

## Description

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

### 5    **Domaine de l'invention**

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

10    A ce titre, la valorisation en carburants de charges issues de sources renouvelables a connu ces dernières années un très vif regain d'intérêt. Parmi ces charges on peut citer par exemple les huiles végétales (par exemple palme, colza, soja), les graisses animales, les huiles de cuisson usagées, les huiles d'origine microbienne (par exemple issues des algues), les huiles de poisson, les paraffines longues (cires) issues du procédé Fischer-Tropsch, brutes ou ayant subi un traitement préalable, ainsi que les mélanges de telles charges. Ces charges  
15    contiennent pour la plupart des structures chimiques de type triglycérides ou esters ou acides gras, la structure et la longueur de chaîne hydrocarbonée de ces derniers étant compatible avec les hydrocarbures présents dans les gazoles et les kérosènes.

Une voie possible est la transformation catalytique de la charge issue d'une source renouvelable en carburant paraffinique désoxygéné en présence d'hydrogène  
20    (hydrotraitement). De nombreux catalyseurs métalliques ou sulfures sont connus pour être actifs pour ce type de réaction.

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

25    L'utilisation de solides à base de sulfures de métaux de transition permet la production de paraffines à partir de molécules de type esters 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,

- 5 - la décarboxylation/décarbonylation conduisant à la formation d'oxydes de carbone (monoxyde et dioxyde de carbone : CO et  $CO_2$ ) et à la formation d'hydrocarbures comptant un carbone en moins ( $C_{n-1}$ ) par rapport aux chaînes initiales d'acides gras initiales.

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

- 15 Toutefois, cet effluent liquide ne peut généralement pas être incorporé tel quel au pool kérosène ou gazole notamment en raison de propriétés à froid insuffisantes et/ou de températures d'ébullition trop élevées. En effet, les paraffines présentes conduisent à des points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basses températures. Par exemple, l'écicosane (paraffine linéaire à 20 atomes de carbone,  $C_{20}H_{42}$ ) possède une température d'ébullition égale à 340°C et un point de fusion de 37°C. La température d'ébullition de l'écicosane est ainsi compatible avec une incorporation dans un pool gazole mais sa température de fusion peut générer des problèmes de figeage et limiter son utilisation. A titre illustratif, la température limite de filtrabilité pour un gazole hiver est au maximum de -15°C. Par ailleurs la température d'ébullition de l'écicosane le rend non
- 20
- 25 incorporable au pool kérosène, pour lequel la température finale de la courbe de distillation doit être inférieure à 300°C.

Selon le taux d'incorporation et le pool carburant privilégié (gazole ou kérosène) qui sont visés, il peut être nécessaire d'effectuer une étape d'hydroconversion (réactions d'hydroisomérisation et/ou d'hydrocraquage) pour transformer les paraffines linéaires de l'effluent liquide hydrotraité. L'hydroisomérisation permet de convertir une paraffine linéaire en paraffine branchée avec conservation du nombre d'atomes de carbone de la molécule. Ceci permet d'améliorer les propriétés à froid de l'effluent car les paraffines branchées présentent

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
- 5 permet d'ajuster au besoin la courbe de distillation de l'effluent pour le rendre compatible avec le pool kérosène. A titre illustratif, l'hydrocraquage d'une molécule d'écicosane peut conduire à la production de deux molécules de 2-méthylnonane. La température d'ébullition du 2-méthylnonane est de 167°C, ce qui est compatible avec une incorporation au pool kérosène. L'étape d'hydroconversion est effectuée sur un catalyseur bifonctionnel présentant à la fois
- 10 une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction acide de Bronsted. Les conditions opératoires peuvent être adaptées pour favoriser les réactions d'hydroisomérisation ou d'hydrocraquage selon les besoins. Dans tous les cas il est souhaitable de minimiser la production de produits de craquage trop légers pour être incorporés dans le pool kérosène ou gazole.
- 15 Le choix approprié de la phase acide permet de favoriser l'isomérisation des paraffines linéaires longues et de minimiser le craquage. Ainsi la sélectivité de forme des zéolithes monodimensionnelles à pores moyens (10 MR) comme les zéolithes ZSM-22, ZSM-23, NU-10, ZSM-48, ZBM-30 rend leur utilisation particulièrement adaptée pour obtenir des catalyseurs sélectifs envers l'isomérisation. D'autres phases acides de type zéolithiques ou
- 20 non zéolithiques telles que les aluminés halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les aluminés phosphorées, silice-aluminés ou encore les aluminés silicées peuvent également être mises en œuvre.
- Toutefois, il est bien connu que des facteurs autres que la phase acide ont un impact sur l'activité et la sélectivité d'un catalyseur bifonctionnel. L'hydroisomérisation et l'hydrocraquage
- 25 des normales paraffines ont ainsi fait l'objet de nombreuses études académiques depuis les travaux originels des années soixante de Weisz ou Coonradt et Garwood. Le mécanisme le plus communément admis implique tout d'abord que la n-paraffine soit déshydrogénée en n-oléfine sur la phase hydro-déshydrogénante puis, après diffusion vers la phase acide, qu'elle soit protonée en ion carbénium. Après réarrangement structural et/ou  $\beta$ -scission, les ions carbéniums désorbent de la phase acide sous forme d'oléfines après déprotonation. Puis,
- 30 après diffusion vers la phase hydro-déshydrogénante, les oléfines sont hydrogénées pour former les produits de réaction finaux. Il convient alors d'avoir une fonction hydro/déshydrogénante suffisamment active vis-à-vis de la fonction acide pour d'une part

- approvisionner rapidement la phase acide en oléfines et d'autre part pour hydrogéner rapidement les intermédiaires oléfiniques après leur réaction sur la phase acide. Ceci permet d'une part de maximiser l'activité du catalyseur et d'autre part de favoriser l'hydroisomérisation par rapport à l'hydrocraquage lorsque la première réaction est souhaitée, ou de limiter la production de produits de craquage trop légers lorsque la réaction d'hydrocraquage est souhaitée. L'utilisation d'une fonction hydrogénante suffisamment active est également souhaitable afin de limiter la désactivation du catalyseur bifonctionnel par cokage lors de l'hydroconversion de n-paraffines (Alvarez et coll., Journal of Catalysis, 162, 2, 179-189) pour une gamme de conditions opératoires fixées.
- 10 La proximité entre les deux fonctions du catalyseur peut également avoir un impact sur les performances du catalyseur bifonctionnel. Ainsi, Zecevic et coll. (Nature, 2015, 528, 245-254) ont récemment étudié l'impact de la localisation du platine sur les performances en hydroisomérisation de paraffines longues (n-décane, n-nonadécane, pristane) d'un catalyseur bifonctionnel utilisant la zéolithe USY comme phase acide et une matrice alumine. Il est observé que le catalyseur bifonctionnel pour lequel le platine est déposé sur l'alumine est systématiquement plus sélectif en isomérisation que le catalyseur pour lequel le platine est déposé dans la zéolithe. Au vu de ces résultats l'homme de l'art est donc enclin à privilégier une localisation de la fonction hydrogénante sur la matrice alumine plutôt que sur la phase acide pour améliorer la sélectivité en isomérisation. D'un point de vue de l'activité, la localisation du platine sur la matrice alumine a un impact variable selon la paraffine longue considérée : impact positif en ce qui concerne le n-décane, impact marginal en ce qui concerne le n-nonadécane et enfin impact négatif en ce qui concerne le pristane.
- 25 Des métaux nobles (Pt, Pd) ou des métaux de transition du groupe VIA (Mo, W) associés à des métaux de transition du groupe VIII (Ni, Co) peuvent tenir le rôle de fonction hydrogénante pour le catalyseur. Les métaux nobles sont employés sous leur forme réduite alors que les métaux de transition le sont sous une forme sulfurée. Pour ces derniers, il existe un effet de synergie connu entre les métaux de transition du groupe VIA et les métaux de transition du groupe VIII, généralement attribué à la décoration des phases sulfures du groupe VIA par les métaux de transition du groupe VIII. On parle alors de phases sulfure de molybdène ou de 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.
- 30

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

Le brevet US2022/0127537 enseigne un procédé d'hydrotraitement d'une charge renouvelable. Ledit procédé comprend une étape d'hydrotraitement de la charge en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrotraitement pour désoxygéner ladite charge et produire ainsi un effluent hydrotraité. Ledit procédé comprend une étape d'hydroisomérisation, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydroisomérisation, d'un effluent issu de l'effluent 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, MeAPO-11, MeAPO-31, MeAPO-41, MgAPSO-11, MgAPSO-31, MgAPSO-41, MgAPSO-46, ELAPSO-11, ELAPSO-3, EMAPSO-41, ELAPSO-11, ELAPSO-31, ELAPSO-41, seul ou en combinaison.

Dans un premier mode de réalisation revendiqué en revendication 1, ledit procédé comprend une étape de séparation de l'effluent hydrotraité et/ou de l'effluent isomérisé pour obtenir un effluent vapeur et un effluent liquide ; une étape de distillation de l'effluent liquide ou de l'effluent hydroisomérisé pour produire une coupe kérosène et une coupe gazole et une étape d'hydrocraquage de la coupe gazole pour obtenir un effluent hydrocraqué comprenant une coupe kérosène. 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.

Dans un deuxième mode de réalisation revendiqué en revendication 16, ledit procédé comprend l'obtention d'une coupe gazole à partir de l'effluent hydroisomérisé, ladite coupe gazole est caractérisée en ce que la concentration en normale paraffine d'un nombre de

carbone donné est au moins deux fois supérieure à la concentration en normale paraffine correspondante dans ledit effluent hydroisomérisé. Ladite coupe gazole subit une étape d'hydrocraquage ou d'hydroisomérisation pour obtenir un effluent hydrocraqué comprenant une coupe kérosène. Au contraire de la présente invention, ledit procédé comprend donc soit

5 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

10 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.

15 Le brevet US 8,324,439 B2 enseigne un procédé de traitement de charges renouvelables d'origine végétale ou animale. Ledit procédé comprend une étape d'hydrotraitement de la charge renouvelable, une étape de séparation de l'effluent hydrotraité pour obtenir de l'hydrogène, d'autres gaz et au moins un effluent contenant des hydrocarbures. Ledit procédé comprend ensuite une étape d'hydroisomérisation d'au moins une partie dudit effluent

20 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

25 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

30 (IZA : <http://www.iza-structure.org/databases/>).

La demande US2022/0403252 décrit un procédé de production de gazole et de kérosène comprenant l'hydrotraitement de charges renouvelables de type huiles végétales suivie d'une étape d'hydroisomérisation de l'effluent hydrotraité puis du fractionnement de l'effluent

paraffinique intermédiaire produit par hydroisomérisation en coupe gazole et kérosène. Aucune étape de séparation n'est décrite entre l'étape d'hydrotraitement et d'hydroisomérisation. Il s'agit d'une mise en œuvre de procédé dite en une étape c'est-à-dire que l'hydrotraitement et l'hydroisomérisation peuvent être réalisées dans un seul réacteur ou  
5 dans des réacteurs différents sans séparation intermédiaire. Les catalyseurs d'hydroisomérisation comprennent un métal du groupe VIII et de préférence le platine et éventuellement une zéolithe choisie parmi les zéolithes SAPO-11, SAPO-41, ZSM-22, ZSM-23 ou la ferrierite.

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

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

Dans la suite du texte, on entend par coupe naphta ou naphta, la fraction hydrocarbonée ayant un point d'ébullition inférieur à la coupe distillats moyens. La coupe distillats moyens présente généralement un point de coupe initial compris entre 120 °C et 160°C, préférentiellement 120°C. La coupe naphta peut présenter des points d'ébullition compris entre celui des  
20 composés hydrocarbonés ayant 5 atomes de carbones par molécule (ou 36°C de point d'ébullition) jusqu'à 216°C et inclut la coupe essence.

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

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

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

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

#### AVANTAGES DU PROCEDE SELON L'INVENTION

- 10 En tentant de développer un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable, la demanderesse a 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
- 15 d'hydroisomérisation et/ou d'hydrocraquage) des paraffines linéaires issues de l'étape d'hydrodésoxygénation de charges renouvelables, présentait un fort intérêt.

#### Objet de l'invention

- Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge issue
- 20 d'une source renouvelable pour produire alternativement une coupe gazole ou 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 catalyseur comprenant une fonction hydrogénante et un support oxyde, à une température
- 25 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<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup> 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 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge,
- b) une étape de séparation d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) en au moins
- 30 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, 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
- 5 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<sup>-1</sup> et en
- 10 présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 1000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> 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 une fraction gazeuse, et au moins un effluent liquide hydrocarboné,
- e) une étape de stabilisation d'au moins une partie de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d), de manière à séparer trois coupes hydrocarbonées : une fraction gazeuse légère,
- 15 une coupe hydrocarbonée naphta et alternativement une coupe gazole ou une coupe kérosène,
- aucune étape de recycle dans l'étape a) d'hydrotraitement et/ou l'étape c) d'hydroconversion, de tout ou partie des effluents issus de l'étape c) d'hydroconversion, des effluents de l'étape d) de séparation et/ou des effluents de l'étape e) de stabilisation n'étant mise en œuvre.
- 20 Un avantage du procédé selon la présente invention est donc de fournir un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable qui subit un hydrotraitement avant d'être envoyé dans une étape d'hydroconversion utilisant un catalyseur bifonctionnel spécifique comprenant une phase hydrogénante/déshydrogénante à base de métal noble (Pt) et un support comprenant une zéolithe spécifique choisie parmi les zéolithes de type structural
- 25 MTW, et la zéolithe IZM-2 seules ou en mélange permettant d'obtenir un gain d'activité et de sélectivité du catalyseur d'hydroconversion.

La mise en œuvre de l'étape d'hydroconversion avec le catalyseur spécifique conforme à l'invention permet, toutes choses égales par ailleurs, de diminuer la température nécessaire pour obtenir une valeur de propriétés à froid visée pour la coupe distillats moyens (mesurée

30 par exemple par une valeur de point de trouble).

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable qui subit un hydrotraitement avant d'être envoyé dans une étape d'hydroconversion utilisant un catalyseur bifonctionnel spécifique permettant également d'améliorer le rendement en coupe distillats moyens pour une valeur de propriétés à froid ciblée (mesurée par exemple par une valeur de point de trouble).

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable flexible, dans lequel, selon le pool carburant privilégié (gazole ou kérosène), les conditions opératoires mises-en-œuvres dans l'étape d'hydroconversion pourront avantageusement être ajustées pour produire soit une coupe gazole ou bio-gazole, soit une coupe kérosène ou bio-kérosène.

Le respect des cibles produits se fait au moyen d'une adaptation des conditions opératoires de l'étape c) et ne requiert pas d'étape de distillation ou fractionnement supplémentaire de l'effluent liquide issu de l'étape d). Il en résulte une simplification du procédé et un bénéfice économique (opération facilitée, nombre d'équipements et coût unité réduits). La mise en œuvre du catalyseur spécifique dans l'étape c) d'hydroconversion permet de maximiser les rendements soit en bio-gazole, soit en bio-kérosène pour des propriétés à froid cibles.

### Description détaillée de l'invention

#### Charges

La présente invention est particulièrement dédiée à la préparation de bases carburant gazoles et/ou kérosènes correspondant aux nouvelles normes environnementales, à partir de charges 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, totalement ou en partie, et issues des végétaux suivants : colza, tournesol, soja, palme, palmiste, olive, noix de coco, jatropha, cette liste n'étant pas limitative. Les huiles d'algues ou de poisson sont également pertinentes. Les graisses animales sont avantageusement choisies

parmi le lard ou les graisses composées de résidus de l'industrie alimentaire ou issus des industries de la restauration.

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

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

## 20 **Procédé et catalyseurs**

De manière avantageuse, la charge peut subir préalablement à l'étape a) du procédé selon l'invention une étape de pré-traitement ou pré-raffinage de façon à éliminer, par un traitement approprié, des contaminants tels que des métaux, comme les composés alcalins par exemple sur des résines échangeuses d'ions, les alcalino-terreux et le phosphore. Des traitements  
25 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  
30 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  $0,1 \text{ h}^{-1}$  et  $10 \text{ h}^{-1}$ . 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  $2000 \text{ Nm}^3$  d'hydrogène/ $\text{m}^3$  de charge et de manière préférée compris entre 150 et  $1000 \text{ Nm}^3$  d'hydrogène/ $\text{m}^3$  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  $\eta$ ,  $\delta$  ou  $\gamma$ .

Ledit catalyseur est avantageusement un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII de préférence choisis parmi le nickel et le cobalt, pris seuls ou en mélange, de préférence en association avec au moins un métal du groupe VIB de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène, pris seuls ou en mélange.

La teneur en oxydes de métaux des groupes VIII et de préférence en oxyde de nickel est avantageusement comprise entre 0,5 et 10% en poids d'oxyde de nickel ( $\text{NiO}$ ) 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 ( $\text{MoO}_3$ ), de préférence de 5 à 25% en poids, les pourcentages étant exprimés en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

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

Ledit catalyseur utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention doit être avantageusement caractérisé par un fort pouvoir hydrogénant de façon à orienter le plus possible la sélectivité de la réaction vers une hydrogénation conservant le nombre d'atomes de carbone des chaînes grasses c'est à dire la voie 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 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.

- 5 Ledit catalyseur utilisé dans l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon l'invention peut également avantageusement contenir un élément dopant choisi parmi le phosphore et le bore, pris seuls ou en mélange. Ledit élément dopant peut être introduit dans la matrice ou de préférence être déposé sur le support. On peut également déposer du silicium sur le support, seul ou avec le phosphore et/ou le bore et/ou le fluor.
- 10 La teneur en poids d'oxyde dudit élément dopant est avantageusement inférieure à 20% en poids et de manière préférée inférieure à 10% en poids et elle est avantageusement d'au moins 0,001% en poids.

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

15 d'hydrodésoxygénation.

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

- Les métaux des catalyseurs utilisés dans l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon
- 20 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
- 25 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<sub>4</sub>, c'est-à-dire les composés C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> présentant de préférence un point d'ébullition final inférieur à 20°C. Le but de cette étape est de séparer les gaz des liquides. Plus particulièrement, le but est de récupérer au moins les gaz riches en hydrogène pouvant contenir également des composés tels que CO et CO<sub>2</sub>, 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 de stripage haute pression et/ou basse pression.

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

Conformément à l'étape c) du procédé selon l'invention, une partie au moins et de préférence la totalité de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape b) du procédé selon l'invention est convertie en présence d'au moins un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une phase hydrogénante comprenant au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique choisi parmi le platine et le palladium seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes de code structural MTW et IZM-2 seules ou en mélange et au moins un liant, ladite étape d'hydroconversion étant effectuée à une température comprise entre 250 et 500°C, à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h<sup>-1</sup> 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 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge, et de manière préférée entre 150 et 750 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> 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<sup>-1</sup> et de manière très préférée, entre 0,5 et 5 h<sup>-1</sup>, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/charge est avantageusement compris entre 100 et 1000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge et de manière préférée entre 150 et 1000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge.

De manière avantageuse, les conditions opératoires mises-en-œuvres dans l'étape c) d'hydroconversion peuvent avantageusement être ajustées pour produire soit une coupe gazole ou bio-gazole, soit une coupe kérosène ou bio-kérosène. Généralement les pressions totales sont fixes, et l'ajustement des conditions opératoires s'effectue usuellement par une variation de la température de l'étape d'hydroconversion et/ou de la vitesse volumique horaire. Les exigences en termes de propriétés à froid ou encore de points de coupe sont plus élevées pour l'obtention de la coupe kérosène que pour la coupe gazole. Toutes choses égales par ailleurs, le passage d'un mode de production « gazole » à un mode de production « kérosène » pourra être effectué par une augmentation de la température de réaction et/ou par une diminution de la vitesse volumique horaire.

Le procédé selon l'invention n'a pas pour but la co-production simultanée d'une coupe gazole et d'une coupe kérosène. 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 l'étape c), de produire  
5 alternativement une coupe gazole ou une coupe kérosène. Le procédé ne nécessite donc pas d'étape de fractionnement finale nécessaire pour séparer les deux coupes comme dans le cas d'un procédé permettant la co-production de gazole et de kérosène.

Conformément à l'invention, le catalyseur utilisé dans l'étape c) est un catalyseur bifonctionnel  
10 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.

#### 15 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.  
20 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.

25 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.

30 De préférence, la teneur d'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 d'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.

#### 10 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.

Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend un support comprenant une zéolithe IZM-2 seule ou un support comprenant une zéolithe ZSM-12 seule.

La zéolithe IZM-2 est un solide microporeux cristallisé dont la structure cristalline et le procédé de préparation sont décrits dans la demande de brevet FR2918050A1. Le code structural de la zéolithe IZM-2 n'est pas connu à ce jour. La zéolithe ZSM-12 est un solide microporeux cristallisé dont la structure cristalline est décrite sur le site de l'International Zeolyst Association (<http://www.iza-structure.org/>). Il s'agit d'une zéolithe monodimensionnelle à 12 MR, son code structural est MTW. Un procédé de préparation de cette zéolithe est par exemple décrit dans l'article Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system (MTEA)<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O de S. Ersnt et coll. (Zeolites, 7, 5, 458-462, DOI10.1016/0144-2449(87)90015-7).

Les zéolithes sont, de préférence, essentiellement sous forme acide, c'est-à-dire que le rapport atomique entre le cation de compensation monovalent (par exemple le sodium) et l'aluminium inséré dans le réseau cristallin du solide est avantageusement inférieur à 0,1, de préférence

inférieur à 0,05 et de manière très préférée inférieur à 0,01. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les zéolithes entrant dans la composition dudit catalyseur d'hydroisomérisation sont avantageusement calcinées. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lesdites zéolithes sont échangées par au moins un traitement par utilisant une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium des zéolithes qui, une fois calcinée, conduit à la forme acide desdites zéolithes.

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

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

De préférence, le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une teneur en zéolithe comprise entre 1% 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.

#### **Le liant**

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

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

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

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

Un autre catalyseur de l'étape c) préféré comprend et est de préférence constitué par du platine, et un support comprenant et de préférence constitué par une zéolithe IZM-2 et un liant alumine.

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

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

De préférence, le catalyseur utilisé dans l'étape c) est mis en forme sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur utilisé dans l'étape c) est mis en forme sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent avantageusement être utilisées.

De préférence, le métal noble contenu dans ledit catalyseur utilisé dans l'étape c) peut avantageusement être réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 0,1 et 25 MPa. Par exemple, une réduction peut comprendre en un palier à 150°C de deux heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de deux heures à 450°C ; durant l'étape de réduction, le débit d'hydrogène peut être de 1000 Nm<sup>3</sup> hydrogène / m<sup>3</sup> 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).

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<sub>4</sub>, c'est-à-dire des composés C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> 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 entrainement d'eau depuis l'étape b) vers l'étape c)).

L'étape d) de séparation décrite peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple la combinaison d'un ou plusieurs ballons séparateurs haute et/ou basse pression opérés à chaud ou à froid, et/ou de stripage haute pression et/ou basse pression. Ladite étape d) ne nécessite pas l'utilisation d'une colonne de distillation. Ladite étape d) n'est avantageusement pas mise en œuvre dans une colonne de distillation.

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape e) de stabilisation de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d).

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

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

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

Plus particulièrement, le point de coupe entre les coupes distillats moyens et naphta est ajustable dans la gamme 80-160°C, de manière préférée autour de 120°C. La coupe naphta contient ainsi les composés qui ont un point d'ébullition inférieur à 120°C et la coupe distillats moyens contient les composés qui ont un point d'ébullition supérieur à 120°C. En présence du  
15 catalyseur spécifique conforme à l'invention, les conditions opératoires de l'étape c) d'hydroconversion pourront avantageusement être ajustées pour produire une coupe distillats moyens orientée alternativement soit vers la production bio-kérosène, soit vers la production de bio-gazole.

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

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

25 De préférence, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de fractionnement ou distillation finale de l'effluent issu de l'étape c) d'hydroconversion.

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

l'étape c) d'hydroconversion, des effluents issus de l'étape d) de séparation et des effluents issus de l'étape e) de stabilisation.

### Description des figures

[Fig 1] La figure 1 représente les différentes étapes du procédé de production de kérosène ou de gazole renouvelable en deux étapes, 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 (permettant l'hydrogénation, l'hydrodésoxygénation, l'hydrodézazotation 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 l'eau produite par les réactions d'hydrodésoxygénation et de préférence la totalité de cette eau (conduite 6).

L'effluent liquide hydrocarboné (5) est envoyé dans une étape c) d'hydroconversion (hydroisomérisation et/ou hydrocraquage), en présence d'un flux d'hydrogène d'appoint et/ou recyclé (conduite 7) pour produire un effluent (conduite 8) qui est envoyé dans une étape d) de séparation triphasique permettant de séparer un effluent gazeux riche en hydrogène (9) pouvant contenir également des légers tels que la coupe  $C_1-C_4$ , et au moins un effluent liquide hydrocarboné (10). Ladite étape permet également l'élimination d'au moins une partie de l'eau et de préférence la totalité de l'eau résiduelle (11).

L'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape d) (10) est envoyé dans une étape e) de stabilisation par stripage permettant la séparation d'une fraction gazeuse légère (12), d'une coupe hydrocarbonée naphta (13) et une coupe distillats moyens (14), c'est-à-dire alternativement une coupe gazole ou une coupe kérosène. Aucune étape de recyclage des effluents issus des étapes c), d) et e) n'est mise en œuvre.

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

## EXEMPLES

### Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement (C1).

Le catalyseur est un catalyseur industriel à base de nickel, molybdène et phosphore sur alumine avec des teneurs en oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  de 22% poids, en oxyde de nickel  
5 NiO de 4% poids et en oxyde de phosphore  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 5% poids par rapport au poids total du catalyseur fini.

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

La poudre de silice-alumine est préparée selon le protocole de synthèse décrit dans le brevet  
10 EP1 415 712A. Les quantités d'acide orthosilicique et d'hydrate d'aluminium sont choisies de manière à avoir une composition de 70% en poids d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 30% en poids de silice  $\text{SiO}_2$  dans le solide final.

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

Les caractéristiques du support ainsi préparé sont les suivantes :

- un diamètre moyen des mésopores mesuré par porosimétrie au mercure de 7,7 nm,
- un volume poreux total de 0,49 ml/g,
- 25 - un volume mésoporeux de 0,48 ml/g,
- un volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 50 nm inférieur à 0,02 ml/g,
- une surface BET de 240  $\text{m}^2/\text{g}$ .

50 grammes d'extrudés de silice-alumine sont ensuite soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse de platine tétrammine nitrate, laissés à maturer en maturateur à eau durant 24 heures à température ambiante puis calcinés durant deux heures sous air sec en lit traversé à 450°C (rampe de montée en température de 5°C/min). La teneur pondérale en platine du catalyseur fini après calcination est de 0,57%, sa dispersion mesurée par titrage  $H_2/O_2$  est de 26%, son coefficient de répartition mesuré par microsonde de Castaing de 0,87.

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

#### Synthèse de la zéolithe IZM-2.

La zéolithe IZM-2 a été synthétisée conformément à l'enseignement du brevet FR 2 918 050

10 B. Une suspension colloïdale de silice connue sous le terme commercial Ludox HS-40 commercialisée par Aldrich, est incorporée dans une solution composée de soude (Prolabo), de structurant dibromure de 1,6bis(méthylpiperidinium)hexane, d'hydroxyde d'aluminium (Aldrich) et d'eau déionisée. La composition molaire du mélange est la suivante : 1  $SiO_2$ ; 0,0060  $Al_2O_3$ ; 0,1666  $Na_2O$ ; 0,1666 1,6bis(méthylpiperidinium)hexane; 33,3333  $H_2O$ . Le

15 mélange est agité vigoureusement pendant une demi-heure. Le mélange est ensuite transféré, après homogénéisation, dans un autoclave de type PARR. L'autoclave est chauffé pendant 5 jours à 170°C sous agitation en tourne broche (30 tours/min). Le produit obtenu est filtré, lavé à l'eau déionisée pour atteindre un pH neutre puis séché une nuit à 100°C en étuve. Le solide est ensuite introduit dans un four à moufle pour y être calciné afin d'éliminer le structurant. Le

20 cycle de calcination comprend une montée en température jusqu'à 200°C, un palier à cette température de deux heures, une montée en température jusqu'à 550°C suivi d'un palier de huit heures à cette température et enfin un retour à température ambiante. Les montées en température sont effectuées avec une rampe de 2°C/min. Le solide ainsi obtenu est ensuite mis sous reflux durant 2 heures dans une solution aqueuse de nitrate d'ammonium (10 ml de

25 solution par gramme de solide, concentration en nitrate d'ammonium de 3 M) afin d'échanger les cations alcalins sodium par des ions ammonium. Cette étape de mise sous reflux est effectuée quatre fois avec une solution fraîche de nitrate d'ammonium, puis le solide est filtré, lavé à l'eau déionisée et séché en étuve une nuit à 100°C. Enfin, pour obtenir la zéolithe sous sa forme acide (protonée  $H^+$ ) on réalise une étape de calcination à 550°C durant dix heures

30 (rampe de montée en température de 2°C/min) en lit traversé sous air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide). Le solide ainsi obtenu a été analysé par Diffraction des Rayons X et identifié comme étant constitué par de la zéolithe IZM-2. Des caractérisations au

moyen des méthodes RMN de l'isotope  $^{27}\text{Al}$ , fluorescence X et ICP permettent d'accéder aux résultats suivants pour l'IZM-2 :

- pourcentage pondéral d'atomes d'aluminium hexacoordinés  $\text{Al}^{\text{VI}}$  : 5%,
- rapport du nombre de moles de silicium divisé par le nombre de moles d'aluminium de réseau,  
5 en mole/mole,  $\text{Si}/\text{Al}$  : 72,
- rapport du nombre de moles de sodium divisé par le nombre de moles d'aluminium de réseau,  
en mole/mole,  $\text{Na}/\text{Al}$  : 0,03.

#### **Préparation du support IZM-2/alumine.**

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

#### **15 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 tétrammine nitrate  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ . On utilise 50 grammes de support que l'on imprègne à sec en drageoir. Après imprégnation le solide est laissé à maturer durant au moins cinq heures en air laboratoire puis mis à sécher une nuit en étuve à 110°C.

20 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.

25 La teneur en Pt mesurée par FX sur le catalyseur C3 calciné est de 0,29% en poids, sa dispersion mesurée par titrage  $\text{H}_2/\text{O}_2$  est de 52%, son coefficient de répartition mesuré par microsonde de Castaing de 0,91.

**Exemple 4 : Préparation d'un catalyseur d'hydroconversion conforme à l'invention (C4).****Zéolithe ZSM-12.**

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

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

**Préparation du support ZSM-12/alumine.**

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

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

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

25 par gramme de solide) dans un four tubulaire dans les conditions suivantes :

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

- descente à l'ambiante.

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

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

**Zéolithe EU-2.**

La zéolithe EU-2 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 EU-2. Des caractérisations au  
10 moyen des méthodes RMN de l'isotope  $^{27}Al$ , fluorescence X et ICP permettent d'accéder aux résultats suivants pour l'EU-2 :

- pourcentage pondéral d'atomes d'aluminium hexacoordinés  $Al^VI$  : 9%,

- rapport du nombre de moles de silicium divisé par le nombre de moles d'aluminium de réseau, en mole/mole, Si/Al : 82,

15 - rapport du nombre de moles de sodium divisé par le nombre de moles d'aluminium de réseau, en mole/mole, Na/Al : < 0,005.

**Préparation du support EU-2/alumine.**

Le support EU-2/alumine est obtenu par malaxage et extrusion de la zéolithe EU-2 avec un gel d'alumine de type Pural SB3. La pâte malaxée est extrudée au travers d'une filière  
20 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 EU-2 dans le support après calcination est de 38% en poids.

**Imprégnation du platine sur le support EU-2/alumine.**

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

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

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

5 - descente à l'ambiante.

La teneur en Pt mesurée par FX sur le catalyseur C5 calciné est de 0,31% en poids, sa dispersion mesurée par titrage  $H_2/O_2$  est de 56%, son coefficient de répartition mesuré par microsonde de Castaing de 0,91.

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

10

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 masse volumique à 15°C de 920 kg/m<sup>3</sup> présentant une teneur en oxygène de 11% en poids. L'indice

15 de cétane est de 35 et la distribution en acide gras de l'huile de colza est détaillée dans le tableau 1. Préalablement à l'étape d'hydrotraitement, ladite charge est additivée avec du diméthylsulfure afin d'ajuster sa teneur en soufre à 50 ppm en poids.

[Table 1]

| Composition en acide gras | (%m/m) |
|---------------------------|--------|
| 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 Nm<sup>3</sup> par m<sup>3</sup>. Le volume de gazole additivé par volume de catalyseur et par heure est fixé à 1 h<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>,

- pression totale de travail : 5,1 MPa,
- rapport hydrogène / charge : 700 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène / m<sup>3</sup> 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 CO<sub>2</sub>)  
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 masse volumique à 15°C de 791 kg/m<sup>3</sup>. L'effluent hydrocarboné liquide est composé de paraffines; sa composition, mesurée par chromatographie en phase gaz, est fournie dans le tableau 2.

20

[Table 2]

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

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

**Exemple 7 non conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6 selon un procédé conforme utilisant le catalyseur C2 d'hydroconversion non conforme à l'invention.**

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

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

Dans un réacteur régulé en température de manière à assurer un fonctionnement isotherme et à lit fixe chargé de 50 ml de catalyseur d'hydroconversion C2, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6. Compte tenu de la nature du catalyseur C2 (métal noble), toute injection de soufre est à proscrire.

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

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

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) : 0,5 h<sup>-1</sup>,
- pression totale de travail : 5,1 MPa,
- rapport hydrogène / charge : 350 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène / m<sup>3</sup> 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<sup>+</sup> est alors repesé et analysé, notamment par une mesure de la température limite de filtrabilité TLF (NF EN 116) en cible gazole et par une mesure du point de disparition des cristaux (ASTM D5972) en cible kérosène.

- 5 Des paliers de température dans la gamme 250 à 400°C ont été effectués afin d'ajuster la sévérité de l'hydroconversion. La mesure (typiquement journalière) de la température limite de filtrabilité (fonctionnement du procédé en cible gazole) ou du point de disparition des cristaux (fonctionnement du procédé en cible kérosène) de l'effluent liquide 120°C<sup>+</sup> permet de suivre l'évolution des performances du catalyseur à chaque palier de température. Pour chaque
- 10 température, la durée de test est prolongée jusqu'à obtenir une température limite de filtrabilité stable (pour un fonctionnement du procédé en cible gazole) ou un point de disparition des cristaux stable (pour un fonctionnement du procédé en cible kérosène).

Une fois la température limite de filtrabilité ou le point de disparition des cristaux stable, le rendement en coupe 120°C<sup>+</sup> (distillats moyens) est déterminé selon le calcul suivant :

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

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

- L'ajustement de température dans le réacteur a été réalisé de sorte à atteindre les cibles de propriétés à froid des carburants suivantes : gazole été, gazole hiver et kérosène. Pour chaque cible, les caractéristiques obtenues sur la coupe 120°C<sup>+</sup> d'intérêt et selon l'exemple 7 ainsi que les conditions opératoires associées sont reportées dans le tableau récapitulatif 3. Les
- 25 différentes cibles de propriétés à froid sont atteintes en variant la température de réaction, toutes choses égales par ailleurs. La température de référence est la température nécessaire pour atteindre la cible gazole été (TLF de 0°C), elle est notée « base » dans le tableau 3. Une augmentation de 10°C de la température « base » permet ainsi d'atteindre la cible gazole hiver et une augmentation de température « base » de 25°C permet d'atteindre la cible kérosène.
- 30 Logiquement le rendement en coupe 120°C<sup>+</sup> diminue à mesure que la température de réaction

augmente. Le rendement en coupe 120°C<sup>+</sup> est ainsi de 97% poids pour la cible gazole été, 91% poids pour la cible gazole hiver, et 67% pour la cible kérosène.

**Exemple 8 non conforme : Hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6 selon un procédé utilisant la catalyseur d'hydroconversion C5 non conforme à l'invention.**

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

Le catalyseur d'hydroconversion C5 a été évalué au sein d'une unité pilote, représentative en 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 C5, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6. Compte tenu de la nature du catalyseur C5 (métal noble), toute injection de soufre est à proscrire.

Le catalyseur C5 subit une étape de réduction sous hydrogène menée à 5,1 MPa et 400°C (pallier de 2h).

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

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 0,5 h<sup>-1</sup>,
- pression totale de travail : 5,1 MPa,
- rapport hydrogène / charge : 350 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène / m<sup>3</sup> de charge.

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

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

Les paliers de température sont ajustés dans la gamme 250°C à 400°C afin d'atteindre les mêmes cibles carburant que dans l'exemple 7. Pour chaque cible, les caractéristiques  
5 obtenues sur la coupe 120°C<sup>+</sup> d'intérêt et selon l'exemple 8 sont reportées dans le tableau récapitulatif 3. La température de référence est la température nécessaire pour atteindre la cible gazole été pour le catalyseur non conforme C2 (TLF de 0°C). Tout comme pour le catalyseur C2, une augmentation de la température permet d'atteindre les différentes cibles de propriétés à froid visée.

10 Pour une cible de propriété à froid donnée, le catalyseur C5 est systématiquement moins actif que le catalyseur C2.

Pour la cible gazole été, la température employée avec le catalyseur C5 est plus élevée de 5°C par rapport à celle utilisée pour le catalyseur C2.

15 Pour la cible gazole hiver, la température employée avec le catalyseur C5 est plus élevée de 6°C par rapport à celle utilisée pour le catalyseur C2.

Pour la cible kérosène, la température employée avec le catalyseur C5 est plus élevée de 4°C par rapport à celle utilisée pour le catalyseur C2.

En revanche, le catalyseur C5 permet d'obtenir des rendements en coupe 120°C<sup>+</sup> égaux ou plus élevés que le catalyseur C2 pour une cible de propriété à froid donnée.

20 Pour la cible gazole été, le rendement en coupe 120°C<sup>+</sup> avec le catalyseur C5 est égal à celui obtenu avec le catalyseur C2.

Pour la cible gazole hiver, le rendement en coupe 120°C<sup>+</sup> avec le catalyseur C5 est plus élevé de 3 points que celui obtenu avec le catalyseur C2.

25 Pour la cible kérosène, la température employée avec le catalyseur C5 est plus élevée de 9 points que celui obtenu avec le catalyseur C2.

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

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

Dans un réacteur régulé en température de manière à assurer un fonctionnement isotherme et à lit fixe chargé de 50 ml de catalyseur d'hydroconversion C3, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6. Compte tenu de la nature du catalyseur C3 (métal noble), toute injection de soufre est à proscrire.

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

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

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 0,5 h<sup>-1</sup>,
- pression totale de travail : 5,1 MPa,
- rapport hydrogène / charge : 350 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène / m<sup>3</sup> de charge.

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

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

Les paliers de température sont ajustés dans la gamme 250°C à 400°C afin d'atteindre les mêmes cibles carburant que dans l'exemple 7. Pour chaque cible, les caractéristiques obtenues sur la coupe 120°C<sup>+</sup> d'intérêt et selon l'exemple 9 sont reportées dans le tableau récapitulatif 3.

La température de référence est la température nécessaire pour atteindre la cible gazole été pour le catalyseur non conforme C2 (TLF de 0°C). Tout comme pour le catalyseur C2, une

augmentation de la température permet d'atteindre les différentes cibles de propriétés à froid visée.

Pour une cible de propriété à froid donnée, le catalyseur C3 est systématiquement plus actif que le catalyseur C2.

- 5 Pour la cible gazole été, la température employée avec le catalyseur C3 est moins élevée de 3°C par rapport à celle utilisée pour le catalyseur C2.

Pour la cible gazole hiver, la température employée avec le catalyseur C3 est moins élevée de 6°C par rapport à celle utilisée pour le catalyseur C2.

- 10 Pour la cible kérosène, la température employée avec le catalyseur C3 est moins élevée de 10°C par rapport à celle utilisée pour le catalyseur C2.

De plus, le catalyseur C3 permet d'obtenir des rendements en coupe 120°C<sup>+</sup> égaux ou plus élevés que le catalyseur C2 pour une cible de propriété à froid donnée.

Pour la cible gazole été, le rendement en coupe 120°C<sup>+</sup> avec le catalyseur C3 est égal à celui obtenu avec le catalyseur C2.

- 15 Pour la cible gazole hiver, le rendement en coupe 120°C<sup>+</sup> avec le catalyseur C3 est plus élevé de 5 points que celui obtenu avec le catalyseur C2.

Pour la cible kérosène, la température employée avec le catalyseur C3 est plus élevée de 16 points que celui obtenu avec le catalyseur C2.

- 20 L'utilisation d'un catalyseur C3 conforme à l'invention permet donc à la fois un gain d'activité et un gain de rendement en coupe 120°C<sup>+</sup> pour une cible de propriété à froid donnée.

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

- 25 Le catalyseur d'hydroconversion C4 a été évalué au sein d'une unité pilote, représentative en termes de mise-en-œuvre (conditions opératoires réactionnelles, qualité de séparation de l'effluent) du procédé industriel selon l'invention. Les différentes étapes et opérations unitaires de l'unité pilote mimant la mise-en-œuvre industrielle du procédé selon l'invention sont décrites ci-après.

Dans un réacteur régulé en température de manière à assurer un fonctionnement isotherme et à lit fixe chargé de 50 ml de catalyseur d'hydroconversion C4, le catalyseur étant préalablement activé par réduction, on effectue l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide issu de l'exemple 6. Compte tenu de la nature du catalyseur C4 (métal noble), toute

5 injection de soufre est à proscrire.

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

Après réduction, les conditions opératoires de l'unité sont ajustées afin d'effectuer l'hydroconversion de l'effluent hydrocarboné liquide dans une gamme de conditions

10 opératoires identique à celle de l'exemple 7, en absence stricte de soufre, soit :

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 0,5 h<sup>-1</sup>,
- Pression totale de travail : 5,1 MPa,
- Rapport hydrogène / charge : 350 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène / m<sup>3</sup> de charge.

L'hydrogène utilisé et entrant dans l'étape d'hydroconversion est fourni par Air Product et

15 présente une pureté supérieure à 99,999% en volume, il est exempt d'hydrogène sulfuré.

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

Les paliers de température sont ajustés dans la gamme 250°C à 400°C afin d'atteindre les mêmes cibles carburant que dans les exemples 7, 8 et 9.

20 Pour chaque cible, les caractéristiques obtenues sur la coupe 120°C<sup>+</sup> d'intérêt et selon l'exemple 10 sont reportées dans le tableau récapitulatif 3.

La température de référence est la température nécessaire pour atteindre la cible gazole été pour le catalyseur non conforme C2 (TLF de 0°C). Tout comme pour le catalyseur C2, une augmentation de la température permet d'atteindre les différentes cibles de propriétés à froid

25 visée.

Pour une cible de propriété à froid donnée, le catalyseur C4 est systématiquement plus actif que le catalyseur C2.

Pour la cible gazole été, la température employée avec le catalyseur C4 est moins élevée de 10°C par rapport à celle utilisée pour le catalyseur C2.

Pour la cible gazole hiver, la température employée avec le catalyseur C4 est moins élevée de 13°C par rapport à celle utilisée pour le catalyseur C2.

- 5 Pour la cible kérosène, la température employée avec le catalyseur C4 est moins élevée de 16°C par rapport à celle utilisée pour le catalyseur C2.

De plus, le catalyseur C4 permet d'obtenir des rendements en coupe 120°C<sup>+</sup> plus élevés que le catalyseur C2 pour une cible de propriété à froid donnée.

- 10 Pour la cible gazole été, le rendement en coupe 120°C<sup>+</sup> avec le catalyseur C4 est plus élevé de 1 point que celui obtenu avec le catalyseur C2.

Pour la cible gazole hiver, le rendement en coupe 120°C<sup>+</sup> avec le catalyseur C4 est plus élevé de 6 points que celui obtenu avec le catalyseur C2.

Pour la cible kérosène, la température employée avec le catalyseur C4 est plus élevée de 16 points que celui obtenu avec le catalyseur C2.

- 15 L'utilisation d'un catalyseur C4 conforme à l'invention permet donc à la fois un gain d'activité et un gain de rendement en coupe 120°C<sup>+</sup> pour une cible de propriété à froid donnée.

[Table 3]

|                                            |                                 | Exemple 7 non conforme | Exemple 8 non conforme | Exemple 9 conforme | Exemple 10 conforme |
|--------------------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|---------------------|
| <b>Cible gazole été</b>                    |                                 |                        |                        |                    |                     |
| Conditions opératoires                     |                                 |                        |                        |                    |                     |
| Température                                | °C                              | Base                   | Base + 5               | Base - 3           | Base - 10           |
| Pression totale (MPa)                      | MPa                             | 5.1                    | 5.1                    | 5.1                | 5.1                 |
| Rapport H <sub>2</sub> /charge             | Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> | 350                    | 350                    | 350                | 350                 |
| Volume charge / volume catalyseur / h      | h <sup>-1</sup>                 | 0.5                    | 0.5                    | 0.5                | 0.5                 |
| <b>Rendement en distillat moyen 120°C*</b> | % pds/charge                    | 97                     | 97                     | 97                 | 98                  |
| <b>Propriétés de la coupe 120°C*</b>       |                                 |                        |                        |                    |                     |
| Température Limite de Filtrabilité         | °C                              | 0                      | 0                      | 0                  | 0                   |
| Masse volumique à 15°C                     | g/cm <sup>3</sup>               | 0.783                  | 0.784                  | 0.784              | 0.785               |
| Indice de Cétane                           | -                               | > 60                   | > 60                   | > 60               | > 60                |
| Teneur en soufre                           | ppm pds                         | < 10                   | < 10                   | < 10               | < 10                |
| Teneur en azote                            | ppm pds                         | < 1                    | < 1                    | < 1                | < 1                 |
| <b>Cible gazole hiver</b>                  |                                 |                        |                        |                    |                     |
| Conditions opératoires                     |                                 |                        |                        |                    |                     |
| Température                                | °C                              | Base + 10              | Base + 16              | Base + 4           | Base - 3            |
| Pression totale                            | MPa                             | 5.1                    | 5.1                    | 5.1                | 5.1                 |
| Rapport H <sub>2</sub> /charge             | Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> | 350                    | 350                    | 350                | 350                 |
| Volume charge / volume catalyseur / h      | h <sup>-1</sup>                 | 0.5                    | 0.5                    | 0.5                | 0.5                 |
| <b>Rendement en distillat moyen 120°C*</b> | % pds/charge                    | 91                     | 94                     | 96                 | 97                  |
| <b>Propriétés de la coupe 120°C*</b>       |                                 |                        |                        |                    |                     |
| Température Limite de Filtrabilité         | °C                              | -14                    | -15                    | -16                | -17                 |
| Masse volumique à 15°C                     | g/cm <sup>3</sup>               | 0.776                  | 0.780                  | 0.782              | 0.784               |
| Indice de Cétane                           | -                               | > 60                   | > 60                   | > 60               | -19                 |
| Teneur en soufre                           | ppm pds                         | < 10                   | < 10                   | < 10               | < 10                |
| Teneur en azote                            | ppm pds                         | < 1                    | < 1                    | < 1                | < 1                 |
| <b>Cible kérosène</b>                      |                                 |                        |                        |                    |                     |
| Conditions opératoires                     |                                 |                        |                        |                    |                     |
| Température                                | °C                              | Base + 25              | Base + 29              | Base + 15          | Base + 9            |
| Pression totale                            | MPa                             | 5.1                    | 5.1                    | 5.1                | 5.1                 |
| Rapport H <sub>2</sub> /charge             | Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> | 350                    | 350                    | 350                | 350                 |
| Volume charge / volume catalyseur / h      | h <sup>-1</sup>                 | 0.5                    | 0.5                    | 0.5                | 0.5                 |
| <b>Rendement en distillat moyen 120°C*</b> | % pds/charge                    | 67                     | 76                     | 83                 | 83                  |
| <b>Propriétés de la coupe 120°C*</b>       |                                 |                        |                        |                    |                     |
| Point de disparition des cristaux          | °C                              | -50                    | -48                    | -52                | -51                 |
| Masse volumique à 15°C                     | g/cm <sup>3</sup>               | 0.750                  | 0.768                  | 0.771              | 0.772               |
| Point de fumée                             | mm                              | > 25                   | > 25                   | > 25               | > 25                |
| Teneur en soufre                           | ppm pds                         | < 10                   | < 10                   | < 10               | < 10                |
| Teneur en azote                            | ppm pds                         | < 1                    | < 1                    | < 1                | < 1                 |

Tableau 3 : Rendements et propriétés des coupes gazole été, hiver et kérosène obtenues pour les différents exemples de l'invention.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable pour produire alternativement une coupe gazole et une coupe kérosène, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes, et de préférence constitué par les étapes suivantes :

- 5 a) une étape d'hydrotraitement de ladite charge en présence d'un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une fonction hydrogénante et un support oxyde, à une température comprise entre 200 et 450°C, à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup> et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70  
10 et 2000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge,
- b) une étape de séparation d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) en au moins une fraction gazeuse légère, au moins un effluent liquide hydrocarboné, et au moins un effluent liquide aqueux,
- c) une étape d'hydroconversion d'au moins une partie de l'effluent liquide hydrocarboné issu  
15 de l'étape b) en présence d'au moins un catalyseur bifonctionnel d'hydroconversion en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une phase hydrogénante comprenant au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique choisi parmi le platine et le palladium et un support comprenant au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes de code structural MTW, et la zéolithe IZM-2 seules ou en mélange, et au moins un liant, ladite étape d'hydroconversion  
20 étant effectuée à une température comprise entre 250°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<sup>-1</sup> 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 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> 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 stabilisation d'au moins une partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape d), de manière à séparer trois coupes hydrocarbonées : une fraction gazeuse légère, une coupe hydrocarbonée naphta et alternativement une coupe gazole ou une coupe kérosène, aucune étape de recycle dans l'étape a) d'hydrotraitement et/ou l'étape c) d'hydroconversion,  
30 de tout ou partie des effluents issus de l'étape c) d'hydroconversion, des effluents de l'étape d) de séparation et/ou des effluents de l'étape e) de stabilisation n'étant mise en œuvre.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la charge issue de sources renouvelables est choisie parmi les huiles et graisses d'origine végétale ou animale, les huiles de cuisson usagées, les huiles d'origine microbienne, les huiles de poisson, les paraffines longues issues du procédé Fischer-Tropsch, brutes ou ayant subi un traitement préalable, ou des mélanges  
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<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup>. 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 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> 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 b) de séparation est mise en œuvre par la combinaison d'un ou plusieurs séparateurs haute et/ou basse pression et/ou de stripage haute et/ou basse pression.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'étape c) d'hydroconversion opère à une température comprise entre 250°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<sup>-1</sup> et de manière très préférée, entre 0,5 et 5 h<sup>-1</sup>, à un débit d'hydrogène tel que le rapport  
20 volumique hydrogène/charge est avantageusement compris entre 100 et 1000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge et de manière préférée entre 150 et 1000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge.  
25
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le métal du groupe VIII du catalyseur utilisé dans l'étape c) est le platine.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la zéolithe de code structural MTW utilisé dans le catalyseur de l'étape c) est la ZSM-12.  
30

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une phase hydrogénante comprenant du platine et un support comprenant une zéolithe IZM-2 seule et un liant alumine.
- 5 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape c) comprend une phase hydrogénante comprenant du platine et un support comprenant une zéolithe ZSM-12 seule et un liant alumine.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel l'étape e) de stabilisation est une étape de stripage à la vapeur et/ou une séparation au sein de ballons de séparation et/ou une combinaison de ces options.
- 10 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le procédé ne comprend pas d'étape de fractionnement ou distillation final de l'effluent issu de l'étape c) d'hydroconversion.
- 15 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).