

DESCRIPTION

TITRE : FLUIDES HYDROCARBONES BIOSOURCES

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention concerne un fluide isoparaffinique biosourcé présentant des propriétés particulièrement intéressantes par exemple dans des applications comme solvant.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Les fluides spéciaux sont des liquides utilisés comme fluides industriels, fluides agricoles, et fluides à usage domestique obtenus généralement à partir d'hydrocarbures fossiles transformés par voies de raffinage mais aussi à partir de nombreux produits issus de la polymérisation ou l'oligomérisation d'oléfines de 3 à 4 carbonés, et également d'hydrocarbures de synthèse résultant de la transformation du gaz naturel ou du gaz de synthèse issu de la biomasse et/ou du charbon. Parmi ceux-ci, on trouve des fluides de forage, des lubrifiants pour l'industrie, des fluides pour formulations destinées à l'automobile, des produits phytosanitaires, des fluides de base pour formulations des encres, des combustibles pour applications domestiques, des huiles d'extension pour les mastics, des abaissseurs de viscosité pour formulations à base de résine, des compositions pharmaceutiques et des compositions pour contact alimentaire, des fluides destinés aux formulations cosmétiques, des fluides caloporteurs, des fluides diélectriques, des fluides de base lubrifiant, des fluides dégraissants.

Les industriels cherchent de plus en plus à remplacer les produits d'origine fossile par des produits biosourcés (qui ne sont pas d'origine fossile).

Le document WO2016185047 décrit un fluide hydrocarboné lourd présentant plus de 95% en poids d'isoparaffines et moins de 100 ppm d'aromatiques, obtenu à partir d'une biomasse.

La présente invention a pour objectif de fournir un fluide hydrocarboné volatile biosourcés ayant des propriétés adaptées aux applications visées.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne un fluide hydrocarboné comprenant 75 à 95% en poids d'isoparaffines et moins de 500 ppm en poids d'aromatiques par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, ledit fluide présentant un point initial d'ébullition et un point final d'ébullition dans la gamme allant de 120 à 240°C et un point éclair inférieur à 90°C.

Selon un mode de réalisation, la différence entre le point final d'ébullition et le point initial d'ébullition va de 10 à 60°C, de préférence de 25 à 45°C.

Selon un mode de réalisation préféré, le fluide selon l'invention comprend :

- une teneur en poids d'isoparaffines allant de 80 à 93%, de préférence de 85 à 90%, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné ; et/ou
- une teneur en poids de n-paraffines allant de 5 à 25% en poids, de préférence de 7 à 20%, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné ; et/ou
- une teneur en poids de composés aromatiques inférieure ou égale à 300ppm, 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné ; et/ou
- une teneur en poids de composés naphténiques inférieure ou égale à 1%, de préférence inférieure ou égale à 0,5% et préférentiellement inférieure ou égale à 100 ppm par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Selon un mode de réalisation préféré, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente une biodégradabilité à 28 jours mesurée selon la norme OCDE 306 supérieure ou égale à 60%.

Selon un mode de réalisation préféré, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente un point éclair inférieur ou égal à 80°C, de préférence inférieur ou égal à 70°C, de préférence encore inférieur ou égal à 60°C.

Selon un mode de réalisation préféré, le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné :

- de 90 à 98% en poids de paraffines ayant de 9 à 10 atomes de carbone, ou
- de 90 à 98% en poids de paraffines ayant de 11 à 13 atomes de carbone.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné selon l'invention, comprenant au moins une étape d'hydrogénation catalytique à une température de 80 à 180°C et à une pression de 50 à 160 bars d'une charge d'origine biologique désoxygénée et isomérisée présentant une plage d'ébullition allant de 120 à 340°C, de préférence de 150 à 340°C.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend en outre une étape de fractionnement à l'issue de l'étape d'hydrogénation.

Selon un mode de réalisation préféré, la charge d'origine biologique désoxygénée et isomérisée présente un point initial d'ébullition allant de 120 à 200°C, de préférence allant de 140 à 170°C.

Selon un mode de réalisation, la charge désoxygénée et isomérisée (avant hydrogénation) présente un point éclair allant de 40 à 90°C, de préférence de 50 à 80°C, de préférence encore de 55 à 70°C.

Selon un mode de réalisation, la charge désoxygénée et isomérisée (avant hydrogénation) présente un point d'écoulement inférieur ou égal à 5°C, de préférence inférieur ou égal à 0°C, de préférence encore inférieur ou égal à -5°C, voire inférieur ou égal à -10°C.

L'invention concerne également l'utilisation d'un fluide hydrocarboné selon l'invention comme solvant, par exemple dans une composition de peinture, de revêtement de matériau, de traitement de matériau, de mastic, de polymérisation, d'aérosol, de nettoyage ou de traitement de l'eau.

L'invention permet de fournir un fluide isoparaffinique volatile biosourcé.

L'invention permet de fournir un fluide isoparaffinique volatile ayant un point éclair peu élevé, particulièrement utile pour des applications comme solvant.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'invention concerne un fluide hydrocarboné comprenant 75 à 95% en poids d'isoparaffines et moins de 500 ppm en poids d'aromatiques par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, ledit fluide présentant un point initial d'ébullition et un point final d'ébullition dans la gamme allant de 120 à 240°C et un point éclair inférieur à 90°C.

A titre préliminaire on notera que, dans la description et les revendications suivantes, l'expression « compris entre » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

Au sens de la présente invention, le mot « paraffines » inclus les isoparaffines et les n-paraffines.

Au sens de la présente invention, le mot « isoparaffines » désigne des alcanes ramifiés non-cycliques.

Au sens de la présente invention, le mot « n-paraffines » désigne des alcanes linéaires non-cycliques.

Au sens de la présente invention, le mot « naphènes » désigne des alcanes cycliques (non aromatiques).

Le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend de 75 à 95% en poids d'isoparaffines, de préférence de 80 à 93% en poids d'isoparaffines, préférentiellement de 85 à 90% en poids d'isoparaffines, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend de préférence de 5 à 25% en poids de n-paraffines, de préférence de 7 à 20%, de préférence encore de 10 à 15% en poids de n-paraffines, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend une teneur en poids de composés aromatiques inférieure à 500 ppm en poids, de préférence une teneur en poids de composés

aromatiques inférieure ou égale à 300 ppm, de préférence inférieure ou égale à 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm, de préférence inférieure ou égale à 20 ppm.

Le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend de préférence une teneur en poids de composés naphténiques inférieure ou égale à 1%, de préférence inférieure ou égale à 0,5% et préférentiellement inférieure ou égale à 500 ppm par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines, de 11 à 15% en poids de n-paraffines, et moins de 0,5% en poids de composés naphténiques, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines, de 11 à 15% en poids de n-paraffines, moins de 0,5% en poids de composés naphténiques et moins de 500 ppm en poids de composés aromatiques, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines, de 11 à 15% en poids de n-paraffines, moins de 0,5% en poids de composés naphténiques et moins de 100 ppm en poids de composés aromatiques, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Les teneurs en isoparaffines, n-paraffines et naphtènes peuvent être mesurées selon des méthodes bien connues de l'homme du métier par exemple par chromatographie en phase gazeuse. La teneur en aromatiques peut être déterminée par exemple par spectrométrie UV.

Le fluide hydrocarboné selon l'invention présente un point initial d'ébullition et un point final d'ébullition dans la gamme allant de 120 à 240°C, de préférence de 125 à 210°C, de préférence encore de 130 à 210°C.

La plage d'ébullition peut être déterminée selon la norme ASTM D86.

De préférence, la différence entre le point final d'ébullition et le point initial d'ébullition va de 10 à 60°C, de préférence de 25 à 45°C.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend de 90 à 98% en poids de paraffines ayant de 9 à 13 atomes de carbone.

De façon particulièrement préférentielle, le fluide hydrocarboné comprend :

- de 90 à 98% en poids de paraffines ayant de 9 à 10 atomes de carbone, ou
- de 90 à 98% en poids de paraffines ayant de 11 à 13 atomes de carbone,

par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Le fluide hydrocarboné selon l'invention présente un point éclair inférieur à 90°C, de préférence un point éclair inférieur ou égal à 80°C, de préférence un point éclair inférieur ou égal à 70°C, de préférence encore un point éclair inférieur ou égal à 65°C, voire inférieur ou égal à 60°C.

Le point éclair peut être mesuré par exemple selon la norme ASTM D93.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente une viscosité à 40°C inférieure ou égale à 2 mm²/s, de préférence inférieure ou égale à 1,7 mm²/s, préférentiellement inférieure ou égale à 1,5 mm²/s, plus préférentiellement inférieure ou égale à 1,2 mm²/s, voire inférieure ou égale à 1 mm²/s.

La viscosité cinématique à 40°C peut être mesurée selon la norme ASTM D445.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines, de 11 à 15% en poids de n-paraffines, moins de 0,5% en poids de composés naphténiqes et moins de 500 ppm en poids de composés aromatiques, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, et présente un point éclair inférieur ou égal à 70°C.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines, de 11 à 15% en poids de n-paraffines, moins de 0,5% en poids de composés naphténiqes et moins de 100 ppm en poids de composés aromatiques, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, et présente un point éclair inférieur ou égal à 70°C.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines, de 11 à 15% en poids de n-paraffines, moins de 0,5% en poids de composés naphténiqes et moins de 500 ppm en poids de composés aromatiques, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, et présente une viscosité à 40°C inférieure ou égale à 1,7 mm²/s.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines, de 11 à 15% en poids de n-paraffines, moins de 0,5% en poids de composés naphténiqes et moins de 100 ppm en poids de composés aromatiques, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, et présente une viscosité à 40°C inférieure ou égale à 1,7 mm²/s.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend :

- de 90 à 98% en poids de paraffines ayant de 9 à 10 atomes de carbone et présente une viscosité à 40°C inférieure ou égale à 1 mm²/s, ou
- de 90 à 98% en poids de paraffines ayant de 11 à 13 atomes de carbone et présente une viscosité à 40°C inférieure ou égale à 1,2 mm²/s.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention comprend :

- de 90 à 98% en poids de paraffines ayant de 9 à 10 atomes de carbone, présente un point éclair allant de 25 à 50°C et présente une viscosité à 40°C inférieure ou égale à 1 mm²/s, ou
- de 90 à 98% en poids de paraffines ayant de 11 à 13 atomes de carbone, présente un point éclair allant de 50 à 65°C et présente une viscosité à 40°C inférieure ou égale à 1,2 mm²/s.

Le fluide hydrocarboné selon l'invention a également de préférence une teneur en poids en composés soufrés extrêmement basse, typiquement inférieure ou égale à 5 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 3 ppm et plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,5 ppm, c'est-à-dire à un niveau trop bas pour être détectée grâce à des analyseurs de basse-tenue en soufre conventionnels.

Selon un mode particulier de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente une biodégradabilité à 28 jours d'au moins 60%, de préférence d'au moins 70%, préférentiellement d'au moins 75% et encore plus préférentiellement d'au moins 80% mesurée selon la norme OCDE 306.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente une biodégradabilité à 28 jours d'au moins 60%, mesurée selon la méthode OCDE 306, et un point éclair inférieur ou égal à 60°C.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente une biodégradabilité à 28 jours d'au moins 60%, mesurée selon la méthode OCDE 306, et un point éclair inférieur à 90°C et comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente une biodégradabilité à 28 jours d'au moins 60%, mesurée selon la méthode OCDE 306, et un point éclair inférieur à 90°C et comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines et moins de 100 ppm en poids de composés aromatiques par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente une biodégradabilité à 28 jours d'au moins 60%, mesurée selon la méthode OCDE 306, et un point éclair inférieur à 90°C et comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, et ledit fluide présente un point initial d'ébullition et un point final d'ébullition dans la gamme allant de 120°C à 240°C.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente une biodégradabilité à 28 jours d'au moins 60%, mesurée selon la méthode OCDE 306, et un point éclair inférieur ou égal à 65°C et comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, et ledit fluide présente un point initial d'ébullition et un point final d'ébullition dans la gamme allant de 125°C à 210°C.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente une biodégradabilité à 28 jours d'au moins 60%, mesurée selon la méthode OCDE 306, et un point éclair inférieur ou égal à 65°C et comprend de 85 à 89% en poids d'isoparaffines et moins de 100 ppm en poids de composés aromatiques par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, et ledit fluide présente un point initial d'ébullition et un point final d'ébullition dans la gamme allant de 125°C à 210°C.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente une biodégradabilité à 28 jours d'au moins 60%, mesurée selon la méthode OCDE 306, et un point éclair inférieur ou égal à 60°C et comprend de 80 à 90% en poids d'isoparaffines par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, et ledit fluide présente un point initial d'ébullition et un point final d'ébullition dans la gamme allant de 125°C à 210°C.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente une biodégradabilité à 28 jours d'au moins 60%, mesurée selon la méthode OCDE 306, et un point éclair inférieur ou égal à 50°C et comprend de 80 à 90% en poids d'isoparaffines par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, et ledit fluide présente un point initial d'ébullition et un point final d'ébullition dans la gamme allant de 130°C à 190°C.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente un point d'écoulement inférieur ou égal à -20°C, de préférence inférieur ou égal à -40°C, de préférence encore inférieur ou égal à -50°C, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à -70°C, voire inférieur ou égal à -80°C.

Le point d'écoulement peut être mesuré selon la norme ASTM D5950.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente un point éclair inférieur à 90°C, un point d'écoulement inférieur ou égal à -50°C et comprend de 80 à 89% en poids d'isoparaffines et de 11 à 15% en poids de n-paraffines, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente un point éclair inférieur ou égal à 65°C, un point d'écoulement inférieur ou égal à -70°C et comprend de 80 à 89% en poids d'isoparaffines et de 11 à 15% en poids de n-paraffines, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Selon un mode de réalisation, le fluide hydrocarboné selon l'invention présente un point éclair inférieur ou égal à 65°C, un point d'écoulement inférieur ou égal à -70°C et comprend de 80 à 89% en poids d'isoparaffines, de 11 à 15% en poids de n-paraffines et moins de 100 ppm en poids de composés aromatiques, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.

Procédé d'obtention du fluide hydrocarboné :

Le fluide hydrocarboné selon l'invention est une coupe hydrocarbonée, typiquement issue de la conversion de la biomasse.

Par issue de la conversion de la biomasse, on entend une coupe hydrocarbonée produite à partir de matières premières d'origine biologique. Les matières premières d'origine biologiques peuvent être choisies parmi les huiles végétales, les graisses animales, les huiles de poisson et leurs mélanges.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné selon l'invention, ledit procédé comprenant au moins une étape d'hydrogénation catalytique à une température de 80 à 180°C et à une pression de 50 à 160 bars d'une charge (ou coupe) d'origine biologique désoxygénée et isomérisée présentant une plage d'ébullition allant de 120 à 340°C, de préférence de 150 à 340°C.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend une étape préliminaire de préparation d'une coupe désoxygénée et isomérisée par une étape d'hydrodésoxygénation (HDO) suivie d'une étape d'isomérisation (ISO).

Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné comprend :

- a) une étape d'hydrodésoxygénation d'une charge (ou coupe) d'origine biologique afin d'obtenir une charge (ou coupe) d'origine biologique hydrodésoxygénée,
- b) une étape d'hydroisomérisation de la biomasse hydrodésoxygénée, afin d'obtenir une charge (ou coupe) d'origine biologique désoxygénée et isomérisée,
- c) éventuellement une étape de distillation de la charge (ou coupe) d'origine biologique désoxygénée et isomérisée afin d'obtenir une charge (ou coupe)

d'origine biologique désoxygénée et isomérisée présentant une plage d'ébullition allant de 120 à 340°C, de préférence de 150 à 340°C,

- d) une étape d'hydrogénation catalytique à une température de 80 à 180°C et à une pression de 50 à 160 bars de la charge (ou coupe) d'origine biologique désoxygénée et isomérisée issue de l'étape b) ou de l'étape c) lorsqu'elle est présente.

De préférence, la charge (ou coupe) d'origine biologique est choisie parmi les huiles végétales, les graisses animales, les huiles de poisson et leurs mélanges. Parmi les huiles végétales pouvant être utilisées, on peut citer l'huile de colza, l'huile de canola, l'huile de tall ou talloil, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de chanvre, l'huile d'olive, l'huile de lin, l'huile de moutarde, l'huile de palme, l'huile d'arachide, l'huile de ricin, l'huile de noix de coco.

L'étape d'hydrodésoxygénation (HDO) conduit à la décomposition des structures des esters biologiques ou des constituants triglycérides, à l'élimination des composés oxygénés, phosphorés et soufrés et à l'hydrogénation des liaisons oléfiniques. Le produit issu de la réaction d'hydrodésoxygénation est ensuite isomérisé.

De préférence, la charge d'origine biologique désoxygénée et isomérisée présente un point initial d'ébullition allant de 120 à 200°C, de préférence allant de 140 à 170°C, avant l'étape d'hydrogénation.

De manière avantageuse, les fractions d'intérêt sont ensuite soumises à des étapes d'hydrotraitement puis de distillation afin obtenir les spécifications du fluide hydrocarboné selon l'invention.

Ce procédé HDO/ISO est mis en œuvre sur une charge biologique brute, encore appelée biomasse ou matière première d'origine biologique, sélectionnée dans le groupe consistant en des huiles végétales, des graisses animales, des huiles de poisson et leur mélange. Les matières premières d'origine biologique appropriées sont par exemple l'huile de colza, l'huile de canola, l'huile de tall ou talloil, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de chanvre, l'huile d'olive, l'huile de lin, l'huile de moutarde, l'huile de palme, l'huile d'arachide, l'huile de ricin, l'huile de noix de coco, les graisses animales telles que le suif, les graisses alimentaires recyclées, les matières premières issues du génie génétique, et les matières premières biologiques produites à partir de microorganismes tels que les algues et les bactéries. Des produits de condensation, esters ou autres dérivés obtenus à partir de matériaux biologiques bruts peuvent également servir de matières premières.

De préférence, la matière première d'origine biologique est un ester ou un dérivé triglycéride. Ce matériau est soumis tout d'abord à une étape d'hydrodésoxygénation (HDO) pour décomposer la structure des esters ou triglycérides constitutifs et éliminer les composés oxygénés, phosphorés et soufrés de manière concomitante à l'hydrogénation des liaisons oléfiniques. Cette étape d'hydrodésoxygénation (HDO) de la matière première d'origine

biologique est suivie par une isomérisation du produit ainsi obtenu conduisant à la ramification de la chaîne hydrocarbonée et à une amélioration des propriétés de la paraffine à basses températures.

Durant l'étape HDO, l'hydrogène et la matière première d'origine biologique sont passés sur un lit catalytique d'hydrodésoxygénation de manière simultanée, dans le même sens ou à contre-courant. Durant l'étape HDO, la pression et la température sont comprises entre 20 et 150 bars et entre 200 et 500°C respectivement. Des catalyseurs classiques et connus d'hydrodésoxygénation sont utilisés durant cette étape. Éventuellement, la matière première d'origine biologique peut être soumise à une pré-hydrogénation sous conditions douces pour éviter les réactions secondaires des doubles liaisons avant l'étape HDO. Après l'étape d'hydrodésoxygénation, le produit issu de la réaction est soumis à une étape d'isomérisation (ISO) où l'hydrogène et le produit, et éventuellement un mélange de n-paraffines, sont passés sur des lits catalytiques d'isomérisation de manière simultanée, dans le même sens ou à contre-courant. Lors de l'étape ISO, la pression et la température sont comprises entre 20 et 150 bars et entre 200 et 500°C respectivement. Des catalyseurs classiques et connus d'isomérisation sont utilisés durant cette étape.

Des procédés secondaires additionnels peuvent également être mise en œuvre (comme des mélanges intermédiaires, des piégeages ou autres procédés de la sorte).

Divers procédés HDO/ISO sont décrits dans la littérature. La demande WO2014/033762 décrit un procédé comprenant une étape de pré-hydrogénation, une étape d'hydrodésoxygénation (HDO) et une étape d'isomérisation opérées à contre-courant. La demande de brevet EP1728844 décrit un procédé de production de composés hydrocarbonés à partir d'un mélange de composés d'origine végétale et animale. Ce procédé comprend une étape de prétraitement du mélange permettant d'enlever les contaminants, comme par exemple les sels de métaux alcalins, suivie d'une étape d'hydrodésoxygénation (HDO) et d'une étape d'isomérisation. La demande de brevet EP2084245 décrit un procédé de production d'un mélange hydrocarboné qui peut être utilisé comme gazole ou dans une composition de gazole par hydrodésoxygénation d'un mélange d'origine biologique contenant des esters d'acides gras éventuellement en mélange avec des acides gras libres, par exemple des huiles végétales comme l'huile de tournesol, l'huile de colza, l'huile de canola, l'huile de palme ou l'huile de tall, suivi d'une hydroisomérisation sur des catalyseurs spécifiques. La demande de brevet EP2368967 décrit un tel procédé et le produit obtenu par ce procédé.

Avantageusement, la matière première d'origine biologique contient moins de 15 ppm de soufre, de préférence moins de 8 ppm, préférentiellement moins de 5 ppm et plus préférentiellement moins de 1 ppm selon la norme EN ISO 20846. Idéalement la charge ne comprend pas de soufre en tant que matière première d'origine biosourcée. La charge désoxygénée et isomérisée issue du procédé HDO/ISO est ensuite hydrogénée.

L'hydrogène utilisé dans l'unité d'hydrogénation est typiquement de l'hydrogène hautement purifié. On entend par hautement purifié, de l'hydrogène d'une pureté par exemple supérieure à 99%, même si d'autres grades peuvent également être utilisés.

L'étape d'hydrogénation est effectuée grâce à des catalyseurs. Les catalyseurs d'hydrogénation types peuvent être soit massiques soit supportés et peuvent comprendre les métaux suivants : nickel, platine, palladium, rhénium, rhodium, tungstate de nickel, nickel-molybdène, molybdène, cobalt-molybdène. Les supports peuvent être de la silice, de l'alumine, de la silice-alumine ou des zéolithes.

Un catalyseur préféré est un catalyseur à base de nickel sur support d'alumine dont l'aire de surface spécifique varie entre 100 et 200 m²/g de catalyseur ou un catalyseur massique à base de nickel. Les conditions d'hydrogénation sont typiquement les suivantes :

- Pression : 50 à 160 bars, de préférence 80 à 150 bars et plus préférentiellement 90 à 120 bars ;
- Température : 80 à 180°C, de préférence 120 à 160°C et plus préférentiellement 150 à 160°C ;
- Vitesse volumique horaire (VVH) : 0,2 à 5 hr⁻¹, de préférence 0,4 à 3 hr⁻¹ et plus préférentiellement 0,5 à 0,8 hr⁻¹ ;
- Taux de traitement par l'hydrogène : adapté aux conditions mentionnées ci-dessus et pouvant aller jusqu'à 200 Nm³/tonnes de charge à traiter.

La température dans les réacteurs est typiquement comprise entre 150 et 160°C avec une pression d'environ 100 bars tandis que la vitesse volumique horaire est d'environ 0,6 hr⁻¹ avec un taux de traitement adapté en fonction de la qualité de la charge à traiter et des paramètres du premier réacteur d'hydrogénation.

L'hydrogénation peut avoir lieu dans un ou plusieurs réacteurs en série. Les réacteurs peuvent comprendre un ou plusieurs lits catalytiques. Les lits catalytiques sont généralement des lits catalytiques fixes.

Le procédé d'hydrogénation comprend de préférence deux ou trois réacteurs, de préférence trois réacteurs et est plus préférentiellement réalisé dans trois réacteurs en série.

Le premier réacteur permet le piégeage des composés soufrés et l'hydrogénation d'essentiellement tous les composés insaturés et jusqu'à environ 90% des composés aromatiques. Le produit issu du premier réacteur ne contient substantiellement aucun composé soufré. Au second stade c'est-à-dire dans le second réacteur, l'hydrogénation des aromatiques se poursuit et jusqu'à 99 % des aromatiques sont de ce fait hydrogénés.

Le troisième stade dans le troisième réacteur est un stade de finition permettant d'obtenir des teneurs en aromatiques inférieures ou égales à 500 ppm, de préférence inférieures ou égales à 300 ppm, préférentiellement inférieures ou égales à 100 ppm, plus

préférentiellement inférieures ou égales à 50 ppm, et idéalement inférieures ou égales à 20 ppm même dans le cas de produits à haut point d'ébullition par exemple supérieur à 300°C.

Il est possible d'utiliser un réacteur qui comporte deux ou trois lits catalytiques ou plus. Les catalyseurs peuvent être présents à des quantités variables ou essentiellement égales dans chaque réacteur ; pour trois réacteurs, les quantités en fonction du poids peuvent par exemple être de 0,05-0,5/0,10-0,70/0,25-0,85, de préférence 0,07-0,25/0,15-0,35/0,4-0,78 et plus préférentiellement de 0,10-0,20/0,20-0,32/0,48-0,70.

Il est également possible d'utiliser un ou deux réacteurs d'hydrogénation au lieu de trois.

Il est également possible que le premier réacteur soit composé de réacteurs jumeaux mis en œuvre de manière alternative. Ce mode d'opérabilité permet notamment un chargement et un déchargement facilité des catalyseurs : lorsque le premier réacteur comprend le catalyseur saturé en premier (substantiellement tout le soufre est piégé sur et/ou dans le catalyseur) il doit être changé souvent.

Un seul réacteur peut également être utilisé dans lequel deux, trois lits catalytiques ou plus sont installés.

Il peut être nécessaire d'insérer des boîtes de quench (au sens anglais « d'étouffement de la réaction ») dans le système de recycle ou entre les réacteurs pour refroidir les effluents d'un réacteur à un autre ou d'un lit catalytique à un autre afin de contrôler les températures et l'équilibre hydrothermique de chaque réaction. Selon un mode de réalisation préféré, il n'y a pas d'intermédiaires de refroidissement ou d'étouffement.

Selon un mode de réalisation, le produit issu du procédé et/ou les gaz séparés sont au moins en partie recyclé(s) dans le système d'alimentation des réacteurs d'hydrogénation. Cette dilution contribue à maintenir l'exothermicité de la réaction dans des limites contrôlées, en particulier au premier stade. Le recyclage permet en outre un échange de chaleur avant la réaction et aussi un meilleur contrôle de la température.

L'effluent de l'unité d'hydrogénation contient principalement le produit hydrogéné et de l'hydrogène. Des séparateurs flash sont utilisés pour séparer les effluents en phase gazeuse, principalement l'hydrogène résiduel, et en phase liquide, principalement les coupes hydrocarbonées hydrogénées. Le procédé peut être effectué en utilisant trois séparateurs flash, un à pression élevée, un à pression intermédiaire et un à basse pression très proche de la pression atmosphérique.

L'hydrogène gazeux qui est recueilli en haut des séparateurs flash peut être recyclé dans le système d'alimentation de l'unité d'hydrogénation ou à différents niveaux dans les unités d'hydrogénation entre les réacteurs.

Selon un mode de réalisation, le produit final est séparé à pression atmosphérique. Il alimente ensuite directement une unité de fractionnement sous vide. De préférence, le

fractionnement se fera à une pression comprise entre 10 et 50 mbars et plus préférentiellement à environ 30 mbars.

Le fractionnement peut être effectué de façon à ce qu'il soit possible de retirer simultanément divers fluides hydrocarbonés de la colonne de fractionnement et à ce que leur température d'ébullition puisse être prédéterminée.

En adaptant la charge au travers de ses points d'ébullition initiaux et finaux, les réacteurs d'hydrogénation, les séparateurs et l'unité de fractionnement peuvent donc être directement connectés sans qu'il soit nécessaire d'utiliser des cuves intermédiaires. Cette intégration de l'hydrogénation et du fractionnement permet une intégration thermique optimisée associée à une réduction du nombre d'appareils et à une économie d'énergie.

Le fluide hydrocarboné selon l'invention est typiquement issu du traitement de matières premières d'origine biologique.

Le fluide hydrocarboné selon l'invention présente typiquement une teneur en biomatériau d'au moins 90% en poids, par rapport au poids total des atomes de carbone. Cette teneur est avantageusement plus élevée, en particulier supérieure ou égale à 95% en poids, par rapport au poids total des atomes de carbone, préférentiellement supérieure ou égale à 98 % en poids, par rapport au poids total des atomes de carbone et avantageusement égale à 100% en poids, par rapport au poids total des atomes de carbone.

Typiquement, la teneur en biomatériau, également dénommée teneur en carbone biogénique, peut être déterminée selon la norme ASTM D6866.

En plus d'une teneur particulièrement élevée en biomatériau, Le fluide hydrocarboné selon l'invention possède une biodégradabilité particulièrement bonne. La biodégradation d'un produit chimique organique se réfère à la réduction de la complexité des composés chimiques grâce à l'activité métabolique de micro-organismes. Dans des conditions aérobies, les micro-organismes transforment les substances organiques en dioxyde de carbone, eau et biomasse. La méthode OCDE 306, est utilisée pour l'évaluation de la biodégradabilité des substances individuelles dans l'eau de mer. Selon cette méthode, le fluide hydrocarboné selon l'invention a une biodégradabilité à 28 jours d'au moins 60%, de préférence d'au moins 70%, plus préférentiellement d'au moins 75% et avantageusement d'au moins 80%.

Utilisation du fluide hydrocarboné :

L'invention a encore pour objet l'utilisation du fluide hydrocarboné selon l'invention comme solvant, par exemple dans une composition de peinture, de revêtement de matériau (par ex. bois), de traitement de matériau (par ex. bois), de mastic, de polymérisation, d'aérosol, de nettoyage ou de traitement de l'eau.

Les fluides hydrocarbonés selon l'invention peuvent être utilisés: comme fluides de forage, dans la fracturation hydraulique, dans l'exploitation minière, dans le traitement des eaux, comme solvants industriels, dans la composition des peintures, pour les revêtements décoratifs, dans les fluides de revêtement, dans l'industrie automobile, dans l'industrie textile, dans l'extraction des métaux, dans les explosifs, dans les dispersants d'huile, dans les formulations de démoulage du béton, dans les adhésifs, dans les encres d'impression, dans les fluides de travail des métaux, dans les fluides de revêtement, dans les huiles de laminage, notamment pour l'aluminium, comme fluides de coupe, comme huiles de laminage, comme fluides d'usinage par électroérosion (EDM), comme antirouille, comme lubrifiants industriels, comme huiles de dilution, dans les produits d'étanchéité tels que les mastics ou les polymères, notamment à base de silicone, comme dépresseurs de viscosité dans les formulations de polychlorure de vinyle plastifié, dans les résines, dans les vernis, dans les polymères utilisés dans le traitement de l'eau, la fabrication du papier ou les pâtes d'impression notamment comme épaississant, solvants de nettoyage et/ou de dégraissage, pour la polymérisation en suspension, dans l'industrie de la transformation des aliments, pour les applications de qualité alimentaire, les soins à domicile, les milieux de transfert de chaleur, les amortisseurs, les huiles d'isolation, les huiles hydrauliques, les huiles pour engrenages, les huiles pour turbines, les huiles textiles et les fluides de transmission tels que les fluides de transmission automatique ou les formulations pour boîtes de vitesses manuelles, et comme solvants dans les réactions chimiques, y compris la cristallisation, l'extraction et la fermentation, comme fluide diélectrique ou fluide de refroidissement.

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.

Le tableau 1 regroupe les propriétés physico chimiques de trois fluides hydrocarbonés selon l'invention et de l'huile végétale hydrotraitée (HVO) avant hydrogénation.

Les fluides ont été préparés par hydrogénation d'une huile végétale hydrotraitée (HVO). L'hydrogénation a été mise en œuvre à une température de 150-160°C, une pression de 100 bars et vitesse volumique horaire de 0,6h⁻¹. Le catalyseur utilisé pour l'hydrogénation est du nickel sur alumine.

Une distillation est mise en œuvre à l'issue de l'étape d'hydrogénation afin de récupérer la coupe d'intérêt (Fluides 1 à 3).

[Table 1]

Caractéristiques	Huile végétale hydrotraitee	Fluide 1	Fluide 2	Fluide 3
Aromatiques (ppm)	500	< 20	<20	<20
Soufre (ppm)	<1	<1	<1	<1
% iso paraffines (w/w)	77	78	83	81
% n-paraffines (w/w)	23	22	17	19
% naphéniques (w/w)	0	0	0	0
C8 (iso)	0,7	5,2	0	0
C9 (iso)	2,53	24,5	0,6	0
C10 (iso)	4,26	38,5	7,0	0
C11 (iso)	5,34	26,6	32,1	0,7
C12 (iso)	5,82	4,8	48,4	6,9
C13 (iso)	5,45	0	11,8	16,2
C14 (iso)	5,8	0	0	19,8
C15 (iso)	6,4	0	0	39,9
C16+ (iso)	63,7	0	0	16,6
Quantité de carbones d'origine biologique (%)	100	100	100	100
Point d'ébullition initial (°C)	157	141	178	211
Point d'ébullition final (°C)	297	182	208	238
Biodégradabilité OCDE (28 jours) (%)	>60%	>60%	>60%	>60%
densité à 15°C (kg/m³)		0,7347	0,7525	0,7652
Point éclair (°C)	61.5	28,5	63	89
Viscosité Cinématique à 40°C (cSt)		0,845	1,191	1,66
Point d'écoulement (°C)	-14	-90	-72	-57

Les normes et méthodes suivantes ont été utilisées pour mesurer les propriétés ci-dessus :

- point éclair : EN ISO 2719

- densité à 15°C : EN ISO 1185
- viscosité à 40°C : EN ISO 3104
- Point d'ébullition : ASTM D86
- biodégradabilité : méthode OCDE 306
- point d'écoulement : ASTM D5950.

REVENDICATIONS

1. Fluide hydrocarboné comprenant 75 à 95% en poids d'isoparaffines et moins de 500 ppm en poids d'aromatiques par rapport au poids total du fluide hydrocarboné, ledit fluide présentant un point initial d'ébullition et un point final d'ébullition dans la gamme allant de 120 à 240°C et un point éclair inférieur à 90°C, ledit fluide hydrocarboné présentant une biodégradabilité à 28 jours mesurée selon la norme OCDE 306 supérieure ou égale à 60%.
2. Fluide hydrocarboné selon la revendication 1, dans lequel la différence entre le point final d'ébullition et le point initial d'ébullition va de 10 à 60°C, de préférence de 25 à 45°C.
3. Fluide hydrocarboné selon la revendication 1 ou 2, comprenant :
 - une teneur en poids d'isoparaffines allant de 80 à 93%, de préférence de 85 à 90%, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné ; et/ou
 - une teneur en poids de n-paraffines allant de 5 à 25% en poids, de préférence de 7 à 20%, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné ; et/ou
 - une teneur en poids de composés aromatiques inférieure ou égale à 300ppm, 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné ; et/ou
 - une teneur en poids de composés naphténiques inférieure ou égale à 1%, de préférence inférieure ou égale à 0,5% et préférentiellement inférieure ou égale à 100 ppm par rapport au poids total du fluide hydrocarboné.
4. Fluide hydrocarboné selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, présentant une biodégradabilité à 28 jours mesurée selon la norme OCDE 306 supérieure ou égale à 70%.
5. Fluide hydrocarboné selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, présentant un point éclair inférieur ou égal à 80°C, de préférence inférieur ou égal à 70°C, de préférence encore inférieur ou égal à 60°C.
6. Fluide hydrocarboné selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant, par rapport au poids total du fluide hydrocarboné :
 - de 90 à 98% en poids de paraffines ayant de 9 à 10 atomes de carbone, ou
 - de 90 à 98% en poids de paraffines ayant de 11 à 13 atomes de carbone.

7. Procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant au moins une étape d'hydrogénation catalytique à une température de 80 à 180°C et à une pression de 50 à 160 bars d'une charge d'origine biologique désoxygénée et isomérisée présentant une plage d'ébullition allant de 120 à 340°C.
8. Procédé de préparation selon la revendication 7, dans lequel la charge d'origine biologique désoxygénée et isomérisée présente une plage d'ébullition allant de 150 à 340°C.
9. Procédé de préparation selon la revendication 7 ou 8, comprend en outre avant l'étape d'hydrogénation :
 - une étape d'hydrodésoxygénation d'une charge (ou coupe) d'origine biologique afin d'obtenir une charge (ou coupe) d'origine biologique hydrodésoxygénée,
 - une étape d'hydroisomérisation de la biomasse hydrodésoxygénée, afin d'obtenir une charge (ou coupe) d'origine biologique désoxygénée et isomérisée,
 - éventuellement une étape de distillation de la charge (ou coupe) d'origine biologique désoxygénée et isomérisée afin d'obtenir une charge (ou coupe) d'origine biologique désoxygénée et isomérisée présentant une plage d'ébullition allant de 120 à 340°C, de préférence de 150 à 340°C.
10. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, comprenant en outre une étape de fractionnement à l'issue de l'étape d'hydrogénation.
11. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans lequel la charge d'origine biologique désoxygénée et isomérisée, le cas échéant après l'étape de distillation, présente un point initial d'ébullition allant de 120 à 200°C, de préférence allant de 140 à 170°C.
12. Utilisation d'un fluide hydrocarboné selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comme solvant, par exemple dans une composition de peinture, de revêtement de matériau, de traitement de matériau, de mastic, de polymérisation, d'aérosol, de nettoyage ou de traitement de l'eau.