

PROCEDE D'OLIGOMERISATION D'OLEFINES**DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation d'oléfines présentant de bons rendements et une bonne sélectivité, pour des applications variées notamment comme fluides solvants et carburéacteurs.

CONTEXTE TECHNIQUE DE L'INVENTION

Les fluides hydrocarbures sont largement utilisés en tant que solvants, par exemple dans des adhésifs, liquides de nettoyage, explosifs, solvants pour des revêtements décoratifs et encres d'imprimerie, huiles légères servant dans des applications telles que l'extraction de métaux, le travail des métaux ou le démoulage, lubrifiants industriels et liquides de forage. Les fluides hydrocarbures peuvent également être employés comme huiles de dilution dans des adhésifs et systèmes d'étanchéité tels que les mastics au silicone, comme abaisseurs de viscosité dans des formulations à base de chlorure de polyvinyle plastifié, comme véhicules dans des formulations polymères servant de floculants, par exemple dans le traitement des eaux, les opérations minières ou la fabrication du papier et également comme épaississants dans des pâtes d'impression. Les fluides hydrocarbures peuvent par ailleurs être utilisés comme solvants dans un vaste éventail d'autres applications, par exemple dans des réactions chimiques.

La nature chimique et la composition des fluides hydrocarbures varient considérablement selon l'usage auquel le fluide est destiné. Les propriétés importantes des fluides hydrocarbures sont les suivantes : courbe de distillation (généralement déterminée conformément aux méthodes ASTM D86 ou ASTM D1160 par la technique de distillation sous vide employée pour des matériaux plus lourds), point d'éclair, densité, point d'aniline (déterminé conformément à la méthode ASTM D611), teneur en aromatiques, teneur en soufre, viscosité, couleur et indice de réfraction. Les fluides peuvent être classés comme étant paraffiniques, isoparaffiniques, désaromatisés, naphtériques, non désaromatisés et aromatiques.

Le document US5008466 divulgue un procédé d'isomérisation d'alcènes ayant une double liaison terminale pour obtenir des alcènes ayant une double liaison interne. Ce document ne divulgue pas un procédé d'oligomérisation d'oléfines ramifiées en C5.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

Ces objectifs sont atteints grâce à un nouveau procédé d'oligomérisation d'oléfines.

L'invention concerne un procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné comprenant une étape d'oligomérisation d'une composition hydrocarbonée initiale comprenant, par rapport au poids total de la composition hydrocarbonée initiale, au moins 2% en poids de 3-méthyl-but-1-ène, au moins 5% en poids de 2-méthyl-but-2-ène et au moins 5% en poids de 2-méthyl-but-1-ène.

5 Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition hydrocarbonée initiale est issue de la biomasse.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition hydrocarbonée initiale est obtenue par déshydratation d'alcool(s), de préférence par déshydratation d'huile de fusel.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition hydrocarbonée initiale comprend au moins 20% en poids, de préférence au moins 30% en poids, préférentiellement au moins 40% en poids, plus préférentiellement au moins 50% en poids, encore plus préférentiellement au moins 60% en poids, d'oléfines ramifiées comportant 5 atomes de carbone choisis parmi le 3-méthyl-but-1-ène, le 2-méthyl-but-2-ène et le 2-méthyl-but-1-ène, par rapport au poids total de la composition initiale.

15 Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition hydrocarbonée initiale comprend au moins 20% en poids, de préférence au moins 30% en poids, préférentiellement au moins 40% en poids, plus préférentiellement au moins 50% en poids, encore plus préférentiellement au moins 60% en poids, de 2-méthyl-but-2-ène, par rapport au poids total de la composition.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition hydrocarbonée initiale comprend du 3-méthyl-but-1-ène en une proportion massique telle que le 3-méthyl-but-1-ène représente l'oléfine comportant 5 atomes de carbone majoritaire de la composition hydrocarbonée initiale.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape d'oligomérisation est effectuée en présence d'un catalyseur choisi parmi l'alumine et les aluminosilicates.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur est un aluminosilicate et le ratio molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du catalyseur va de 10 à 80, de préférence de 15 à 50.

25 Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur est un aluminosilicate mésoporeux présentant une surface spécifique BET supérieure ou égale à $50 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence allant de 150 à $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence allant de 250 à $550 \text{ m}^2/\text{g}$.

30 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le catalyseur est un catalyseur Si Al amorphe (ASA) et présente de 5 à 95% en poids de silice (SiO_2), une surface spécifique BET allant de 100 à $550 \text{ m}^2/\text{g}$ et une taille de pores accessibles allant de 2 à 14 nm.

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention est mis en œuvre à une température allant de 80 à 220°C , de préférence de 90 à 210°C , préférentiellement de 100 à 200°C .

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention mis en œuvre à une pression allant de 2 à 50 bars, de préférence de 5 à 40 bars, préférentiellement de 10 à 30 bars.

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend en outre au moins une étape de traitement, de préférence une étape d'hydrogénation et/ou une étape de fractionnement.

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend une étape de recyclage d'un effluent comprenant les oléfines en C5 n'ayant pas réagi.

5

L'invention concerne également un fluide hydrocarboné susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation du fluide hydrocarboné selon l'invention, comme coupe solvante brute ou hydrogénée et/ou fractionnée pour la formulation des encres, des peintures, des vernis, des produits d'entretien, des lubrifiants pour le travail des métaux, des fluides diélectriques, des fluides de forage, des produits cosmétiques.

10

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un mélange de fluides hydrocarbures avec de bons rendements et une bonne sélectivité.

15

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre à partir de matière première d'origine biologique.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir diverses coupes hydrocarbonées, à l'aide d'une unique étape d'oligomérisation suivie éventuellement d'une étape d'hydrogénation et/ou de fractionnement.

20

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné comprenant une étape d'oligomérisation d'une composition hydrocarbonée initiale comprenant, par rapport au poids total de la composition hydrocarbonée, au moins 2% en poids de 3-méthyl-but-1-ène, au moins 5% en poids de 2-méthyl-but-2-ène et au moins 5% en poids de 2-méthyl-but-1-ène.

25

Composition hydrocarbonée initiale (dite « composition initiale »)

La composition initiale (qui subit une oligomérisation) comprend trois oléfines ramifiées différentes comportant chacune 5 atomes de carbone. En particulier, la composition initiale comprend, par rapport au poids total de la composition initiale, au moins 2% en poids de 3-méthyl-but-1-ène, au moins 5% en poids de 2-méthyl-but-2-ène et au moins 5% en poids de 2-méthyl-but-1-ène.

30

Par « oléfine ramifiée comportant 5 atomes de carbone », on entend une oléfine comportant une chaîne hydrocarbonée ramifiée à 5 atomes de carbone. Au sens de la présente invention, l'expression « oléfine ramifiée en C5 » désigne une oléfine ramifiée comportant 5 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, la composition initiale comprend, par rapport au poids total de la composition initiale, au moins 20% en poids, de préférence au moins 30% en poids, préférentiellement au moins 40% en poids, plus préférentiellement au moins 50% en poids, encore plus préférentiellement au moins 60% en poids, d'oléfines ramifiées comportant 5 atomes de carbone choisis parmi le 3-méthyl-but-1-ène, le 2-méthyl-but-2-ène et le 2-méthyl-but-1-ène.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition initiale comprend, par rapport au poids total de la composition initiale, au moins 20% en poids, de préférence au moins 30% en poids, préférentiellement au moins 40% en poids, plus préférentiellement au moins 50% en poids, encore plus préférentiellement au moins 60% en poids, de 2-méthyl-but-2-ène.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition initiale comprend entre 50% et 90% en poids de 2-méthyl-but-2-ène, par rapport au poids total d'oléfines comportant 5 atomes de carbone, de préférence entre 55 et 80% en poids.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la composition hydrocarbonée initiale comprend du 3-méthyl-but-1-ène en une proportion massique telle que le 3-méthyl-but-1-ène représente l'oléfine comportant 5 atomes de carbone majoritaire de la composition hydrocarbonée initiale. Ainsi, de préférence, la composition initiale présente un ratio massique (3-méthyl-but-1-ène) / (chaque oléfine en C5 autre que 3-méthyl-but-1-ène) supérieur ou égal à 1, de préférence strictement supérieur à 1, préférentiellement supérieur ou égal à 1,2, plus préférentiellement supérieur ou égal à 1,5.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition initiale comprend au moins 50% en poids de 3-méthyl-but-1-ène, par rapport au poids total d'oléfines comportant 5 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition initiale est issue de la conversion de la biomasse. Par issue de la conversion de la biomasse, on entend une composition produite à partir de matières premières d'origine biologique choisies de préférence parmi les sucres et les précurseurs de sucre tels que la cellulose, l'hémicellulose, la lignocellulose et leurs mélanges, ces dernières pouvant être produites à partir de microorganismes tels que les levures, les algues et les bactéries.

En particulier la composition initiale peut être obtenue par déshydratation d'alcool(s), de préférence d'alcool(s) issu(s) de la conversion de la biomasse. Certaines levures peuvent produire les

alcools préférés en quantité majoritaire comme le montrent les travaux des équipes de Esteban Espinosa Vidal, Marcos Antonio de Morais Jr, Jean Marie François et Gustavo M. de Billerbeck publiés dans la revue *Yeast* 2015; 32: 47–56. : “Biosynthesis of higher alcohol flavour compounds by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*: impact of oxygen availability and responses to glucose pulse in minimal growth medium with leucine as sole nitrogen source” ou encore ceux de l’équipe de Yuan J, Mishra P et Ching CB “Engineering the leucine biosynthetic pathway for isoamyl alcohol overproduction in *Saccharomyces cerevisiae*” publiés dans la revue *J Ind Microbiol Biotechnol.* 2017 Jan;44(1):107-117.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition initiale est obtenue par déshydratation d’huile de fusel. Par « huile de fusel », on entend un mélange d’alcools issu de la fermentation de la matière première d’origine biologique suivie de la distillation de l’effluent obtenu après fermentation. L’huile de fusel est bien connue de l’homme du métier comme sous-produit de la fermentation alcoolique. Les alcools de fusel sont un mélange d’alcools tels que le propanol, le butanol, l’isobutanol, le pentanol, les méthylbutanols, l’hexanol, les alcools gras, les terpènes et le furfural. Ils se forment par la fermentation alcoolique comme sous-produits du métabolisme. Les principaux composés présents dans les alcools dits de fusel sont : le propanol, les butanols, l’alcool amylique, les alcools isoamyliques, et l’hexanol. L’huile de fusel peut éventuellement comprendre des alcools linéaires plus lourds, par exemple en C7 et/ou en C8. Ces produits sont formés au cours de la fermentation lorsque la température et le pH sont élevés. Ils sont concentrés dans les queues de distillation, à la fin du processus. Ils se présentent alors sous un aspect huileux d’où leur nom huile de fusel. L’huile de fusel peut éventuellement comprendre également de l’éthanol selon la qualité de la séparation après la fermentation.

L’huile de fusel peut être obtenue par différents procédés bien connus de l’homme du métier, par exemple par prélèvement direct dans la colonne de distillation suivi d’un refroidissement. L’échantillon prélevé peut éventuellement être purifié par exemple par extraction suivie d’une décantation. Une extraction liquide/liquide par addition d’eau suivie d’une décantation permet l’obtention de deux phases. La phase supérieure contient essentiellement les alcools amyliques et butyliques, faiblement solubles dans l’eau. Elle est appelée huile de fusel décantée ou brute. Elle peut être traitée chimiquement (généralement par une solution saturée en sels) et/ou fractionnée par distillation pour éliminer l’eau présente et séparer l’éthanol résiduel. Une huile de fusel « raffinée » est alors obtenue. D’autres méthodes de purification de l’huile de fusel utilisent des adsorbants, par la suite régénérés pour séparer les différentes fractions. Parmi les nombreux adsorbants testés, le charbon actif végétal en granulés est préféré puisqu’il peut adsorber huit fois son poids en huile de fusel. Les alcools peuvent ensuite être isolés des autres constituants par une étape de fractionnement.

Selon un mode de réalisation, la composition initiale est obtenue par déshydratation d'un mélange comprenant au moins 12% en poids d'alcools comportant 5 atomes de carbone, au moins 1% en poids d'éthanol, moins de 5% en poids d'ester(s) et moins de 5% en poids d'eau, par rapport au poids total du mélange. Selon un mode de réalisation particulier, la composition initiale est obtenue
5 par déshydratation d'un mélange comprenant au moins 20% en poids, de préférence au moins 30% en poids, de préférence encore au moins 40% en poids, préférentiellement au moins 50% en poids, plus préférentiellement au moins 60% en poids d'alcools comportant 5 atomes de carbone, par rapport au poids total du mélange.

De préférence, le ou les alcools comportant 5 atomes de carbone présents dans le mélange
10 sont choisis parmi les iso-alcools isoamyliques en C5, préférentiellement parmi le 3-méthyl-butan-1-ol, le 2-méthyl-butan-1-ol et leurs mélanges. Par iso-alcools en C5, on entend un alcool présentant une chaîne hydrocarbonée ramifiée comportant 5 atomes de carbone.

Selon la présente invention, les alcools sont de préférence des alcools primaires, autrement dit, des alcools où la fonction -OH est reliée à un groupement -CH₂-.

Ladite déshydratation peut être effectuée à l'aide d'un catalyseur de déshydratation, par
15 exemple choisi parmi les zéolithes, les alumines, les silice-alumines et les catalyseurs acides, de préférence parmi les zéolithes, les alumines et les silice-alumines. Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur de déshydratation est une silice-alumine choisie parmi les zéolithes et les alumines. Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le catalyseur de déshydratation est une
20 alumine. De préférence, le catalyseur de déshydratation est choisi parmi les alumines γ, les zéolithes H-β et les zéolithes H-γ. Ces catalyseurs de déshydratation en tant que tels sont bien connus de l'homme du métier et sont disponibles dans le commerce.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur pour la déshydratation est choisi parmi les zéolithes et présente un ratio molaire SiO₂/Al₂O₃ supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou
25 égal à 20, de préférence supérieur ou égal à 30, préférentiellement supérieur ou égal à 50, plus préférentiellement supérieur ou égal à 80.

Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur pour la déshydratation est choisi parmi les alumines, de préférence les alumines gamma (alumine γ). A titre d'exemple de catalyseur de type alumine, on peut citer les catalyseurs de la gamme PurAl® commercialisés par Sasol.

Selon un mode de réalisation avantageux, le catalyseur pour la déshydratation est une zéolithe
30 de type ferriérite, par exemple sous forme de poudre ou d'extrudats. A titre d'exemple, on peut citer le CP914®, sous forme de poudre de zéolithe ferriérite ammonium ou le CP914® CYL 1.6, sous forme d'extrudats, tous deux commercialisés par Zeolyst.

Il est possible de prévoir entre l'étape de déshydratation et l'étape d'oligomérisation, une étape de séparation pour éliminer les composés de type eau et éventuellement esters et alcools résiduels présents pour obtenir la composition initiale souhaitée pour l'oligomérisation selon l'invention.

5

Catalyseur pour l'oligomérisation

Le catalyseur pour l'oligomérisation peut être choisi parmi les zéolithes, les aluminosilicates, les silice-aluminosilicates et les aluminosilicates. Ces catalyseurs en tant que tels sont bien connus de l'homme du métier et disponibles commercialement.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur pour l'oligomérisation selon l'invention présente un ratio molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ allant de 10 à 80, de préférence allant de 15 à 50.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le catalyseur pour l'oligomérisation est choisi parmi les aluminosilicates. Ainsi, le catalyseur pour l'oligomérisation selon l'invention est selon un mode de réalisation particulier, différent d'une zéolithe.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur est choisi parmi les aluminosilicates présentant une taille de pores allant de 1 à 50 nm, de préférence de 1 à 25 nm, de préférence de 2 à 20 nm.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur de type aluminosilicate utilisé dans l'invention est un aluminosilicate mésoporeux présentant typiquement une surface spécifique BET supérieure ou égale à $50 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence allant de 150 à $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, préférentiellement allant de 250 à $550 \text{ m}^2/\text{g}$. Un exemple de tel catalyseur est un catalyseur de type Al-MCM-41.

Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur de type aluminosilicate utilisé dans l'invention est un catalyseur Si Al amorphe (ASA) présentant typiquement de 5 à 95% en poids de silice (SiO_2), une surface spécifique BET allant de 100 à $550 \text{ m}^2/\text{g}$ et une taille de pores allant de 2 à 14 nm.

Dans la présente invention, la surface spécifique est mesurée selon la méthode BET, mesure de la surface spécifique par adsorption d'un gaz, méthode bien connue de l'homme du métier.

Dans la présente invention, la taille de pores est mesurée par physisorption d'azote.....

30 Oligomérisation

Selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention, la composition initiale (charge de l'oligomérisation) est mise en contact avec le catalyseur à une température allant de 80 à 220°C , de préférence de 90 à 210°C , préférentiellement de 100 à 200°C .

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape d'oligomérisation est mise en œuvre à une pression allant de 2 à 50 bars, de préférence de 5 à 40 bars, préférentiellement de 10 à 30 bars.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape d'oligomérisation est mise en œuvre à une température allant de 90 à 220°C, de préférence de 95 à 210°C, préférentiellement de 100 à 200°C
5 et à une pression allant de 2 à 50 bars, de préférence de 5 à 40 bars, préférentiellement de 10 à 30 bars.

Selon un mode de réalisation, le procédé d'oligomérisation est mis en œuvre en phase liquide.

L'oligomérisation permet alors d'obtenir des dimères en C10, des trimères en C15, ainsi que d'autres molécules, telles que des molécules en C6-C9 et des molécules en C11-C14.

10

Il est possible de prévoir une étape de séparation à l'issue de l'étape d'oligomérisation de façon à séparer les molécules présentant 5 atomes de carbone ou moins, utilisées comme charge, des molécules produites présentant 6 atomes de carbone ou plus. Cette étape de séparation permet alors d'obtenir un premier flux comprenant des molécules présentant 5 atomes de carbone ou moins, et un
15 second flux comprenant des molécules présentant 6 atomes de carbone ou plus. Selon ce mode de réalisation, il est possible de prévoir une étape de recyclage d'un effluent comprenant les oléfines en C5 n'ayant pas réagi. Il est ainsi possible de prévoir une boucle de recyclage afin de réintroduire le premier flux ou tout ou partie du second flux, en amont de la réaction d'oligomérisation.

20 A l'issue de l'étape d'oligomérisation, le produit de réaction obtenu peut subir différents traitements. Dans le cas où une étape de séparation a lieu après l'oligomérisation, les traitements ultérieurs sont de préférence effectués sur le second flux comprenant des molécules présentant 6 atomes de carbone ou plus.

Parmi les traitements ultérieurs, on peut citer une hydrogénation et/ou un fractionnement.

25 Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape d'oligomérisation telle que décrite précédemment, suivie d'une étape d'hydrogénation. L'hydrogénation peut être effectuée selon toutes méthodes bien connues de l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape d'oligomérisation telle que décrite précédemment suivie d'une étape de fractionnement.

30 Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape d'oligomérisation telle que décrite précédemment suivie d'une étape d'hydrogénation, elle-même suivie d'une étape de fractionnement.

Le fractionnement d'un fluide hydrocarboné est bien connu de l'homme du métier. Il permet notamment d'obtenir des coupes hydrocarbonées variant par leur intervalle de distillation. Ainsi, le

procédé selon l'invention permet d'obtenir une coupe hydrocarbonée, définie par son intervalle de distillation.

Fluide hydrocarboné

- 5 L'invention concerne également des fluides hydrocarbonés susceptibles d'être obtenus par le procédé de préparation selon l'invention.

- Enfin, l'invention propose également l'utilisation du fluide hydrocarboné selon l'invention comme coupe solvante brute ou hydrogénée et/ou fractionnée pour la formulation des encres, des peintures, des vernis, des produits d'entretien, des lubrifiants pour le travail des métaux, des fluides diélectriques, des fluides de forage, des produits cosmétiques.

EXEMPLES

- Dans la suite de la présente description, des exemples sont donnés à titre illustratif de la présente invention et ne visent en aucun cas à en limiter la portée.

Exemple 1 : déshydratation d'une huile de fusel

- Un catalyseur pour la déshydratation d'huile de fusel est préparé à partir d'extrudats de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ayant un diamètre de 1,2 mm, une surface spécifique de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, une distribution de tailles de pores centrée autour de $124 \text{ \AA}$ et un volume poreux de $0,588 \text{ mL/g}$. Les extrudats sont broyés puis tamisés à 35-45 mesh ($0,500\text{-}0,354 \text{ }\mu\text{m}$).

- Un réacteur tubulaire en acier inoxydable, ayant un diamètre interne de 10 mm, est chargé avec 20 mL du catalyseur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ainsi obtenu. Les espaces vides de part et d'autre du catalyseur sont remplis avec du carbure de silicium (SiC) en poudre de 0,5 mm de diamètre.

- 25 Le profil de température est suivi à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur du réacteur. La température du réacteur est augmentée à une vitesse de 60°C/h jusqu'à 550°C sous un flux de 45 NL/h d'azote et 10 NL/h d'air. La température est maintenue à 550°C et le flux d'azote réduit à 30 NL/h . Après 30 minutes, le flux d'azote est encore réduit à 10 NL/h . Après 30 minutes supplémentaires, le flux d'azote est arrêté et le flux d'air augmenté à 20 NL/h . Après 1 heure, la température du réacteur est abaissée à 400°C et le réacteur est purgé à l'azote.

- 30 Une charge d'huile de fusel brute biosourcée contenant, par rapport au poids total de la charge, environ 20,9 % en poids d'éthanol, 1,5 % en poids de propan-1-ol, 0,3 % en poids de butan-1-ol, 14,0 % en poids d'isobutanol, 45,6 % en poids de 3-méthyl-butan-1-ol, 16,7 % en poids de 2-méthyl-butan-1-

ol, 0,1 % en poids de pentanoate d'éthyle, 0,3 % en poids d'hexanoate d'éthyle, des esters éthyliques supérieurs et des dérivés de pyrazine est filtrée pour retirer les particules fines.

Le flux d'azote dans le réacteur est remplacé par un flux de charge d'huile de fusel filtrée. La charge est envoyée, au travers d'un préchauffeur, sur le lit catalytique à une température initiale interne du réacteur de 400°C et une vitesse volumique horaire (VVH) globale de 4 h⁻¹. La température est augmentée jusqu'à 425°C.

Les tests catalytiques sont réalisés en courant descendant, à une pression de 2 barg (bar gauge, pression manométrique) dans une gamme de température allant de 300 à 450°C et avec un volume spatial horaire en poids (VSHP) allant de 2 à 7 h⁻¹. L'analyse des produits est réalisée en utilisant un chromatographe en phase gazeuse en ligne.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous. Les valeurs sont données en pourcentage en poids par rapport au poids total des produits.

Tableau 1 : conversion des alcools (en % en poids)

VVH (h⁻¹)	4	4
T (°C)	400	425
C₂ (éthylène)	16,0	10,4
C₃ (propylène)	1,3	0,9
C₄ (butènes)	12,2	7,3
3-méthyl-but-1-ène	33,2	11,9
2-méthyl-but-1-ène	8,9	7,9
2-méthyl-but-2-ène	21,0	17,9
Oléfines supérieures et autres	7,5	43,7

La conversion complète des alcools est observée aux deux températures. A 400°C, le 3-méthyl-but-1-ène représente environ 53 % en poids des isoamylènes. En augmentant la température à 425°C, la proportion de 2-méthyl-but-2-ène parmi les oléfines en C₅ augmente et la quantité totale d'isoamylènes diminue du fait de la formation de produits plus lourds.

Exemple 2 : déshydratation d'une huile de fusel distillée

Un catalyseur pour la déshydratation d'huile de fusel est préparé à partir d'une zéolithe de type ferriérite (Zeolyst CP914®, poudre) calcinée sous un flux de 50 NL/h d'azote à 550°C pendant 6 heures (1°C par minute). Le catalyseur est ensuite broyé puis tamisé à 35-45 mesh (0,500-0,354 µm).

Un réacteur tubulaire en acier inoxydable, ayant un diamètre interne de 10 mm, est chargé avec 10 mL (5,53 g) du catalyseur ferriérite ainsi obtenu. Les espaces vides de part et d'autre du catalyseur sont remplis avec du carbure de silicium (SiC) en poudre de 0,5 mm de diamètre.

Le profil de température est suivi à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur du réacteur. La température du réacteur est augmentée à une vitesse de 60°C/h jusqu'à 550°C sous un flux de 10 NL/h d'azote. Après 1 heure, la température du réacteur est abaissée à 260°C et le réacteur est purgé à l'azote.

- 5 Une charge d'huile de fusel biosourcée distillée (coupe 125-135°C) est préparée, contenant, par rapport au poids total de la charge, moins de 0,1 % en poids d'éthanol, moins de 0,1 % en poids de propan-1-ol, moins de 0,1 % en poids de butan-1-ol, environ 1,0 % en poids d'isobutanol, 83,5 % en poids de 3-méthyl-butan-1-ol, 13,8 % en poids de 2-méthyl-butan-1-ol, moins de 0,1 % en poids de pentanoate d'éthyle, des esters éthyliques supérieurs et des dérivés de pyrazine.
- 10 La charge d'huile de fusel distillée est envoyée, au travers d'un préchauffeur, sur le lit catalytique à une température initiale interne du réacteur de 260°C, une vitesse volumique horaire (VVH) globale de 8 h⁻¹ et une pression de 2 barg. La température est augmentée graduellement jusqu'à 375°C. L'analyse des produits est réalisée en utilisant un chromatographe en phase gazeuse en ligne. A 375°C, on obtient un taux de conversion de l'alcool isoamylique de 78 %. En augmentant la
- 15 température jusqu'à 400°C, le taux de conversion est supérieur à 99 %, avec 55 % de 2-méthyl-but-2-ène dans l'effluent. Ces conditions opératoires sont maintenues pendant 100 heures sans perte de sélectivité sensible.

Exemple 3 : déshydratation d'une huile de fusel distillée

- 20 Un catalyseur pour la déshydratation d'huile de fusel est préparé à partir d'une zéolithe de type ferriérite (Zeolyst CP914® CYL-1.6) sous forme d'extrudats broyés puis tamisés à 35-45 mesh (0,500-0,354 µm).
- Un réacteur tubulaire en acier inoxydable, ayant un diamètre interne de 10 mm, est chargé avec 10 mL du catalyseur ferriérite ainsi obtenu. Les espaces vides de part et d'autre du catalyseur sont remplis
- 25 avec du carbure de silicium (SiC) en poudre de 0,5 mm de diamètre.
- Le profil de température est suivi à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur du réacteur. La température du réacteur est augmentée à une vitesse de 60°C/h jusqu'à 550°C sous un flux de 10 NL/h d'azote. Après 1 heure, la température du réacteur est abaissée à 270°C et le réacteur est purgé à l'azote.
- 30 Une charge d'huile de fusel biosourcée distillée (coupe 125-135°C) est préparée, contenant, par rapport au poids total de la charge, moins de 0,1 % en poids d'éthanol, moins de 0,1 % en poids de propan-1-ol, moins de 0,1 % en poids de butan-1-ol, environ 1,0 % en poids d'isobutanol, 83,5 % en poids de 3-méthyl-butan-1-ol, 13,8 % en poids de 2-méthyl-butan-1-ol, moins de 0,1 % en poids de pentanoate d'éthyle, des esters éthyliques supérieurs et des dérivés de pyrazine.

La charge d'huile de fusel distillée est envoyée, au travers d'un préchauffeur, sur le lit catalytique à une température initiale interne du réacteur de 270°C, une vitesse volumique horaire (VVH) globale de 8 h⁻¹ et une pression de 2 barg. La température est augmentée graduellement jusqu'à 350°C.

L'analyse des produits est réalisée en utilisant un chromatographe en phase gazeuse en ligne.

- 5 A 350°C, on obtient une conversion quasiment complète (moins de 1 % d'alcool) avec 60 % de 2-méthyl-but-2-ène dans l'effluent. En augmentant la température jusqu'à 360°C, on obtient 62-63 % de 2-méthyl-but-2-ène dans l'effluent. Ces conditions opératoires sont maintenues pendant 50 heures sans perte de sélectivité sensible. En augmentant la température jusqu'à 380°C, on observe une faible diminution de la proportion de 2-méthyl-but-2-ène dans l'effluent et une augmentation des proportions de trans-2-pentène et de cis-2-pentène.
- 10

Exemple 4 : mélange d'isomères isoamylène

- Une déshydratation d'huile de fusel conduit au mélange d'isomères d'isoamylènes suivant : 3-méthyl-but-1-ène (3MB1), 2-méthyl-but-2-ène (2MB2) et 2-méthyl-but-1-ène (2MB1). Le ratio des isoamylènes dépend notamment du catalyseur de déshydratation utilisé, du temps de séjour et de la température utilisée lors de la réaction de déshydratation.
- 15

- Un mélange d'isoamylène dans un ratio massique 2MB1/3MB1/2MB2 = 20/10/70 est testé en réaction d'oligomérisation dans un réacteur tubulaire double enveloppe garni avec 3,0g de catalyseur Si Al amorphe et 12g de billes de verre répartis de manière homogène (diamètre <1mm) pour constituer le lit catalytique. Le catalyseur silice alumine amorphe (ASA) présente une surface spécifique BET telle que mesurée par la méthode ASTM D 4365 – 95 (Reapproved 2008) allant de 100 à 550 m²/g et une taille de pores allant de 2 à 14 nm.
- 20

- Le mélange des isoamylènes (2MB1/3MB1/2MB2 = 20/10/70) est introduit via la pompe HPLC refroidie à un débit de 0,3mL/min (WHSV = 4h⁻¹) puis le réacteur est chauffé graduellement via un fluide caloporteur pour atteindre, dans le lit catalytique, 155°C. La pression est maintenue à 25 bars dans le système grâce à une vanne Kammer pilotée par un capteur de pression. Des échantillons sont prélevés après refroidissement à 0°C aux temps indiqués, dilués, puis analysés par GC-MS.
- 25

Tableau 2 : résultats de l'oligomérisation

Conditions	Temps cumulé (h)	Rendement sur réactif (RR) dosé vs Etalons (GC/MS - impact électronique)* exprimé en % en poids							Ratio massique C10/ (C11- C15)
		2MB2	3MB1	2MB1	RR C6-C9	RR _{dimères} C10	RR C11-C14	RR _{trimères} C15	
155°C 25 bars	4	5	2	2	9	39	15	12	59/41

* La détection est effectuée à l'aide des étalons suivants : dosage C15 vs étalon 1-pentadécène (compté à 97%, GC) ; dosage C10 vs étalon 1-décène (compté à 98%, GC) ; composés C6-C9 estimés vs étalon 1-décène ; composés C11-C14 estimés vs étalon pentadécène ; Composés > C15 non dosés.

5

Le tableau 2 montre un taux de transformation très satisfaisant. On observe en outre, l'obtention de composés en C6-C9 et en C11-14 en quantités non négligeables, ce qui permet d'obtenir des fluides hydrocarbonés adaptés à différentes applications.

10 Exemple 5 : autre mélange d'isomères isoamylène

Un essai a été mis en œuvre avec le mélange d'isomères d'isoamylènes suivant : 2MB1/3MB1/2MB2 = 14/53/33 (rapport massique) avec un catalyseur Si Al amorphe et un mode opératoire identique à celui de l'exemple 4. Les performances suivantes ont été obtenues :

15

Tableau 3 : résultats de l'oligomérisation

Conditions	Temps cumulé (h)	Rendement sur réactif (RR) dosé vs Etalons (GC/MS - impact électronique)* exprimé en % en poids							Ratio massique C10/ (C11- C15)
		2MB2	3MB1	2MB1	RR C6-C9	RR _{dimères} C10	RR C11-C14	RR _{trimères} C15	
155°C 25 bars	3	6	14	3	6	34	6	9	69/31

* La détection est effectuée à l'aide des étalons suivants : dosage C15 vs étalon 1-pentadécène (compté à 97%, GC) ; dosage C10 vs étalon 1-décène (compté à 98%, GC) ; composés C6-C9 estimés vs étalon 1-décène ; composés C11-C14 estimés vs étalon pentadécène ; Composés > C15 non dosés.

20 Le tableau 3 montre un taux de transformation satisfaisant et un rendement sur réactif non négligeable en ce qui concerne les composés différents des dimères (C10) et trimères (C15), i.e. les composés en C6-C9 et C11-C14.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné comprenant une étape d'oligomérisation d'une composition hydrocarbonée initiale comprenant, par rapport au poids total de la composition hydrocarbonée initiale, au moins 2% en poids de 3-méthyl-but-1-ène, au moins 5% en poids de 2-méthyl-but-2-ène et au moins 5% en poids de 2-méthyl-but-1-ène.
5
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la composition hydrocarbonée initiale est issue de la biomasse.
10
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition hydrocarbonée initiale est obtenue par déshydratation d'alcool(s), de préférence par déshydratation d'huile de fusel.
15
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition hydrocarbonée initiale comprend au moins 20% en poids, de préférence au moins 30% en poids, préférentiellement au moins 40% en poids, plus préférentiellement au moins 50% en poids, encore plus préférentiellement au moins 60% en poids, d'oléfines ramifiées comportant 5 atomes de carbone choisis parmi le 3-méthyl-but-1-ène, le 2-méthyl-but-2-ène et le 2-méthyl-but-1-ène, par rapport au poids total de la composition initiale.
20
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition hydrocarbonée initiale comprend au moins 20% en poids, de préférence au moins 30% en poids, préférentiellement au moins 40% en poids, plus préférentiellement au moins 50% en poids, encore plus préférentiellement au moins 60% en poids, de 2-méthyl-but-2-ène, par rapport au poids total de la composition.
25
6. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la composition hydrocarbonée initiale comprend du 3-méthyl-but-1-ène en une proportion massique telle que le 3-méthyl-but-1-ène représente l'oléfine comportant 5 atomes de carbone majoritaire de la composition hydrocarbonée initiale.
30
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape d'oligomérisation est effectuée en présence d'un catalyseur choisi parmi l'alumine et les aluminosilicates.
35

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur est un aluminosilicate et le ratio molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du catalyseur va de 10 à 80, de préférence de 15 à 50.
- 5
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur est un aluminosilicate mésoporeux présentant une surface spécifique BET supérieure ou égale à $50 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence allant de 150 à $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence allant de 250 à $550 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 10
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le catalyseur est un catalyseur Si Al amorphe (ASA) et présente de 5 à 95% en poids de silice (SiO_2), une surface spécifique BET allant de 100 à $550 \text{ m}^2/\text{g}$ et une taille de pores accessibles allant de 2 à 14 nm.
- 15
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, mis en œuvre à une température allant de 80 à 220°C , de préférence de 90 à 210°C , préférentiellement de 100 à 200°C .
- 20
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, mis en œuvre à une pression allant de 2 à 50 bars, de préférence de 5 à 40 bars, préférentiellement de 10 à 30 bars.
- 25
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre au moins une étape de traitement, de préférence une étape d'hydrogénation et/ou une étape de fractionnement.
- 30
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une étape de recyclage d'un effluent comprenant les oléfines en C5 n'ayant pas réagi.
- 35
15. Fluide hydrocarboné susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.
16. Utilisation du fluide hydrocarboné selon la revendication précédente, comme coupe solvante brute ou hydrogénée et/ou fractionnée pour la formulation des encres, des peintures, des vernis, des produits d'entretien, des lubrifiants pour le travail des métaux, des fluides diélectriques, des fluides de forage, des produits cosmétiques.