif, l'hydrocraquage d'une molécule d'éicosane 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.

5 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 pour être incorporés dans le pool kérosène ou

10 gazole.

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

15 catalyseurs sélectifs envers l'isomérisation. D'autres phases acides de type zéolithiques ou non zéolithiques telles que les aluminés halogénés (chlorés ou fluorés notamment), les aluminés phosphorés, silice-aluminés ou encore les aluminés silicés peuvent également être mises en œuvre.

Toutefois, il est bien connu que des facteurs autres que la phase acide ont un impact sur

20 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 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

25 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 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

30 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

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

5 une gamme de conditions opératoires fixées.

La proximité entre les deux fonctions du catalyseur peut également avoir un impact sur les performances du catalyseur bifonctionnel. Ainsi, Zecevic et coll. (Nature, 2015, 528, 245-254) ont récemment étudié l'impact de la localisation du platine sur les performances en hydroisomérisation de paraffines longues (n-décane, n-nonadécane, pristane) d'un catalyseur

10 bifonctionnel utilisant la zéolithe USY comme phase acide et une matrice alumine. Il est observé que le catalyseur bifonctionnel pour lequel le platine est déposé sur l'alumine est systématiquement plus sélectif en isomérisation que le catalyseur pour lequel le platine est déposé dans la zéolithe. Au vu de ces résultats l'homme de l'art est donc enclin à privilégier une localisation de la fonction hydrogénante sur la matrice alumine plutôt que sur la phase

15 acide pour améliorer la sélectivité en isomérisation. D'un point de vue de l'activité, la localisation du platine sur la matrice alumine a un impact variable selon la paraffine longue considérée : impact positif en ce qui concerne le n-décane, impact marginal en ce qui concerne le n-nonadécane et enfin impact négatif en ce qui concerne le pristane.

Des métaux nobles (Pt, Pd) ou des métaux de transition du groupe VIB (Mo, W) associés à

20 des métaux de transition du groupe VIII (Ni, Co) peuvent tenir le rôle de fonction hydrogénante pour le catalyseur. Les métaux nobles sont employés sous leur forme réduite alors que les métaux de transition le sont sous une forme sulfurée. Pour ces derniers, il existe un effet de synergie connu entre les métaux de transition du groupe VIA et les métaux de transition du groupe VIII, généralement attribué à la décoration des phases sulfures du groupe VIB par les

25 métaux de transition du groupe VIII. On parle alors de phases sulfure de molybdène ou de tungstène promues par du nickel ou du cobalt (« CoMoS », « NiMoS », « NiWS »). Cet effet de synergie se traduit par une augmentation de l'activité catalytique de la phase promue comparativement à une phase non promue.

Le choix de la nature de la fonction hydrogénante, de type métal noble ou sulfure, est fonction

30 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 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
- 10 présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydroisomérisation, d'un effluent issu de l'effluent 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,
- 15 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
- 20 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. 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
- 25 coupe gazole obtenue subit ensuite une étape d'hydrocraquage.

- 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
- 30 dans ledit effluent hydroisomérisé. Ladite coupe gazole subit une étape d'hydrocraquage ou d'hydroisomérisation pour obtenir un effluent hydrocraqué comprenant une coupe kérosène. Au contraire de la présente invention, ledit procédé comprend donc soit une étape

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

Dans un troisième mode de réalisation revendiqué en revendication 19, ledit procédé comprend une étape de séparation dudit effluent hydroisomérisé en un effluent vapeur et un effluent liquide; une étape de distillation de l'effluent liquide ou de l'effluent hydroisomérisé pour obtenir une coupe kérosène et une coupe gazole, et une étape d'hydrocraquage de ladite coupe gazole pour obtenir un effluent hydrocraqué comprenant une coupe kérosène. 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.

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. 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 gasoil 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
- b) Une étape de séparation de l'effluent hydrotraité issu de a) en une fraction gazeuse riche en hydrogène et une fraction liquide hydrocarbonée

- c) Une étape d'élimination de l'H₂S dissout dans l'effluent liquide hydrocarboné issu de b)
- d) Une étape d'hydroisomérisation d'au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape b) sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII ou une
5 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,
- 10 e) Une étape de séparation de l'effluent issu en une fraction gazeuse riche en hydrogène et en au moins une fraction gazole,

Le recycle des fractions gazeuses issues des étapes b) et/ou de e) de séparation dans les étapes a) et/ou d) est mentionné avec pour cible une meilleure maîtrise de l'exothermicité des réactions au sein de l'étape a). Aucun recycle d'une partie de la fraction gazole obtenue ou
15 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 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
20 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 d'hydrodéaromatization afin de la rendre compatible avec les spécifications produits en vigueur, notamment l'abattement de la teneur en aromatiques.

25 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
30 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 ébullition supérieur ou égal à 200°C. La coupe ayant un point 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
5 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) effectuée sur tamis moléculaire. Plus particulièrement, le passage
10 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
15 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,
20 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.

25 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
30 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 maîtriser 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 VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène et au moins un support amorphe de type alumine dopée, silice alumine ou un support zéolithique comprenant de préférence une zéolithe de type structural TON (NU-10), FER (ferrierite), EUO (EU-1 ou ZSM-50) ou les zéolithes ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 et EU-11 seule ou en mélange. Tout ou partie de l'effluent hydroisomérisé est ensuite envoyé dans une étape de fractionnement pour obtenir une fraction gazeuse, une fraction naphta et une fraction distillats moyens comprenant le gazole et le kérosène. Une partie de la fraction 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 à froid d'une coupe diesel produite à partir de charges renouvelables. Le procédé comporte une étape d'hydrogénation/déoxygénation des charges renouvelables permettant la production d'un effluent n-paraffinique suivie d'une étape d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage sélectif de l'effluent n-paraffinique. L'effluent récolté après hydroisomérisation et hydrocraquage sélectif est ensuite sélectivement séparé pour produire au moins un flux gazole comprenant une partie des paraffines ayant un point d'ébullition dans la gamme du gazole, au moins un flux 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 naphta. Le flux recycle est avantageusement recyclé à l'étape d'hydroisomérisation et hydrocraquage sélectif. Le catalyseur d'hydroisomérisation utilisé peut comprendre un métal du groupe VIII choisi parmi le Pt et le Pd, seul ou en combinaison et un support qui peut être amorphe ou cristallin choisi parmi l'alumine, la silice alumine amorphe, la ferrierite, ALPO-31, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-37, SAPO-41, SM-3, MgAPSO-31, FU-9, NU-10, NU-23, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, MeAPO-11, MeAPO-31, MeAPO-41, MgAPSO-11, MgAPSO-31, MgAPSO-41, MgAPSO-46, ELAPSO-11, ELAPSO-3, EMAPSO-41, ELAPSO-11, ELAPSO-31, ELAPSO-41, laumontite, cancrinite, offretite, stillbite sous forme hydrogène, mordenite sous forme magnésium ou calcium, et partheite sous forme calcium ou magnésium, seule ou en combinaison.

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 d'aviation. Plus particulièrement, l'objet de l'invention est de fournir une coupe hydrocarbonée

5 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 d'isomérisation comprenant un métal du groupe VIII choisi parmi le platine, le palladium, et le

10 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.

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.

15 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.

20 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 °C 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 carbone par molécule (ou 36°C de point

25 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°C 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.

30 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.

5 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
10 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 pour la production sélective d'une coupe kérosène, la demanderesse a
15 découvert que 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 de hydroconversion (réactions d'hydroisomérisation et/ou d'hydrocraquage) des paraffines linéaires issues de l'étape d'hydrodésoxygénation de
20 charges renouvelables, combinée à la mise en œuvre d'une étape de recycle dans l'étape d'hydroconversion, de tout ou partie d'une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C séparée à l'issue de l'étape d'hydroconversion, présentait un fort intérêt.

25 **Objet de l'invention**

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

a) une étape d'hydrotraitement de ladite charge en présence d'un catalyseur en lit fixe, ledit
30 catalyseur 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 2000 Nm³ 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
5 liquide aqueux,

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
10 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 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
15 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 hydrocarboné issu de l'étape d) en au moins une coupe kérosène, au moins une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre
20 250 et 300°C,

Ledit procédé comprenant une étape de recyclage de tout ou partie de ladite coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C issue de ladite étape e) de fractionnement dans ladite étape c) d'hydroconversion.

Un avantage de la présente invention est de fournir un procédé de traitement d'une charge
25 issue d'une source renouvelable en deux étapes pour produire une coupe 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 la coupe kérosène produite. La mise en œuvre de l'étape d'hydroconversion avec le catalyseur
30 spécifique selon l'invention permet également, aux cibles de propriétés à froid visées, de maximiser le rendement en ladite coupe kérosène d'intérêt produite dans ledit procédé.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable pour produire au moins une coupe kérosène, en 2 étapes et comprenant une étape d'hydrotraitement et une étape d'hydroconversion permettant d'obtenir un gain en rendement en coupe kérosène par la mise en œuvre dans l'étape

5 d'hydroconversion d'un catalyseur spécifique et du recyclage dans ladite étape d'hydroconversion d'une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C.

La mise-en-œuvre du procédé et en particulier d'un tel recyclage permet de maximiser la sélectivité du procédé vers ladite coupe kérosène d'intérêt tout en maximisant la conversion

10 de la charge renouvelable. Plus particulièrement, les conditions opératoires de l'étape d'hydroconversion ainsi que le point de coupe de ladite coupe kérosène peuvent être conjointement adaptées pour maximiser les rendements en coupe d'intérêt kérosène.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un mode de fractionnement de l'effluent d'hydroconversion qui offre de la flexibilité sur l'ajustement des intervalles de

15 distillation de la coupe kérosène (point de coupe ajustable avantageusement dans la gamme 120 à 300°C pour une production maximale de kérosène).

Un avantage de la présente invention est de permettre le traitement de charges de source renouvelable plus lourdes au sein dudit procédé grâce à la mise en œuvre de l'étape e) de fractionnement et de recyclage de ladite coupe lourde dans l'étape c) d'hydroconversion par

20 rapport à des procédés de l'art antérieur ne mettant pas en œuvre une telle étape de fractionnement.

Description détaillée de l'invention

Charges

25 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 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 (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, 5 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. 10

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 15 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.

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 20 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 sont généralement comprises entre 1 ppm et 1000 ppm poids environ, selon 25 leur nature.

Procédé et catalyseurs

De manière avantageuse, la charge peut subir préalablement à l'étape a) du procédé selon 30 l'invention une étape de pré-traitement ou pré-raffinage de façon à éliminer, par un traitement approprié, des contaminants tels que des métaux, comme les composés alcalins par exemple

sur des résines échangeuses d'ions, les alcalino-terreux et le phosphore. Des traitements appropriés peuvent par exemple être des traitements thermiques et/ou chimiques bien connus de l'homme du métier.

Conformément à l'étape a) du procédé selon l'invention, la charge, éventuellement prétraitée, est mise au contact d'un catalyseur en lit fixe à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence entre 220 et 350°C, de manière préférée entre 220 et 320°C, et de manière encore plus préférée entre 220 et 310°C. La pression est comprise entre 1 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 2000 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge et de manière préférée compris entre 150 et 1000 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge.

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

Ledit catalyseur est avantageusement un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII de préférence choisis parmi le nickel et le cobalt, pris seuls ou en mélange, de préférence en association avec au moins un métal du groupe VIB de préférence choisis 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 entre 1 et 5% en poids d'oxyde de nickel et la teneur en oxydes de métaux des groupes VIB et de préférence en trioxyde de molybdène est avantageusement comprise entre 1 et 30% en poids de trioxyde de molybdène (MoO₃), de préférence de 5 à 25% en poids, les pourcentages étant exprimés en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII dans le catalyseur utilisé dans 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.

5 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 hydrodéoxygénation, ceci afin de maximiser le rendement en hydrocarbures entrant dans le domaine de distillation des kérosènes et/ou des gazoles. C'est pourquoi de manière préférée, on opère à une température relativement basse. Maximiser la
10 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.

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
15 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% en poids et de manière préférée inférieure à 10% en poids et elle est avantageusement d'au
20 moins 0,001% en poids.

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

D'autres catalyseurs préférés sont les catalyseurs décrits dans la demande de brevet EP 2
25 210 663 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.

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 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.

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 CO₂, au moins un effluent hydrocarboné liquide constitué de n-paraffines et au moins un effluent liquide aqueux contenant l'eau produite par les réactions mises en œuvre dans l'étape a). Ledit effluent liquide hydrocarboné présente de préférence une teneur en soufre inférieure à 10 ppm poids, une teneur en azote inférieure à 2 ppm poids.

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'invention, le procédé comprend une étape c) d'hydroconversion d'au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape b) du procédé en présence d'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 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 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 avantageusement 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 3 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 (définie par rapport au débit de charge de l'étape c), hors recycle) 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 (ratio défini par rapport au débit de charge de l'étape c), hors recycle).

Le procédé selon l'invention est un procédé flexible qui permet par la mise en œuvre de conditions opératoires ajustées dans l'étape d'hydroconversion c), combinée à la mise en œuvre d'un catalyseur spécifique dans ladite étape c) et à une étape e) de fractionnement final permettant la séparation d'au moins une coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris
5 entre 250 et 300°C qui est recyclée dans ladite étape c), de maximiser le rendement en coupe kérosène obtenue.

Selon l'invention, une partie et de préférence la totalité de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape b) est envoyé dans ladite étape c) d'hydroconversion en mélange avec tout ou partie de la coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C qui est recyclé
10 dans ladite étape c) et issue de l'étape e) de fractionnement final.

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

Selon un mode de réalisation préféré, la coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C issue de l'étape de fractionnement e) est avantageusement mélangée avec
15 tout ou partie de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape b) en amont du réacteur d'hydroconversion puis ce mélange est injecté dans le premier lit catalytique de l'étape c) dans le cas où ladite étape d'hydroconversion comprend plusieurs lits catalytiques.

Dans un autre mode de réalisation, la coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C issue de l'étape de fractionnement e) est avantageusement injectée dans
20 un lit intermédiaire du réacteur d'hydroconversion dans le cas où ladite étape d'hydroconversion comprend plusieurs lits catalytiques. Dans ce mode optionnel, les lits précédant l'injection de recycle ne traitent alors que tout ou partie de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape b) du procédé selon l'invention.

Dans tous les cas, les conditions opératoires de l'étape c) d'hydroconversion sont ajustées
25 pour favoriser les réactions d'hydroisomérisation ou d'hydrocraquage selon les besoins. Plus particulièrement, les conditions opératoires de l'étape c) d'hydroconversion et le taux de recycle de la coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C issue par l'étape e) de fractionnement pourront être ajustés avantageusement afin de maximiser les rendements de la coupe kérosène recherchée en sortie dudit procédé.

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 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

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% poids et 4% poids, de manière préférée entre 0,05% poids et 2% poids, par rapport au poids total dudit catalyseur.

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.

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

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

La fonction acide.

Conformément à l'invention, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend un 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 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.

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.

10

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 $(\text{MTEA})_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ de S. Ersnt et coll. (Zeolites, 7, 5, 458-462, DOI10.1016/0144-2449(87)90015-7).

20

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.

30

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.

- 5 De préférence, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une teneur en zéolithe comprise entre 1% en poids et 90% en poids, de manière préférée entre 3% en poids et 80% en poids, et plus préférentiellement entre 4% en poids 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.

10

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 aluminates de type alpha, gamma, éta, delta.

- 15 De préférence, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une teneur en liant comprise entre 10% en poids 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).

- 20 De préférence, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une teneur en liant comprise entre 10% en poids 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).
- 25 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.

30

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.

- 5 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
 - 10 groupe VIII B, 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 III A, IV A et VII B ;
 - 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 VIII B soit compris entre 0,3 et 3 ;
 - 15 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).

De préférence, le catalyseur utilisé dans l'étape c) est mis en forme sous la forme d'extrudés

20 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 avantageusement être utilisées.

25 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°C et 650°C et une pression totale comprise entre 0,1 et 25 MPa. Par exemple, une réduction peut comprendre en un palier

30 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 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).

- 5 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 C_4 , c'est-à-dire des composés C_1 à C_4 présentant de préférence un point d'ébullition final inférieur à 20°C. Le but de cette étape est de séparer les gaz des liquides. Plus particulièrement, le but est de récupérer au moins les gaz riches en hydrogène, au moins un effluent hydrocarboné liquide riche en paraffines branchées et éventuellement un effluent liquide aqueux contenant 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)).

10
15

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.

20

Conformément au procédé selon l'invention, l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d) subit une étape e) de fractionnement en au moins une coupe kérosène, au moins une coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C et de préférence entre 270 et 300°C.

- 25 Avantageusement, ladite étape e) de fractionnement permet également la séparation d'au moins une coupe gazeuse constituée majoritairement d'hydrocarbures légers en C_1 - C_4 , et d'au moins coupe hydrocarbonée plus légère dite naphta.

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

30

Ladite coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C séparée dans ladite étape e) est avantageusement majoritairement constituée de n-paraffines longues non converties c'est-à-dire non isomérisées et non craquées dans l'étape c) et est avantageusement obtenue en fond de la colonne de distillation.

- 5 Plus particulièrement, le point de coupe entre la coupe kérosène et naphta est ajustable dans la gamme comprise entre 100 et 150°C, et de manière préférée autour de 120°C. Plus particulièrement, le point de coupe entre la coupe kérosène et la coupe lourde est ajustable dans la gamme comprise entre 250 et 300°C si l'on cherche à cibler la production de kérosène, et de manière préférée autour de 300°C.
- 10 La coupe naphta contient ainsi les composés qui ont un point d'ébullition inférieur à 120°C, la coupe kérosène contient les composés qui ont un point d'ébullition contenu entre 120°C et 300°C.

- Plus particulièrement, le fractionnement selon l'étape e) du procédé permet avantageusement de traiter des charges atypiques qui sont génératrices, par exemple, de n-paraffines longues
- 15 (nombre d'atomes de carbone supérieur à C20) au sein de l'étape c) d'hydroconversion. C'est le cas par exemple pour les n-paraffines issues des cires produites par le procédé Fischer-Tropsch : lesdites charges peuvent avantageusement être traitées en mélange avec les charges de type huiles végétales dans le procédé selon l'invention.

- Dans ce cas, le catalyseur spécifique d'hydroconversion mis-en-œuvre dans l'étape c)
- 20 combiné à l'étape de fractionnement e) du procédé selon l'invention permettent avantageusement de maximiser d'une part la conversion des paraffines longues contenues dans les cires Fischer-Tropsch et d'autre part de maximiser la sélectivité du procédé vers le produit d'intérêt que constitue la coupe kérosène.

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

Conformément à l'invention, ledit procédé comprend une étape de recyclage de tout ou partie de ladite fraction lourde non convertie issue de ladite étape e) de fractionnement dans ladite étape c) d'hydroisomérisation.

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).

Description des figures

- 5 [Fig 1] La figure 1 représente les différentes étapes du procédé de production de kérosène ou de gazole renouvelable en 2 étapes avec recycle, utilisant un catalyseur spécifique pour l'étape c) d'hydroconversion.

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
10 (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 triphasique 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
15 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 recycle (conduite 7) et d'une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250
20 et 300°C, qui est recyclée (conduite 15) depuis l'étape e) de fractionnement pour produire un second effluent (conduite 8) qui est envoyé dans une étape d) de séparation triphasique 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
25 de l'eau résiduelle (11).

L'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d) (10) est envoyé dans une étape e) de fractionnement de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape d) par distillation permettant la séparation d'une fraction gazeuse légère (12), d'une coupe hydrocarbonée naphta (13), et d'une coupe kérosène (14) et d'une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris
30 entre 250 et 300°C (15) qui est recyclée dans l'étape c) d'hydroconversion. De manière

optionnelle, le fractionnement permet la co-production d'une coupe kérosène (14) avec une coupe gazole (15).

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

EXEMPLES

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

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

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

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),
15 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 SiO_2 ; 0,0060 Al_2O_3 ; 0,1666 Na_2O ; 0,1666 1,6bis(méthylpiperidinium)hexane; 33,3333 H_2O . 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
20 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
25 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
30 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

5 Rayons X et identifié comme étant constitué par de la zéolithe IZM-2. Des caractérisations au moyen des méthodes RMN de l'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,
- 10 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

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

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

L'imprégnation du platine est effectuée par imprégnation à sec du support par une solution aqueuse contenant du platine tétramine nitrate Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. On utilise 50 grammes de support que l'on imprègne à sec en drageoir. Après imprégnation le solide est laissé à maturer

25 durant au moins cinq heures en air laboratoire puis mis à sécher une nuit en étuve à 110°C. Enfin on effectue une étape de calcination sous débit d'air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide) dans un four tubulaire dans les conditions suivantes :

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

- descente à l'ambiante.

La teneur en Pt mesurée par FX sur le catalyseur C2 calciné est de 0,29% en poids, sa dispersion mesurée par titrage H_2/O_2 est de 52%, son coefficient de répartition mesuré par microsonde de Castaing de 0,91.

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

Zéolithe ZSM-12.

La zéolithe ZSM-12 est fournie par la société Zeolyst. Le solide a été analysé par Diffraction des Rayons X et identifié comme étant constitué par de la zéolithe ZSM-12. Des caractérisations au moyen des méthodes RMN de ^{27}Al , fluorescence X et ICP permettent
10 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,
15 en mole/mole, Na/Al : 0,009.

Préparation du support ZSM-12/alumine.

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

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

L'imprégnation du platine est effectuée par imprégnation à sec du support par une solution
25 aqueuse contenant du platine tétramine nitrate $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. On utilise 50 grammes de support que l'on imprègne à sec en drageoir. Après imprégnation le solide est laissé à maturer durant au moins cinq heures en air laboratoire puis mis à sécher une nuit en étuve à 110°C.

Enfin on effectue une étape de calcination sous débit d'air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide) dans un four tubulaire dans les conditions suivantes :

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

La teneur en Pt mesurée par FX sur le catalyseur C3 calciné est de 0,31% en poids, sa dispersion mesurée par titrage H₂/O₂ est de 38%, son coefficient de répartition mesuré par microsonde de Castaing de 0,87.

10 **Exemple 4 : hydrotraitement d'une charge issue de source renouvelable selon un procédé conforme à l'invention**

- 15 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/m³ présentant une teneur en oxygène de 11% en poids. L'indice de cétane est de 35 et la distribution en acide gras de l'huile de colza est détaillée dans le tableau 1. Préalablement à l'étape d'hydrotraitement, ladite charge est additivée avec du diméthyldisulfure afin d'ajuster sa teneur en soufre à 50 ppm en poids.

[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 carbone	(%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.

5 **Exemple 5 non conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 4 selon un procédé utilisant le catalyseur C2 d'hydroconversion avec production d'une coupe kérosène et d'une coupe gazole sans recyclage de la coupe gazole.**

10 L'exemple 5 est non conforme à l'invention dans la mesure où il illustre un procédé non conforme à l'invention mais utilisant un catalyseur C2 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 4. 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, étêté à 120°C pour éliminer la fraction naphta, l'effluent liquide 120°C+ est alors repesé puis distillé 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 et des cibles qu'ils souhaitent atteindre. Un
- 5 exemple classique de valeur de X peut être 280 ou 290°C.

- Des paliers de température dans la gamme 250 à 400°C ont été effectués afin de déterminer le maximum de rendement en coupe kérosène 120-X°C. A basse température, l'hydroconversion est très faible et ne permet pas de produire une grande quantité de la coupe kérosène 120-X°C. A haute température, l'hydroconversion est trop forte et conduit à la
- 10 formation d'une grande quantité gaz et de coupe naphta C5-120°C au détriment de la coupe d'intérêt 120-X°C.

Le calcul du rendement en gaz C1-C4 est déterminé selon le calcul suivant :

Rendement C1-C4 = [(masse des composés C1 à C4) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent carboné issu de l'exemple 4.

- 15 Le calcul du rendement en naphta C5-120°C est déterminé selon le calcul suivant :

Rendement C5-120°C (rendement en coupe naphta) = [(masse de l'effluent liquide C5-120°C) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent carboné issu de l'exemple 4.

Le calcul du rendement en kérosène 120-X°C est déterminé selon le calcul suivant :

- 20 Rendement 120-X°C (rendement en coupe kérosène) = [(masse de l'effluent liquide 120-X°C) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent carboné issu de l'exemple 4.

Le calcul du rendement en gazole X°C+ est déterminé selon le calcul suivant :

- 25 Rendement X°C+ (rendement en coupe gazole) = [(masse de l'effluent liquide X°C+) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent carboné issu de l'exemple 4.

Les différentes masses de gaz et d'effluents liquide correspondent aux quantités de gaz et de liquide accumulées 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.

A VVH 0,5 h⁻¹, 5,1 MPa de pression totale et un ratio H₂/charge de 350 Nm³/m³, la variation
5 incrémentale de la température entre 250 et 400°C a permis de déterminer la température optimale (notée T_{base}) à laquelle le rendement de la coupe kérosène 120-X°C est maximal.

A la température T_{base}, pour une coupe kérosène 120-280°C, la structure-rendement est la suivante :

- | | | |
|----|---|---------|
| | • Rendement en gaz C1-C4 : | 19 %pds |
| | • Rendement en coupe naphta C5-120°C : | 20 %pds |
| 10 | • Rendement en coupe kérosène 120-280°C : | 43 %pds |
| | • Rendement en coupe gazole 280°C+ : | 18 %pds |

A la même température T_{base}, pour une coupe kérosène 120-290°C, la structure-rendement est la suivante :

- | | | |
|----|---|---------|
| | • Rendement en gaz C1-C4 : | 19 %pds |
| 15 | • Rendement en coupe naphta C5-120°C : | 20 %pds |
| | • Rendement en coupe kérosène 120-290°C : | 47 %pds |
| | • Rendement en coupe gazole 290°C+ : | 14 %pds |

Dans les deux cas (X = 280 et 290°C), les caractéristiques obtenues sur la coupe kérosène d'intérêt et la coupe gazole ainsi que les conditions opératoires associées sont reportées dans
20 le tableau récapitulatif 3. Dans les deux cas (X = 280 et 290°C), la coupe kérosène 120-X°C a un point de disparition des cristaux inférieur à -60°C et un point de fumée supérieur à 25 mm.

**Exemple 6 conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 4 selon un procédé utilisant le catalyseur C2 d'hydroconversion avec
25 production d'une coupe kérosène et d'une coupe gazole qui est entièrement recyclée dans l'étape d'isomérisation (c) avec un taux de recycle de 25%vol.**

L'exemple 6 est conforme à l'invention dans la mesure où il combine un procédé conforme à l'invention avec du catalyseur C2 conforme à l'invention. La combinaison du procédé et du

catalyseur C2 permet de maximiser le rendement dans la coupe d'intérêt qu'est le kérosène 120-X°C.

L'utilisation d'un simulateur du réacteur d'hydroconversion a permis de calculer l'impact du recycle sur les rendements en coupe en fonction du taux de recycle sélectionné par le raffineur.

- 5 Le taux de recycle est défini comme le ratio entre le volume de coupe gazole X°C+ recyclée dans le réacteur d'hydroisomérisation et le volume de charge fraîche (issue de l'exemple 4). Avec un taux de recycle de 25%vol, la VVH qui était de 0,5 h⁻¹ dans l'exemple non conforme 5 passe ainsi à 0,63 h⁻¹ car il intègre 25%vol de coupe X°C+ en plus de la charge fraîche. De manière similaire, afin de garder un débit d'hydrogène constant en entrée du réacteur
- 10 d'hydroisomérisation, le ratio H₂/charge passe de 350 Nm³/m³ dans l'exemple non conforme 5 à 278 Nm³/m³ dans le cas du recycle à 25%vol. La température est alors adaptée pour permettre dans ces conditions opératoires d'obtenir 25%vol de coupe X°C+ qui sera recyclée dans le réacteur d'hydroisomérisation.

- Dans le cas d'une coupe à 280°C, la température requise pour produire et recycler 25%vol de coupe 280°C+ est égale à la température de base de l'exemple 5 non conforme minorée de
- 15 2°C. Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- Pression totale : 5,1 MPa
- VVH globale : 0,63 h⁻¹
- Ratio H₂/(charge fraîche + recycle 280°C+) : 278 Nm³/m³
- 20 • Température : T_{base} - 2°C

Dans ces conditions, les rendements obtenus auborne de la section d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- Rendement en gaz C1-C4 : 10 %pds
- Rendement en coupe naphta C5-120°C : 36 %pds
- 25 • Rendement en coupe kérosène 120-280°C : 54 %pds

- L'opération consistant à recycler la coupe 280°C+ avec un taux de recycle de 25%vol a ainsi permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-280°C de 43%pds (exemple 5 non conforme) à 54 %pds, soit un gain de 11%pds de rendement en coupe kérosène. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très peu impactées par
- 30 l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 3.

Dans le cas d'une coupe à 290°C, la température requise pour produire et recycler 25%vol de coupe 290°C+ est égale à la température de base de l'exemple 5 non conforme minorée de 2,8°C. Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- 5
- Pression totale : 5,1 MPa
 - VVH globale : 0,63 h⁻¹
 - Ratio H₂/(charge fraîche + recycle 290°C+) : 278 Nm³/m³
 - Température : T_{base} - 2,8°C

10 Dans ces conditions, les rendements obtenus aux bornes de la section d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- Rendement en gaz C1-C4 : 8 %pds
- Rendement en coupe naphta C5-120°C : 31 %pds
- Rendement en coupe kérosène 120-290°C : 61 %pds

15 L'opération consistant à recycler la coupe 290°C+ avec un taux de recycle de 25%vol a ainsi permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-290°C de 47%pds (exemple 5 non conforme) à 61 %pds, soit un gain de 14%pds de rendement en coupe kérosène. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très peu impactées par l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 3.

20 **Exemple 7 conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 4 selon un procédé utilisant le catalyseur C2 d'hydroconversion avec production d'une coupe kérosène et d'une coupe gazole qui est entièrement recyclée dans l'étape d'isomérisation (c) avec un taux de recycle de 50%vol.**

25 L'exemple 7 est conforme à l'invention dans la mesure où il combine un procédé conforme à l'invention avec du catalyseur C2 conforme à l'invention. La combinaison du procédé et du catalyseur C2 permet de maximiser le rendement dans la coupe d'intérêt qu'est le kérosène 120-X°C.

L'exemple 7 est identique à l'exemple 6 mais en prenant un taux de recycle de 50%vol au lieu de 25%vol.

Dans le cas d'une coupe à 280°C, la température requise pour produire et recycler 50%vol de coupe 280°C+ est égale à la température de base de l'exemple 5 non conforme minorée de 2,5°C. Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- | | | |
|---|---|-------------------------------------|
| | • Pression totale : | 5,1 MPa |
| 5 | • VVH globale : | 0,75 h ⁻¹ |
| | • Ratio H ₂ /(charge fraîche + recycle 280°C+) : | 233 Nm ³ /m ³ |
| | • Température : | T _{base} – 2,5°C |

Dans ces conditions, les rendements obtenus aux bornes de la section d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- | | | |
|----|---|---------|
| 10 | • Rendement en gaz C1-C4 : | 9 %pds |
| | • Rendement en coupe naphta C5-120°C : | 32 %pds |
| | • Rendement en coupe kérosène 120-280°C : | 59 %pds |

- 15 L'opération consistant à recycler la coupe 280°C+ avec un taux de recycle de 50%vol a ainsi permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-280°C de 43%pds (exemple 5 non conforme) à 59 %pds, soit un gain de 16%pds de rendement en coupe kérosène. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 25%vol, le gain en rendement 120-280°C est de 5%pds. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très peu impactées par l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 3.

- 20 Dans le cas d'une coupe à 290°C, la température requise pour produire et recycler 50%vol de coupe 290°C+ est égale à la température de base de l'exemple 5 non conforme minorée de 3,8°C. Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- | | | |
|----|---|-------------------------------------|
| | • Pression totale : | 5,1 MPa |
| | • VVH globale : | 0,75 h ⁻¹ |
| 25 | • Ratio H ₂ /(charge fraîche + recycle 290°C+) : | 233 Nm ³ /m ³ |
| | • Température : | T _{base} – 3,8°C |

Dans ces conditions, les rendements obtenus aux bornes de la section d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- Rendement en gaz C1-C4 : 7 %pds
- Rendement en coupe naphta C5-120°C : 26 %pds
- Rendement en coupe kérosène 120-290°C : 66 %pds

5 L'opération consistant à recycler la coupe 290°C+ avec un taux de recycle de 50%vol a ainsi permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-290°C de 47%pds (exemple 5 non conforme) à 66 %pds, soit un gain de 19%pds de rendement en coupe kérosène. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 25%vol, le gain en rendement 120-290°C est de 5%pds. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très peu impactées par l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 3.

10

Exemple 8 conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 4 selon un procédé utilisant le catalyseur C2 d'hydroconversion avec production d'une coupe kérosène et d'une coupe gazole qui est entièrement recyclée dans l'étape d'isomérisation (c) avec un taux de recycle de 100%vol.

15 L'exemple 8 est conforme à l'invention dans la mesure où il combine un procédé conforme à l'invention avec du catalyseur C2 conforme à l'invention. La combinaison du procédé et du catalyseur C2 permet de maximiser le rendement dans la coupe d'intérêt qu'est le kérosène 120-X°C.

20 L'exemple 8 est identique aux exemples 6 et 7 mais en prenant un taux de recycle de 100%vol au lieu de 25 et 50%vol respectivement.

Dans le cas d'une coupe à 280°C, la température requise pour produire et recycler 100%vol de coupe 280°C+ est égale à la température de base de l'exemple 5 non conforme minorée de 3,3°C. Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- 25
- Pression totale : 5,1 MPa
 - VVH globale : 1.0 h⁻¹
 - Ratio H2/(charge fraîche + recycle 280°C+) : 175 Nm³/m³
 - Température : T_{base} – 3.3°C

Dans ces conditions, les rendements obtenus aux bornes de la section d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- Rendement en gaz C1-C4 : 8 %pds
- Rendement en coupe naphta C5-120°C : 28 %pds
- Rendement en coupe kérosène 120-280°C : 64 %pds

L'opération consistant à recycler la coupe 280°C+ avec un taux de recycle de 100%vol a ainsi
5 permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-280°C de 43%pds
(exemple 5 non conforme) à 64 %pds, soit un gain de 21%pds de rendement en coupe
kérosène. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 25%vol, le gain en rendement 120-
280°C est de 10%pds. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 50%vol, le gain en
rendement 120-280°C est de 5%pds. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très
10 peu impactées par l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 3.

Dans le cas d'une coupe à 290°C, la température requise pour produire et recycler 100%vol
de coupe 290°C+ est égale à la température de base de l'exemple 5 non conforme minorée
de 4,7°C. Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- 15
- Pression totale : 5,1 MPa
 - VVH globale : 1.0 h⁻¹
 - Ratio H₂/(charge fraîche + recycle 290°C+) : 175 Nm³/m³
 - Température : T_{base} - 4,7°C

Dans ces conditions, les rendements obtenus aux bornes de la section HDI
20 d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- Rendement en gaz C1-C4 : 6 %pds
- Rendement en coupe naphta C5-120°C : 22 %pds
- Rendement en coupe kérosène 120-290°C : 72 %pds

L'opération consistant à recycler la coupe 290°C+ avec un taux de recycle de 100%vol a ainsi
25 permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-290°C de 47%pds
(exemple 5 non conforme) à 72 %pds, soit un gain de 25%pds de rendement en coupe
kérosène. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 25%vol, le gain en rendement 120-
290°C est de 11%pds. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 50%vol, le gain en
rendement 120-290°C est de 6%pds. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très
30 peu impactées par l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 3.

[Table 3]

	Exemple 5 (non conforme)	Exemple 6 (conforme)	Exemple 7 (conforme)	Exemple 8 (conforme)
Taux de recycle (%vol)	0	25	50	100
Pression totale (MPa)	5,1	5,1	5,1	5,1
VVH (charge fraîche) (h ⁻¹)	0,5	0,5	0,5	0,5
VVH (charge fraîche + recycle) (h⁻¹)	-	0,63	0,75	1,00
Ratio H ₂ /charge fraîche (Nm ³ /m ³)	350,0	350,0	350,0	350,0
Ratio H₂/(charge fraîche + recycle) (Nm³/m³)	-	277,8	233,3	175,0
Cas d'une coupe à 280°C :				
Température (°C)	Tbase	Tbase-2,0	Tbase-2,5	Tbase-3,3
Rendement C1-C4 (gaz) (%pds)	19	10	9	8
Rendement C5-120°C (naphta) (%pds)	20	36	32	28
Rendement 120-280°C (kérosène) (%pds)	43	54	59	64
- Point de disparition des cristaux (°C)	< -60	< -60	< -60	< -60
- Masse volumique à 15°C (g/cm ³)	0,7464	0,7454	0,7450	0,7445
- Point de fumée (°C)	> 25	> 25	> 25	> 25
- Teneur en soufre (ppm pds S)	< 10	< 10	< 10	< 10
- Teneur en azote (ppm pds N)	< 1	< 1	< 1	< 1
Rendement 280°C+ (gazole) (%pds)	18	0	0	0
- Température Limite de Filtrabilité (°C)	< -48	-	-	-
- Masse volumique à 15°C (g/cm ³)	0,7865	-	-	-
- Indice de Cétane (-)	> 60	-	-	-
- Teneur en soufre (ppm pds S)	< 10	-	-	-
- Teneur en azote (ppm pds N)	< 1	-	-	-
Cas d'une coupe à 290°C :				
Température (°C)	Tbase	Tbase-2,8	Tbase-3,8	Tbase-4,7
Rendement C1-C4 (gaz) (%pds)	19	8	7	6
Rendement C5-120°C (naphta) (%pds)	20	31	26	22
Rendement 120-290°C (kérosène) (%pds)	47	61	66	72
- Point de disparition des cristaux (°C)	< -60	< -60	< -60	< -60
- Masse volumique à 15°C (g/cm ³)	0,7488	0,7476	0,7472	0,7470
- Point de fumée (°C)	> 25	> 25	> 25	> 25
- Teneur en soufre (ppm pds S)	< 10	< 10	< 10	< 10
- Teneur en azote (ppm pds N)	< 1	< 1	< 1	< 1
Rendement 290°C+ (gazole) (%pds)	14	0	0	0
- Température Limite de Filtrabilité (°C)	-48	-	-	-
- Masse volumique à 15°C (g/cm ³)	0,7877	-	-	-
- Indice de Cétane (-)	> 60	-	-	-
- Teneur en soufre (ppm pds S)	< 10	-	-	-
- Teneur en azote (ppm pds N)	< 1	-	-	-

Tableau 3 : Rendements et propriétés des coupes C1-C4, naphta, kérosène et gazole pour les différents exemples de l'invention utilisant le catalyseur C2.

Exemple 9 non conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 4 selon un procédé utilisant le catalyseur C3 d'hydroconversion avec production d'une coupe kérosène et d'une coupe gazole sans recyclage de la coupe gazole.

- 5 L'exemple 9 est non conforme à l'invention dans la mesure où il illustre un procédé non conforme à l'invention mais utilisant un catalyseur C3 conforme à l'invention dans l'étape c) d'hydroconversion.

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

- 20 Le catalyseur C3 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,
- 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 naphta, l'effluent liquide 120°C+ est alors repesé puis distillé 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 et des cibles qu'ils souhaitent atteindre. Un exemple classique de valeur de X peut être 280 ou 290°C.

Des paliers de température dans la gamme 250 à 400°C ont été effectués afin de déterminer le maximum de rendement en coupe kérosène 120-X°C. A basse température, l'hydroconversion est très faible et ne permet pas de produire une grande quantité de la coupe kérosène 120-X°C. A haute température, l'hydroconversion est trop forte et conduit à la formation d'une grande quantité gaz et de coupe naphta C5-120°C au détriment de la coupe d'intérêt 120-X°C.

Le calcul du rendement en gaz C1-C4 est déterminé selon le calcul suivant :

Rendement C1-C4 = [(masse des composés C1 à C4) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent carboné issu de l'exemple 4.

Le calcul du rendement en naphta C5-120°C est déterminé selon le calcul suivant :

Rendement C5-120°C (rendement en coupe naphta) = [(masse de l'effluent liquide C5-120°C) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent carboné issu de l'exemple 4.

Le calcul du rendement en kérosène 120-X°C est déterminé selon le calcul suivant :

Rendement 120-X°C (rendement en coupe kérosène) = [(masse de l'effluent liquide 120-X°C) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent carboné issu de l'exemple 4.

Le calcul du rendement en gazole X°C+ est déterminé selon le calcul suivant :

- 5 Rendement X°C+ (rendement en coupe gazole) = [(masse de l'effluent liquide X°C+) / (masse de charge)] x 100, la charge correspondant ici à l'effluent carboné issu de l'exemple 4.

Les différentes masses de gaz et d'effluents liquide correspondent aux quantités de gaz et de liquide accumulées 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
10 durant la même période de temps.

A VVH 0,5 h⁻¹, 5,1 MPa de pression totale et un ratio H₂/charge de 350 Nm³/m³, la variation incrémentale de la température entre 250 et 400°C a permis de déterminer la température optimale à laquelle le rendement de la coupe kérosène 120-X°C est maximal.

- 15 A la température T_{base} – 7°C, pour une coupe kérosène 120-280°C, la structure-rendement est la suivante :

- Rendement en gaz C1-C4 : 19 %pds
- Rendement en coupe naphta C5-120°C : 20 %pds
- Rendement en coupe kérosène 120-280°C : 44 %pds
- Rendement en coupe gazole 280°C+ : 17 %pds

- 20 A la température T_{base} – 7°C, pour une coupe kérosène 120-290°C, la structure-rendement est la suivante :

- Rendement en gaz C1-C4 : 19 %pds
- Rendement en coupe naphta C5-120°C : 19 %pds
- Rendement en coupe kérosène 120-290°C : 47 %pds
- 25 • Rendement en coupe gazole 290°C+ : 15 %pds

Dans les deux cas (X = 280 et 290°C), les caractéristiques obtenues sur la coupe kérosène d'intérêt et la coupe gazole ainsi que les conditions opératoires associées sont reportées dans

le tableau récapitulatif 4. Dans les deux cas ($X = 280$ et 290°C), la coupe kérosène $120\text{-}X^{\circ}\text{C}$ a un point de disparition des cristaux inférieur à -60°C et un point de fumée supérieur à 25 mm.

Exemple 10 conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 4 selon un procédé utilisant le catalyseur C3 d'hydroconversion avec production d'une coupe kérosène et d'une coupe gazole qui est entièrement recyclée dans l'étape d'isomérisation (c) avec un taux de recycle de 25%vol.

L'exemple 10 est conforme à l'invention dans la mesure où il combine un procédé conforme à l'invention avec du catalyseur C3 conforme à l'invention. La combinaison du procédé et du catalyseur C3 permet de maximiser le rendement dans la coupe d'intérêt qu'est le kérosène $120\text{-}X^{\circ}\text{C}$.

L'utilisation d'un simulateur du réacteur d'hydroconversion a permis de calculer l'impact du recycle sur les rendements en coupe en fonction du taux de recycle sélectionné par le raffineur.

Le taux de recycle est défini comme le ratio entre le volume de coupe gazole $X^{\circ}\text{C}+$ recyclée dans le réacteur d'hydroisomérisation et le volume de charge fraîche (issue de l'exemple 4). Avec un taux de recycle de 25%vol, la VVH qui était de $0,5\text{ h}^{-1}$ dans l'exemple non conforme 9 passe ainsi à $0,63\text{ h}^{-1}$ car il intègre 25%vol de coupe $X^{\circ}\text{C}+$ en plus de la charge fraîche. De manière similaire, afin de garder un débit d'hydrogène constant en entrée du réacteur d'hydroisomérisation, le ratio H_2/charge passe de $350\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ dans l'exemple non conforme 9 à $278\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ dans le cas du recycle à 25%vol. La température est alors adaptée pour permettre dans ces conditions opératoires d'obtenir 25%vol de coupe $X^{\circ}\text{C}+$ qui sera recyclée dans le réacteur d'hydroisomérisation.

Dans le cas d'une coupe à 280°C , la température requise pour produire et recycler 25%vol de coupe $280^{\circ}\text{C}+$ est égale à la température de base de l'exemple 5 non conforme minorée de 10°C . Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- Pression totale : $5,1\text{ MPa}$
- VVH globale : $0,63\text{ h}^{-1}$
- Ratio $\text{H}_2/(\text{charge fraîche} + \text{recycle } 280^{\circ}\text{C}+)$: $278\text{ Nm}^3/\text{m}^3$
- Température : $T_{\text{base}} - 10^{\circ}\text{C}$

Dans ces conditions, les rendements obtenus aux bornes de la section d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- Rendement en gaz C1-C4 : 10 %pds
- Rendement en coupe naphta C5-120°C : 36 %pds
- 5 • Rendement en coupe kérosène 120-280°C : 54 %pds

L'opération consistant à recycler la coupe 280°C+ avec un taux de recycle de 25%vol a ainsi permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-280°C de 44%pds (exemple 9 non conforme) à 54 %pds, soit un gain de 10%pds de rendement en coupe kérosène. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très peu impactées par
10 l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 4.

Dans le cas d'une coupe à 290°C, la température requise pour produire et recycler 25%vol de coupe 290°C+ est égale à la température de base de l'exemple 5 non conforme minorée de 9,3°C. Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- Pression totale : 5,1 MPa
- 15 • VVH globale : 0,63 h⁻¹
- Ratio H2/(charge fraîche + recycle 290°C+) : 278 Nm³/m³
- Température : T_{base} – 9,3°C

Dans ces conditions, les rendements obtenus aux bornes de la section d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- 20 • Rendement en gaz C1-C4 : 7 %pds
- Rendement en coupe naphta C5-120°C : 30 %pds
- Rendement en coupe kérosène 120-290°C : 63 %pds

L'opération consistant à recycler la coupe 290°C+ avec un taux de recycle de 25%vol a ainsi permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-290°C de 47%pds
25 (exemple 9 non conforme) à 63 %pds, soit un gain de 16%pds de rendement en coupe kérosène. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très peu impactées par l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 4.

Exemple 11 conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 4 selon un procédé utilisant le catalyseur C3 d'hydroconversion avec production d'une coupe kérosène et d'une coupe gazole qui est entièrement recyclée dans l'étape d'isomérisation (c) avec un taux de recycle de 50%vol.

- 5 L'exemple 11 est conforme à l'invention dans la mesure où il combine un procédé conforme à l'invention avec du catalyseur C3 conforme à l'invention. La combinaison du procédé et du catalyseur C3 permet de maximiser le rendement dans la coupe d'intérêt qu'est le kérosène 120-X°C.

- 10 L'exemple 11 est identique à l'exemple 10 mais en prenant un taux de recycle de 50%vol au lieu de 25%vol.

Dans le cas d'une coupe à 280°C, la température requise pour produire et recycler 50%vol de coupe 280°C+ est égale à la température de base de l'exemple 5 non conforme minorée de 10,5°C. Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- | | | |
|----|---|-------------------------------------|
| 15 | • Pression totale : | 5,1 MPa |
| | • VVH globale : | 0,75 h ⁻¹ |
| | • Ratio H ₂ /(charge fraîche + recycle 280°C+) : | 233 Nm ³ /m ³ |
| | • Température : | T _{base} – 10,5°C |

Dans ces conditions, les rendements obtenus aux bornes de la section d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- | | | |
|----|---|---------|
| 20 | • Rendement en gaz C1-C4 : | 10 %pds |
| | • Rendement en coupe naphta C5-120°C : | 32 %pds |
| | • Rendement en coupe kérosène 120-280°C : | 58 %pds |

- 25 L'opération consistant à recycler la coupe 280°C+ avec un taux de recycle de 50%vol a ainsi permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-280°C de 44%pds (exemple 9 non conforme) à 58 %pds, soit un gain de 14%pds de rendement en coupe kérosène. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 25%vol, le gain en rendement 120-280°C est de 4%pds. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très peu impactées par l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 4.

Dans le cas d'une coupe à 290°C, la température requise pour produire et recycler 50%vol de coupe 290°C+ est égale à la température de base de l'exemple 5 non conforme minorée de 10,8°C. Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- | | | |
|---|---|-------------------------------------|
| | • Pression totale : | 5,1 MPa |
| 5 | • VVH globale : | 0,75 h ⁻¹ |
| | • Ratio H ₂ /(charge fraîche + recycle 290°C+) : | 233 Nm ³ /m ³ |
| | • Température : | T _{base} – 10,8°C |

Dans ces conditions, les rendements obtenus aux bornes de la section d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- | | | |
|----|---|---------|
| 10 | • Rendement en gaz C1-C4 : | 7 %pds |
| | • Rendement en coupe naphta C5-120°C : | 26 %pds |
| | • Rendement en coupe kérosène 120-290°C : | 67 %pds |

- 15 L'opération consistant à recycler la coupe 290°C+ avec un taux de recycle de 50%vol a ainsi permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-290°C de 47%pds (exemple 9 non conforme) à 67 %pds, soit un gain de 20%pds de rendement en coupe kérosène. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 25%vol, le gain en rendement 120-290°C est de 4%pds. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très peu impactées par l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 4.

- 20 **Exemple 12 conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 4 selon un procédé utilisant le catalyseur C3 d'hydroconversion avec production d'une coupe kérosène et d'une coupe gazole qui est entièrement recyclée dans l'étape d'isomérisation (c) avec un taux de recycle de 100%vol.**

- 25 L'exemple 12 est conforme à l'invention dans la mesure où il combine un procédé conforme à l'invention avec du catalyseur C3 conforme à l'invention. La combinaison du procédé et du catalyseur C3 permet de maximiser le rendement dans la coupe d'intérêt qu'est le kérosène 120-X°C.

L'exemple 12 est identique aux exemples 10 et 11 mais en prenant un taux de recycle de 100%vol au lieu de 25 et 50%vol respectivement.

Dans le cas d'une coupe à 280°C, la température requise pour produire et recycler 100%vol de coupe 280°C+ est égale à la température de base de l'exemple 9 non conforme minorée de 11,2°C. Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- Pression totale : 5,1 MPa
- 5 • VVH globale : 1.0 h⁻¹
- Ratio H₂/(charge fraîche + recycle 280°C+) : 175 Nm³/m³
- Température : T_{base} – 11.2°C

Dans ces conditions, les rendements obtenus aux bornes de la section d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- 10 • Rendement en gaz C1-C4 : 8 %pds
- Rendement en coupe naphta C5-120°C : 29 %pds
- Rendement en coupe kérosène 120-280°C : 63 %pds

- 15 L'opération consistant à recycler la coupe 280°C+ avec un taux de recycle de 100%vol a ainsi permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-280°C de 44%pds (exemple 9 non conforme) à 63 %pds, soit un gain de 19%pds de rendement en coupe kérosène. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 25%vol, le gain en rendement 120-280°C est de 9%pds. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 50%vol, le gain en rendement 120-280°C est de 5%pds. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très peu impactées par l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 4.

20

Dans le cas d'une coupe à 290°C, la température requise pour produire et recycler 100%vol de coupe 290°C+ est égale à la température de base de l'exemple 9 non conforme minorée de 11,6°C. Les conditions aux bornes du réacteur d'hydroconversion sont alors les suivantes :

- Pression totale : 5,1 MPa
- 25 • VVH globale : 1.0 h⁻¹
- Ratio H₂/(charge fraîche + recycle 290°C+) : 175 Nm³/m³
- Température : T_{base} – 11,6°C

Dans ces conditions, les rendements obtenus aux bornes de la section d'hydroconversion (réacteur d'hydroconversion + distillation + recyclage) sont les suivants :

- Rendement en gaz C1-C4 : 7 %pds
- Rendement en coupe naphta C5-120°C : 23 %pds
- Rendement en coupe kérosène 120-290°C : 70 %pds

L'opération consistant à recycler la coupe 290°C+ avec un taux de recycle de 100%vol a ainsi
5 permis d'augmenter le rendement de la coupe kérosène d'intérêt 120-290°C de 47%pds
(exemple 9 non conforme) à 70 %pds, soit un gain de 23%pds de rendement en coupe
kérosène. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 25%vol, le gain en rendement 120-
290°C est de 7%pds. Par rapport au cas avec un taux de recycle de 50%vol, le gain en
rendement 120-290°C est de 3%pds. Les propriétés de la coupe kérosène ne sont que très
10 peu impactées par l'introduction de ce recycle comme le montre le tableau 4.

[Table 4]

		Exemple 9 (non conforme)	Exemple 10 (conforme)	Exemple 11 (conforme)	Exemple 12 (conforme)
Taux de recycle	(%vol)	0	25	50	100
Pression totale	(MPa)	5,1	5,1	5,1	5,1
VVH (charge fraîche)	(h ⁻¹)	0,5	0,5	0,5	0,5
VVH (charge fraîche + recycle)	(h⁻¹)	-	0,63	0,75	1,00
Ratio H ₂ /charge fraîche	(Nm ³ /m ³)	350,0	350,0	350,0	350,0
Ratio H₂/(charge fraîche + recycle)	(Nm³/m³)	-	277,8	233,3	175,0
Cas d'une coupe à 280°C :					
Température	(°C)	Tbase-7,1	Tbase-10,0	Tbase-10,5	Tbase-11,2
Rendement C1-C4 (gaz)	(%pds)	19	10	10	8
Rendement C5-120°C (naphta)	(%pds)	20	36	32	29
Rendement 120-280°C (kérosène)	(%pds)	44	54	58	63
- Point de disparition des cristaux	(°C)	< -60	< -60	< -60	< -60
- Masse volumique à 15°C	(g/cm3)	0,7464	0,7456	0,7451	0,7445
- Point de fumée	(°C)	> 25	> 25	> 25	> 25
- Teneur en soufre	(ppm pds S)	< 10	< 10	< 10	< 10
- Teneur en azote	(ppm pds N)	< 1	< 1	< 1	< 1
Rendement 280°C+ (gazole)	(%pds)	17	0	0	0
- Température Limite de Filtrabilité	(°C)	< -48	-	-	-
- Masse volumique à 15°C	(g/cm3)	0,7863	-	-	-
- Indice de Cétane	(-)	> 60	-	-	-
- Teneur en soufre	(ppm pds S)	< 10	-	-	-
- Teneur en azote	(ppm pds N)	< 1	-	-	-
Cas d'une coupe à 290°C :					
Température	(°C)	Tbase-7,7	Tbase-9,3	Tbase-10,8	Tbase-11,6
Rendement C1-C4 (gaz)	(%pds)	19	7	7	7
Rendement C5-120°C (naphta)	(%pds)	19	30	26	23
Rendement 120-290°C (kérosène)	(%pds)	47	63	67	70
- Point de disparition des cristaux	(°C)	< -60	< -60	< -60	< -60
- Masse volumique à 15°C	(g/cm3)	0,7486	0,7474	0,7471	0,7471
- Point de fumée	(°C)	> 25	> 25	> 25	> 25
- Teneur en soufre	(ppm pds S)	< 10	< 10	< 10	< 10
- Teneur en azote	(ppm pds N)	< 1	< 1	< 1	< 1
Rendement 290°C+ (gazole)	(%pds)	15	0	0	0
- Température Limite de Filtrabilité	(°C)	-48	-	-	-
- Masse volumique à 15°C	(g/cm3)	0,7875	-	-	-
- Indice de Cétane	(-)	> 60	-	-	-
- Teneur en soufre	(ppm pds S)	< 10	-	-	-
- Teneur en azote	(ppm pds N)	< 1	-	-	-

Tableau 4 : Rendements et propriétés des coupes C1-C4, naphta, kérosène et gazole pour les différents exemples de l'invention utilisant le catalyseur C3.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable pour produire 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 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 2000 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge,
- 10 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 de l'étape b) en présence d'au moins un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion en lit fixe,
- 15 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°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 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 hydrocarboné issu de l'étape d) en au moins une coupe kérosène, au moins une coupe lourde ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C,

- Ledit procédé comprenant une étape de recyclage de tout ou partie de ladite coupe lourde
- 30 ayant un point d'ébullition initial compris entre 250 et 300°C issue de ladite étape e) de fractionnement dans ladite étape c) d'hydroconversion.

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
5 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
10 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
15 dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'étape c) d'hydroconversion opère à une température comprise entre 250°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 3
20 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.

25 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le métal du groupe VIII du catalyseur utilisé dans l'étape c) est le platine.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la zéolithe de code structural MTW utilisé dans le catalyseur de l'étape c) est la ZSM-12

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape
30 c) comprend une phase hydrogénante comprenant du platine et un support comprenant une zéolithe IZM-2 seule et un liant alumine.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 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.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel l'étape e) de fractionnement est
5 mise en œuvre dans une colonne de distillation ou dans une étape de strippage à la vapeur suivie d'une colonne de distillation.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel la coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C issue de l'étape de fractionnement e) est mélangée avec tout ou partie de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape b) en amont du
10 réacteur d'hydroconversion puis ce mélange est injecté dans le premier lit catalytique de l'étape c), dans le cas où ladite étape d'hydroconversion comprend plusieurs lits catalytiques.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel la coupe lourde ayant un point initial d'ébullition compris entre 250 et 300°C issue de l'étape de fractionnement e) est injectée
15 dans un lit intermédiaire du réacteur d'hydroconversion dans le cas où ladite étape d'hydroconversion comprend plusieurs lits catalytiques.
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).