

Señor Director
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-062024- -00002-0000

Fecha: 2014-07-16 16:42:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 24

Trámite : 002
Evento : 001
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 14.062.024
Asunto : Solicitud de patente para: **PROCESO PARA LA
CONVERSIÓN DE LOS FEEDS OBTENIDOS DE
RECURSOS RENOVABLES UTILIZANDO UN
CATALIZADOR QUE COMPRENDE UN ZEOLITO Nu-10 Y
UNA SÍLICE-ALÚMINA**
Solicitante : **IFP ENERGIES NOUVELLES**
Clase : C07B/3100
Fecha de solicitud : 21 de marzo de 2014

RESPUESTA OFICIO No. 6579

1. Yo, Luz Clemencia de PÁEZ, obrando como apoderada del solicitante en el asunto de la referencia, doy respuesta al Oficio No. **6579**, notificado por fijación en lista de fecha 03 de junio de 2014.

2. Mediante el Oficio No. **6579** se puso en conocimiento del solicitante el resultado del examen de forma realizado por ese Despacho, requiriéndole para completar el siguiente requisito:

2.1. **Documento de cesión de derechos de los inventores:** Acompañó con este escrito un (1) documento en **español-inglés** en el que consta la cesión de derechos de los cuatro (4) inventores a favor de la sociedad solicitante **IFP ENERGIES NOUVELLES**.

3. **Prioridad:** Adicionalmente, presento con este escrito copia certificada de la solicitud de patente No. 13/52.527 presentada en Francia el 21 de marzo de 2013 de la cual se reclama prioridad en esta solicitud de patente. Al respecto, solicito a este despacho tener en cuenta que la fecha de prioridad es **21 de marzo de 2013** y no como se indico en el Petitorio radicado el día 21 de marzo de 2014.

"EXCELENCIA LEGAL EN UN MUNDO SIN FRONTERAS"

BOGOTÁ - Edificio Siski - Carrera 4 No. 72 - 35 - Tel. (57-1) 347 3611 - Fax (57-1) 211 8650 - Fax in U.S.A: (1-305) 675 7743 - COLOMBIA
MEDELLÍN - San Fernando Plaza - Carrera 43 A No. 1 - 50 - Torre Protección Oficina 852 - Tel: (57-4) 520 4760 / (57-4) 326 0789 / (57) 317 365 8663 / (57) 318 532 2365- COLOMBIA

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

2

CAVELIER
A B O G A D O S

La copia certificada del documento de prioridad está siendo presentada dentro del término legal correspondiente, esto es 21 de julio de 2014, de conformidad con lo establecido en los artículos 10 y 11 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina.

3. Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por ese Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se continúe su tramitación.

Señor Director,


LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ
C.C. No. 35.456.344 de Usaquén
T.P.A. 23.555

COLO-17934-0801-009-3
NCA\MMMS\ID-268656\WPC17934
No. M-2014-268656\NCA

CAVELIER

374

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

ASSIGNMENT

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

- (1)Filipe Manuel MARQUES MOTA
- (2)Christophe BOUCHY
- (3)Pascal DUCHENE
- (4)Johan MARTENS

domiciliado(s) en
(adresses inventeurs)
(1) 0009 Rue du Lac, 69003 LYON, FRANCE
(2) 0014 Rue Camille Roy, 69007 LYON, France
(3) 0012 Chemin de Charavel, batiment Bleuets, 38200 VIENNE, France
(4) Borheidestr 25, B-3040 HULDENBERG, BELGIQUE

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s) inventor(es) de la invención:

PROCESO PARA LA CONVERSIÓN DE LOS FEEDS OBTENIDOS DE RECURSOS RENOVABLES UTILIZANDO UN CATALIZADOR QUE COMPRENDE UN ZEOLITO Nu-10 Y UNA SÍLICE-ALÚMINA

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad
IFP ENERGIES NOUVELLES

constituida y existente de conformidad con las leyes de
FRANCIA

domiciliada en
1 & 4 Avenue de Bois-Préau. 92858 Rueil-Malmaison, Cedex, Francia

I (we), the undersigned

- (1)Filipe Manuel MARQUES MOTA
- (2)Christophe BOUCHY
- (3)Pascal DUCHENE
- (4)Johan MARTENS

of
(1
(adresses inventeurs)
(1) 0009 Rue du Lac, 69003 LYON, FRANCE
(2) 0014 Rue Camille Roy, 69007 LYON, France
(3) 0012 Chemin de Charavel, batiment Bleuets, 38200 VIENNE, France
(4) Borheidestr 25, B-3040 HULDENBERG, BELGIQUE

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the invention:

PROCESS FOR THE CONVERSION OF FEEDS OBTAINED FROM RENEWABLE RESOURCES USING A CATALYST COMPRISING A Nu-10 ZEOLITE AND A SILICA-ALUMINA

state as well, that assign, without reservations or limitations in favour of
IFP ENERGIES NOUVELLES

a corporation constituted and existing in conformity with the laws of
FRANCE

domiciled in
1 & 4 Avenue de Bois-Préau. 92858 Rueil-Malmaison, Cedex, France

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente de invención correspondiente en la República de Colombia.

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent invention, in the Republic of Colombia

Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Filipe Manuel MARQUES MOTA**

Firma/Signature _____

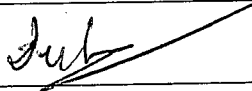
Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Christophe BOUCHY**

Firma/Signature 

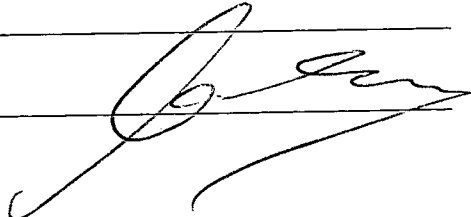
Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Pascal DUCHENE**

Firma/Signature 

Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Johan MARTENS**

Firma/Signature 

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada
Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente de
invención correspondiente en la República de Colombia.

all rights inherent to said invention and that the above mentioned
company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding
patent invention, in the Republic of Colombia

Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Filipe Manuel MARQUES MOTA**

Firma/Signature 

Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Christophe BOUCHY**

Firma/Signature 

Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Pascal DUCHENE**

Firma/Signature _____

Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Johan MARTENS**

Firma/Signature _____



Brevet d'invention

Certificat d'utilité

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Courbevoie, le 28 FEV. 2014

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Directeur des brevets

Philippe CADRE

15 rue des Minimes - CS 50001 - 92677 Courbevoie Cedex

Pour vous informer : INPI Direct 0820 210 211

Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 56 65 86 00

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

REMISE DES PIÈCES 21/03/2013 DATE 1352527 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE A QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE IFP Energies nouvelles 1 & 4 avenue du Bois-Préau 92852 RUEIL-MALMAISON FR
Vos références pour ce dossier B1-DI 3/0012-LB		
2 NATURE DE LA DEMANDE		
Nature	Brevet d'invention	
3 TITRE DE L'INVENTION		
Titre	PROCÉDE DE CONVERSION DE CHARGES ISSUES DE SOURCES RENOUVELABLES METTANT EN ŒUVRE UN CATALYSEUR COMPRENANT UNE ZEOLITHE Nu-10 ET UNE SILICE ALUMINE	
4 PRIORITÉ		
5-1 DEMANDEUR		
Personne morale		
Nom	IFP Energies nouvelles	
Affaire suivie par		
Rue	1 & 4 avenue du Bois-Préau	
Code postal et ville	92852 RUEIL-MALMAISON	
Pays	FR	
Nationalité	FR	
Forme juridique	Etablissement public	
N° SIREN	775 729 155	
Code APE-NAF	72.19Z	
N° de téléphone	01 47 52 63 83	
N° de télécopie	01 47 52 70 03	
Courrier électronique	dpi@ifpen.fr	
6 MANDATAIRE		
7 RAPPORT DE RECHERCHE		
Type d'établissement	Établissement immédiat	

8 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES																										
En qualité de	Organisme à but non lucratif																									
9 DÉPÔT DE MATIÈRE BIOLOGIQUE																										
10 SÉQUENCES DE NUCLÉOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS																										
11 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Fichier électronique</th> <th>Détails</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inventeur</td> <td>Design.PDF</td> </tr> <tr> <td>Fichier corps du texte</td> <td>textebrevet.pdf page(s) 21, D 17, R 3, AB 1</td> </tr> <tr> <td>Drawings</td> <td>dessins.pdf</td> </tr> </tbody> </table>	Fichier électronique	Détails	Inventeur	Design.PDF	Fichier corps du texte	textebrevet.pdf page(s) 21, D 17, R 3, AB 1	Drawings	dessins.pdf																	
Fichier électronique	Détails																									
Inventeur	Design.PDF																									
Fichier corps du texte	textebrevet.pdf page(s) 21, D 17, R 3, AB 1																									
Drawings	dessins.pdf																									
12 MODE DE PAIEMENT																										
Mode de paiement	Prélèvement du compte client																									
Numéro du compte	239																									
13 REDEVANCES JOINTES	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Devise</th> <th>Taux</th> <th>Quantité</th> <th>Montant à payer</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>062R Dépôt à taux réduit</td> <td>EURO</td> <td>13</td> <td>1</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>063R Rapport de recherche à taux réduit</td> <td>EURO</td> <td>250</td> <td>1</td> <td>250</td> </tr> <tr> <td>068R Revendication à partir de la 11ème à taux réduit</td> <td>EURO</td> <td>20</td> <td>5</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>EURO</td> <td></td> <td></td> <td>363</td> </tr> </tbody> </table>		Devise	Taux	Quantité	Montant à payer	062R Dépôt à taux réduit	EURO	13	1	13	063R Rapport de recherche à taux réduit	EURO	250	1	250	068R Revendication à partir de la 11ème à taux réduit	EURO	20	5	100	Total	EURO			363
	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer																						
062R Dépôt à taux réduit	EURO	13	1	13																						
063R Rapport de recherche à taux réduit	EURO	250	1	250																						
068R Revendication à partir de la 11ème à taux réduit	EURO	20	5	100																						
Total	EURO			363																						
14 ANNOTATION																										
15 DATE ET SIGNATURE																										
Signé numériquement par	Subject: FR, IFP Energies nouvelles, Jean-Paul NGUYEN; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.1																									
Date	21 March 2013																									
Signataire	Mandataire																									

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 6.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou d'un certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été automatiquement attribués.

Numéro de demande	1352527	
Numéro de soumission	1000185982	
Date de réception	21 mars 2013	
Vos références	B1-DI 3/0012-LB	
Demandeur	IFP Energies nouvelles	
Pays	FR	
Titre de l'invention	PROCEDE DE CONVERSION DE CHARGES ISSUES DE SOURCES RENOUVELABLES METTANT EN OEUVRE UN CATALYSEUR COMPRENANT UNE ZEOLITHE Nu-10 ET UNE SILICE ALUMINE	
Documents envoyés	package-data.xml application-body.xml requetefr.pdf (2 p.) comment.pdf (1 p.) design.pdf (2 p.) textebrevet.pdf (21 p.)	requetefr.xml fr-fee-sheet.xml validation-log.xml indication-bio-deposit.xml fr-office-specific-info.xml dessins.pdf (3 p.)
Déposé par	EMAIL=jean-paul.nguyen@ifpen.fr,CN=Jean-Paul NGUYEN,O=IFP Energies nouvelles,C=FR	
Méthode de dépôt	Dépôt électronique	
Date et heure de réception électronique	21 mars 2013, 15:26:20 (CET)	

Empreinte officielle du
dépôt

19:D6:03:D2:65:24:63:3C:08:D3:4E:63:61:18:35:2C:40:A6:DC:66

/INPI, section dépôt/

15 rue des Minimes - CS 50001 - 92677 Courbevoie Cedex

Pour vous informer : INPI Direct 0820 210 211

Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 56 65 86 00

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)

Vos références pour ce dossier	B1-DI 3/0012-LB
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
Titre	PROCEDE DE CONVERSION DE CHARGES ISSUES DE SOURCES RENOUVELABLES METTANT EN OEUVRE UN CATALYSEUR COMPRENANT UNE ZEOLITHE Nu-10 ET UNE SILICE ALUMINE
LE(S) DEMANDEUR(S)	IFP Energies nouvelles
DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)	
INVENTEUR 1	
Nom	MARQUES MOTA
Prénom	Filipe Manuel
Rue	0009 RUE DU LAC
Code postal et ville	69003 LYON
Pays	FR
INVENTEUR 2	
Nom	BOUCHY
Prénom	Christophe
Rue	0014 RUE CAMILLE ROY
Code postal et ville	69007 LYON
Pays	FR
INVENTEUR 3	
Nom	DUCHENE
Prénom	Pascal
Rue	12 chemin de Charavel
Code postal et ville	38200 VIENNE
Pays	FR
INVENTEUR 4	
Nom	MARTENS

Prénom	Johan
Rue	Borheidestr 25
Code postal et ville	B-3040 HULDENBERG
Pays	BE
DATE ET SIGNATURE	
Signé numériquement par	Subject: FR, IFP Energies nouvelles, Jean-Paul NGUYEN; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.1
Date	21 March 2013
Signataire	Mandataire

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 6.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.

Domaine de l'invention

La recherche de nouvelles sources d'énergies renouvelables pour la production de carburants constitue un enjeu majeur. La demande en bases distillats moyens, c'est-à-dire en coupes incorporables au pool kérosène et gazole, est en forte croissance, particulièrement en Europe.

5 L'utilisation de ces nouvelles ressources est un moyen de répondre à cette forte demande, prenant en compte par ailleurs les préoccupations liées à l'environnement

Au sein des différentes voies "alternatives", les bases distillats moyens produites à partir d'une charge paraffinique obtenue à partir d'une charge issue de sources renouvelables, et en particulier d'huiles végétales ou des graisses animales, brutes ou ayant subi un traitement préalable, ainsi que les
10 mélanges de telles charges, présentent des propriétés particulièrement intéressantes. En effet, lesdites charges issues de sources renouvelables contiennent des structures chimiques de type triglycérides ou esters ou acides gras libres, la structure et la longueur de chaîne hydrocarbonée de ces derniers étant compatibles avec les hydrocarbures présents dans les distillats moyens. Lesdites charges issues de sources renouvelables produisent, après hydrotraitement, des charges
15 paraffiniques, exemptes de composés soufrés et de composés aromatiques.

La demande de brevet n° EP 1,681,337 A décrit la transformation de telles charges par décarboxylation, pour former des paraffines ayant un atome de carbone de moins par rapport aux structures chimiques de départ. L'avantage de cette voie tel que décrit dans ce brevet consiste à limiter la consommation d'hydrogène nécessaire. En revanche, les rendements en bases gazole s'en
20 trouvent réduits. Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs métalliques.

Les brevets US 4,992,605 et US 5,705,722 décrivent des procédés de production de bases pour le pool gazole produites à partir de la transformation directe d'huiles végétales (colza, palme, soja, tournesol) ou de biomasse lignocellulosique en hydrocarbures saturés après hydrotraitement ou hydrosolubilisation de ces produits seuls.

25 L'effluent liquide issu de ces procédés d'hydrotraitement est essentiellement constitué de n-paraffines qui peuvent présenter des propriétés de tenue à froid insuffisantes pour être incorporées dans un pool gazole et/ou kérosène. De manière à améliorer les propriétés à froid de cet effluent liquide hydrotraité, une étape d'hydroisomérisation est nécessaire pour transformer les n-paraffines en paraffines branchées présentant de meilleures propriétés à froid. De plus, pour un nombre d'atomes de carbone
30 donné, les propriétés à froid d'une paraffine tendent généralement à s'améliorer avec le degré d'isomérisation de ladite paraffine. A titre d'exemple, pour des paraffines à 14 atomes de carbone, la température de fusion du n-tétradécane est de 6°C, les températures de fusion pour le 2-méthyl tridécane et le 3-méthyl tridécane sont respectivement de -26°C et -37°C et la température de fusion pour le 2,3-diméthyl dodécane est de -51°C. Il est donc également souhaitable de former des
35 isomères multibranchés lors de l'hydroisomérisation. Cette étape d'hydroisomérisation est effectuée sur un catalyseur bifonctionnel présentant à la fois une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction acide de Bronsted. Selon le taux d'incorporation et les propriétés à froid visées dans le carburant final, il peut être nécessaire d'effectuer une hydroisomérisation très poussée de l'effluent.

Cette étape d'hydroisomérisation s'accompagne généralement de la production de produits de craquage trop légers pour être incorporés dans un pool gazole et/ou kérosène. Il en résulte donc une perte de rendement qu'il est désirable de minimiser.

Les demandes de brevets EP 2 138 553 et EP 2 138 552 décrivent un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable comprenant un hydrotraitement, éventuellement une séparation gaz/liquide, éventuellement suivie d'une élimination des composés azotés, et une hydroisomérisation en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et au moins un tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel, de préférence choisi parmi les tamis moléculaires de type structural TON tel que la Nu-10, EUO choisis parmi la EU-1 et la ZSM-50 seules ou en mélange, ou les tamis moléculaires ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 et EU-11. Lesdits procédés permettent d'obtenir des rendements élevés en base gazole.

Les travaux de recherche effectués par le demandeur l'ont conduit à découvrir que, de façon surprenante, l'utilisation d'un catalyseur comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine dans un procédé d'hydroconversion d'une charge paraffinique produite à partir de ressources renouvelables, permet de limiter la production de produits craqués légers ne pouvant pas être incorporés dans un pool gazole et/ou kérosène tout en favorisant la production d'isomères multibranchés, le degré de ramification de l'effluent obtenu étant caractéristique d'un effluent présentant des propriétés à froid améliorées par rapport à la charge paraffinique de départ.

Un objectif de la présente invention est donc de fournir un procédé de conversion d'une charge paraffinique constituée par des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 9 et 25 et issue de sources renouvelables utilisant un catalyseur comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine, ledit catalyseur étant très sélectif en hydroisomérisation desdites paraffines et permettant à la fois de limiter la production de produits craqués légers et de favoriser la production d'isomères multibranchés.

Objet de l'invention

La présente invention concerne un procédé en continu de conversion d'une charge paraffinique produite à partir de ressources renouvelables en bases distillats moyens, gazole et/ou kérosène.

En particulier, un objet de la présente invention est un procédé de conversion d'une charge paraffinique constituée par des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 9 et 25, ladite charge paraffinique étant produite à partir de ressources renouvelables, à l'exclusion des charges paraffiniques obtenues par un procédé mettant en jeu une étape de valorisation par la voie Fischer-Tropsch, ledit procédé mettant en œuvre un catalyseur comprenant au moins un métal hydrodéshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine, ledit procédé opérant à une température comprise entre 150 et 500°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 15 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise

entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 2000 Nm³/m³ de charge.

Un objet de l'invention est de fournir un procédé de conversion d'une charge paraffinique produite à partir de ressources renouvelables permettant de produire des bases distillats moyens, en particulier une base kérosène et/ou une base gazole, tout en limitant la production de produits légers non incorporables auxdites bases.

Un autre objet de l'invention est d'améliorer le degré de ramification par hydroisomérisation de la charge paraffinique mise en œuvre et produite à partir de ressources renouvelables, le degré de ramification étant ajusté de manière à obtenir, pour les bases distillats moyens, des propriétés, en particulier à froid, compatibles avec les normes en vigueur pour les distillats moyens.

Résumé de l'invention.

L'invention porte sur un procédé de conversion d'une charge paraffinique constituée par des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 9 et 25, ladite charge paraffinique étant produite à partir de ressources renouvelables, à l'exclusion des charges paraffiniques obtenues par un procédé mettant en jeu une étape de valorisation par la voie Fischer-Tropsch, ledit procédé mettant en œuvre un catalyseur comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine, ledit procédé opérant à une température comprise entre 150 et 500 °C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 15 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 2000 Nm³/m³ de charge.

Description de l'invention

La charge

Conformément à l'invention, ladite charge paraffinique constituée par des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 9 et 25 utilisée dans le procédé selon l'invention est produite à partir de ressources renouvelables.

De préférence, ladite charge paraffinique est constituée par des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 10 et 25 et de préférence entre 10 et 22.

La teneur en paraffines dans ladite charge mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est avantageusement supérieure à 90% poids, de préférence supérieure à 95% poids, de manière encore plus préférée supérieure à 98% poids.

De préférence, ladite charge paraffinique est produite à partir de ressources renouvelables choisies parmi les huiles végétales, les huiles d'algues ou algales, les huiles de poissons et les graisses d'origine végétale ou animale, ou des mélanges de telles charges.

Selon l'invention, ladite charge utilisée dans le procédé selon l'invention est une charge paraffinique produite à partir de ressources renouvelables, à l'exclusion des charges paraffiniques obtenues par un procédé mettant en jeu une étape de valorisation par la voie Fischer-Tropsch. Ainsi, les charges paraffiniques obtenues, selon un procédé de synthèse Fischer-Tropsch, à partir d'un gaz de synthèse

5 (CO+H₂) produit à partir de ressources renouvelables selon la voie BTL aussi appelée selon la terminologie anglo-saxonne "Biomass To Liquid", sont exclues des charges utilisées dans le procédé selon l'invention.

Lesdites huiles végétales peuvent avantageusement être brutes ou raffinées, totalement ou en partie, et issues des végétaux choisis parmi le colza, le tournesol, le soja, le palmier, l'olive, la noix de coco,

10 le coprah, le ricin, le coton, les huiles d'arachides, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple du tournesol ou du colza par modification génétique ou hybridation, cette liste n'étant pas limitative. Lesdites graisses animales sont avantageusement choisies parmi le lard et les graisses composées de résidus de l'industrie alimentaire ou issus des industries de la restauration. Les huiles de fritures, les huiles animales variées comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux peuvent

15 également être utilisées.

Les ressources renouvelables à partir desquelles est produite la charge paraffinique utilisée dans le procédé selon l'invention contiennent essentiellement des structures chimiques de type triglycérides que l'homme du métier connaît également sous l'appellation tri ester d'acides gras ainsi que des acides gras libres, dont les chaînes grasses contiennent un nombre d'atomes de carbone compris

20 entre 9 et 25.

La structure et la longueur de chaîne hydrocarbonée de ces derniers est compatible avec les hydrocarbures présents dans le gazole et le kérosène, c'est à dire la coupe distillats moyens. 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,

25 également appelé nombre de doubles liaisons carbone-carbone par chaîne, généralement compris entre 0 et 3 mais qui peut être plus élevé notamment pour les huiles issues d'algues qui présentent généralement un nombre d'insaturations par chaînes de 5 à 6.

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

30

Les ressources 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 100 ppm poids environ, selon leur nature. Elles peuvent

35 atteindre jusqu'à 1% poids sur des charges particulières.

Ladite charge paraffinique utilisée dans le procédé selon l'invention est avantageusement produite à partir de ressources renouvelables selon des procédés connus de l'homme du métier. Une voie

possible est la transformation catalytique desdites ressources renouvelables en effluent paraffinique désoxygéné en présence d'hydrogène et en particulier, l'hydrotraitement.

De préférence, ladite charge paraffinique est produite par hydrotraitement desdites ressources renouvelables. Ces procédés d'hydrotraitement de ressources renouvelables sont déjà bien connus et sont décrits dans de nombreux brevets. A titre d'exemple, ladite charge paraffinique utilisée dans le procédé selon l'invention peut avantageusement être produite, de préférence par hydrotraitement puis par séparation gaz/liquide, à partir desdites ressources renouvelables comme dans le brevet FR 2 910 483 ou dans le brevet FR 2 950 895.

De manière préférée, ladite charge paraffinique est produite par hydrotraitement desdites ressources renouvelables, en présence d'un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une fonction hydro-déshydrogénante et un support amorphe, à une température comprise entre 200 et 450°C, à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 150 et 750 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge.

Le catalyseur utilisé dans ladite étape d'hydrotraitement est un catalyseur classique comprenant de préférence, au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB et au moins un support choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silice alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ce support peut également 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 catalyseur

Le procédé selon l'invention est un procédé de conversion de ladite charge paraffinique produite à partir de ressources renouvelables mettant en œuvre un catalyseur comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine. De préférence, ledit procédé est un procédé d'hydroisomérisation.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est avantageusement de type bifonctionnel, c'est-à-dire qu'il possède une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante.

De préférence, les éléments du groupe VIII sont choisis parmi les métaux nobles et non nobles du groupe VIII et de préférence parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium ou le platine, pris seuls ou en mélange et de manière préférée parmi le cobalt, le nickel, le platine et le palladium, pris seuls ou en mélange.

Dans le cas où les éléments du groupe VIII sont choisis parmi les métaux nobles du groupe VIII, les éléments du groupe VIII sont avantageusement choisis parmi le platine et le palladium, pris seuls ou en mélange. Dans ce cas, lesdits éléments sont utilisés sous leur forme réduite.

Dans le cas où les éléments du groupe VIII sont choisis parmi les métaux non nobles du groupe VIII, les éléments du groupe VIII sont avantageusement choisis parmi le cobalt et le nickel, pris seuls ou en mélange. De préférence, les éléments du groupe VIB sont choisis parmi le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange. Dans le cas où la fonction hydrogénante comprend un élément du groupe VIII et un élément du groupe VIB, les associations de métaux suivants sont préférées: nickel-molybdène, cobalt-molybdène, fer-molybdène, fer-tungstène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, et de manière très préférée: nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux tel que par exemple nickel-cobalt-molybdène. Lorsqu'une combinaison de métaux du groupe VI et du groupe VIII est utilisée, le catalyseur est alors

5
10

préférentiellement utilisé sous une forme sulfurée.

Dans le cas où ledit catalyseur comprend au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur en métal noble dudit catalyseur est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% en poids de manière préférée entre 0,1 et 4% en poids et de manière très préférée entre 0,1 et 2% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

15

Selon un mode préféré, ledit catalyseur peut également comprendre de l'étain en plus dudit ou desdits métal(aux) noble(s), le teneur en étain étant de préférence comprise entre 0,1 et 0,5% en poids par rapport à la masse totale de catalyseur.

Dans le cas où le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, la teneur en métal du groupe VIB est avantageusement

20

comprise entre 5 et 40% en poids d'oxyde par rapport à la masse totale dudit catalyseur, de manière préférée entre 10 et 35% en poids d'oxyde et de manière très préférée entre 15 et 30% en poids d'oxyde et la teneur en métal non noble du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0,5 et 10% en poids d'oxyde par rapport à la masse totale dudit catalyseur, de manière préférée entre 1 et 8% en poids d'oxyde et de manière très préférée entre 1,5 et 6% en poids d'oxyde.

25

Conformément à l'invention, ledit catalyseur comprend un support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine. Selon un mode de réalisation préféré, le support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est constitué d'une zéolithe Nu-10 et d'une silice alumine.

La zéolithe Nu-10 est un solide microporeux cristallisé 10 MR monodimensionnel de type structural TON. Le tableau de diffraction de rayons X de la zéolithe Nu-10 ainsi qu'un protocole de synthèse

30

sont décrits dans le brevet EP0077624B1. Ladite zéolithe Nu-10 présente une composition chimique, exprimée en moles, définie par la formule générale suivante : $0,5 \text{ à } 1,5 \text{ R}_2\text{O} : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{au moins } 20 \text{ XO}_2 : 0 \text{ à } 4000 \text{ H}_2\text{O}$, dans laquelle R représente un cation de monovalent ou $(1/n)$ d'un cation de valence n, Y représente au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le fer, le chrome, le vanadium, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine, le manganèse, le gallium ou le bore, X est l'aluminium et/ou le

35

germanium.

De préférence, la zéolithe Nu-10 est sous forme aluminosilicate, c'est à-dire que l'élément Y est constitué par de l'aluminium, et l'élément X constitué par du silicium.

De préférence, le rapport molaire du nombre d'atomes de silicium sur le nombre d'atomes d'aluminium Si/Al est inférieur à 200, de préférence inférieur à 150, de manière très préférée inférieur à 120.

Ladite zéolithe Nu-10 entrant dans la composition du support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est avantageusement au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme acide (H^+).

Pour cela, lorsque le cation R est inorganique, la zéolithe est avantageusement échangée par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium de la zéolithe Nu-10 qui une fois calcinée conduit à la forme acide (H^+) de ladite zéolithe. Cette étape d'échange peut être effectuée à toute étape de la préparation du catalyseur. Lorsque R est une molécule azotée, la forme acide de ladite zéolithe peut être obtenue par calcination; sans mise en œuvre de l'étape d'échange préalable. Cette étape de calcination peut être effectuée à toute étape de la préparation du catalyseur.

Les silice aluminés utilisés en tant que support dudit catalyseur sont des solides non microporeux constitués par la combinaison intime de silice et d'alumine. On peut obtenir des silice aluminés dans le domaine complet de composition entre 0 et 100% d' Al_2O_3 . Au delà de la composition chimique globale, le degré d'association du silicium et de l'aluminium, ainsi que les propriétés texturales du solide dépendent fortement de la méthode de synthèse. Différentes méthodes de synthèse peuvent être utilisées pour préparer une silice alumine. Les modes de synthèse diffèrent suivant l'état de genèse des réactifs mis en jeu. Les réactifs aluminiques et/ou siliciques peuvent être plus ou moins préformés à savoir que suivant les modes de synthèse le réactif aluminique sera soit une solution de sel métallique qui est un réactif primaire ou un gel qui est un réactif qu'il est possible de qualifier de « préformé ». Un type de silice alumine est synthétisé par imprégnation d'une alumine par un précurseur silicique préformé (gel de silice). Ainsi le cœur de cette silice alumine est très riche en alumine alors que la surface est riche en silice (W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, H. Knözinger, Applied catalysis A: general, 196, 147 (2000)). Un autre type de silice alumine peut être préparé avec une méthode séquencée. Dans ce cas seul le réactif silicique est préformé ("hydrogel de silice") et le réactif aluminique est une solution aqueuse de sel d'aluminium. Plus précisément, la méthode séquencée consiste à préparer le réactif silicique préformé puis de faire précipiter le sel d'aluminium au contact de l'hydrogel de silice fraîchement préparé. Un hydrogel de silice peut être préparé par acidification de silicate de sodium avec un acide minéral (acide sulfurique). Un sel d'aluminium dilué est ensuite ajouté à cet hydrogel (P.K. Sinhamahapatra, D.K. Sharma, R.P. Mehrotra, J. appl. Chem. Biotechnol., 28, 740 (1978)). Un autre type de silice alumine peut être obtenu par la méthode de cogélification pour laquelle les précurseurs métalliques sont ajoutés simultanément. Ainsi les réactifs mis en présence sont tous deux des solutions de sels métalliques. La cogélification consiste en la précipitation en une étape, soit la co-précipitation, d'une solution aqueuse de silicium et d'une solution aqueuse d'aluminium dans un domaine de pH où les deux précurseurs précipitent. Toute silice alumine connue de l'homme de l'art convient pour l'invention.

Selon un mode de réalisation préféré, la silice alumine utilisée en tant que support dudit catalyseur contient une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice, de préférence comprise entre 10 et 80% poids, de manière préférée une teneur en silice supérieure à 20% poids et inférieure à 80% poids et de manière encore plus préférée supérieure à 25% poids et inférieure à 75% poids, la teneur en silice est avantageusement comprise entre 10 et 50% poids.

Ladite silice alumine préférée présente avantageusement les caractéristiques texturales suivantes :

- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
- une surface spécifique BET, comprise entre 100 et 550 m²/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.

De préférence, ladite silice alumine contient :

- une teneur en impuretés cationiques (par exemple Na⁺) inférieure à 0,1% poids, de manière préférée inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025% poids. On entend par teneur en impuretés cationiques la teneur totale en alcalins et alcalino-terreux;
- une teneur en impuretés anioniques (par exemple SO₄²⁻, Cl⁻) inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,5% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1% poids.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention peut avantageusement contenir un liant.

Ledit liant peut avantageusement être amorphe ou cristallisé. De préférence, ledit liant est avantageusement choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore et la zircone, pris seuls ou en mélange. On peut choisir également les aluminates. De préférence, ledit liant du support est l'alumine. De manière préférée, ledit liant du support est une matrice contenant de l'alumine sous toutes ses formes connues de l'homme du métier, telles que par exemple les alumines de type alpha, gamma, eta, delta. Lesdites alumines diffèrent par leur surface spécifique et leur volume poreux. Ledit liant du support se présente de préférence sous la forme de billes, grains ou extrudés.

De préférence, ledit catalyseur comprend de 5 à 98% en poids de liant, de manière très préférée de 10 à 95% en poids et de manière encore préférée de 20 à 95% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

Dans le cas où ledit catalyseur contient un liant, le catalyseur comprend une teneur totale en zéolithe Nu-10 et en silice alumine, avantageusement comprise entre 1,5% et 94,5%, de manière préférée

entre 10% et 80%, de manière très préférée entre 20% et 70% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur. De manière préférée la teneur en poids de la zéolithe Nu-10 est inférieure à la teneur en poids de la silice alumine.

- 5 Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention ne contient pas de liant. Dans ce cas, ledit catalyseur comprend avantageusement une teneur totale en zéolithe Nu-10 et en silice alumine d'au moins 50%, de manière préférée d'au moins 57%, de manière très préférée d'au moins 64% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

De manière préférée la teneur en poids de la zéolithe Nu-10 est inférieure à la teneur en poids de la silice alumine.

- 10 Selon un mode de réalisation préférée, le support est constitué d'une silice alumine et d'une zéolithe Nu-10.

Selon un autre mode de réalisation préférée, le support est constitué d'une silice alumine, d'une zéolithe Nu-10 et d'un liant.

- 15 Le support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine est avantageusement préparé selon toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier à partir des solides préparés comme décrit plus haut.

La zéolithe Nu-10 peut avantageusement être introduite selon toute méthode connue de l'homme du métier et ce à tout stade de la préparation du support ou du catalyseur.

- 20 Un procédé préféré de préparation du catalyseur selon la présente invention comprend avantageusement les étapes décrites ci dessous.

Selon un mode de préparation préféré, la zéolithe Nu-10 peut avantageusement être introduite au cours de la synthèse des précurseurs de la silice alumine. La zéolithe Nu-10 peut être, sans que cela soit limitatif, par exemple sous forme de poudre, poudre broyée, suspension, suspension ayant subi un traitement de désagglomération. Ainsi, par exemple, la zéolithe Nu-10 peut avantageusement être

- 25 mise en suspension acidulée ou non à une concentration ajustée à la teneur finale en zéolithe visée sur le support. Cette suspension appelée couramment une barbotine est alors mélangée avec les précurseurs de la silice-alumine à un stade quelconque de sa synthèse comme décrite plus haut.

- 30 Selon un autre mode de préparation préféré, la zéolithe Nu-10 et la silice alumine peuvent avantageusement être introduites également lors de la mise en forme du support avec éventuellement au moins un liant. La zéolithe Nu-10 et la silice alumine peuvent avantageusement être, sans que cela soit limitatif, sous forme de poudre, poudre broyée, suspension, suspension ayant subi un traitement de désagglomération.

Avantageusement, de la zéolithe Nu-10 et de la silice alumine sous forme de poudres sont mélangées puis le mélange est mis en forme.

- 35 La mise en forme peut être réalisée par toute technique connue de l'homme du métier comme par exemple l'extrusion, le pastillage, la mise en forme sous forme de billes au drageoir tournant ou au tambour, la coagulation en goutte, "oil-drop", "oil-up", la dragéification.

Les supports ainsi obtenus sont mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont utilisés en général sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues.

5 Après mise en forme, le support du catalyseur utilisé dans le procédé selon la présente invention peut avantageusement être soumis à différents traitements thermiques. Le support peut tout d'abord être soumis à une étape de séchage. Ladite étape de séchage est avantageusement effectuée par toute technique connue de l'homme du métier.

De préférence, le séchage est effectué sous flux d'air. Ledit séchage peut également être
10 avantageusement effectué sous flux de tout gaz oxydant, réducteur ou inerte. De préférence, le séchage est avantageusement effectué entre 50 et 180°C, de manière préférée entre 60 et 150°C et de manière très préférée entre 80 et 130°C.

Ledit support, éventuellement séché, subit ensuite de préférence, une étape de calcination.

Ladite étape de calcination est avantageusement réalisée en présence d'oxygène moléculaire, par
15 exemple en effectuant un balayage d'air, à une température avantageusement supérieure à 200°C et inférieure ou égale à 1100°C. Ladite étape de calcination peut avantageusement être effectuée en lit traversé, en lit léché ou en atmosphère statique. Par exemple, le four utilisé peut être un four rotatif tournant ou être un four vertical à couches traversées radiales. De préférence, ladite étape de calcination est effectuée entre plus d'une heure à 200°C à moins d'une heure à 1100°C. La calcination
20 peut avantageusement être opérée en présence de vapeur d'eau et/ou en présence d'une vapeur acide ou basique. Par exemple, la calcination peut être réalisée sous pression partielle d'ammoniaque.

Des traitements post-calcination peuvent éventuellement être effectués, de manière à améliorer les propriétés du support, par exemple texturales.

25 Le support comprenant la zéolithe Nu-10, la silice alumine et éventuellement un liant peut ainsi être éventuellement soumis à un traitement hydrothermal en atmosphère confinée. On entend par traitement hydrothermal en atmosphère confinée un traitement par passage à l'autoclave en présence d'eau à une température supérieure à la température ambiante.

Au cours de ce traitement hydrothermal, on peut avantageusement traiter le support. Ainsi, on peut
30 avantageusement imprégner le support, préalablement à son passage à l'autoclave, l'autoclavage étant fait soit en phase vapeur, soit en phase liquide, cette phase vapeur ou liquide de l'autoclave pouvant être acide ou non. Cette imprégnation, préalable à l'autoclavage, peut avantageusement être acide ou non. Cette imprégnation, préalable à l'autoclavage peut avantageusement être effectuée à sec ou par immersion du support dans une solution aqueuse acide. Par imprégnation à sec, on entend
35 mise en contact du support avec un volume de solution inférieur ou égal au volume poreux total du support. De préférence, l'imprégnation est réalisée à sec.

L'autoclave est de préférence un autoclave à panier rotatif tel que celui défini dans la demande brevet EP-A-0 387 109.

La température pendant l'autoclavage peut être comprise entre 100 et 250°C pendant une période de temps comprise entre 30 minutes et 3 heures.

La fonction hydro-déshydrogénante peut avantageusement être introduite à toute étape de la préparation du catalyseur, de manière très préférée après mise en forme du support constitué par la zéolithe Nu-10, la silice alumine et éventuellement un liant. La mise en forme est avantageusement suivie d'une calcination, la fonction hydro-déshydrogénante peut également avantageusement être introduite avant ou après cette calcination. La préparation se termine généralement par une calcination à une température de 250 à 600°C. Une autre des méthodes préférées selon la présente invention consiste avantageusement à mettre en forme le support après un malaxage de ce dernier, puis passage de la pâte ainsi obtenue au travers d'une filière pour former des extrudés. La fonction hydro-déshydrogénante peut avantageusement être alors introduite en partie seulement ou en totalité, au moment du malaxage. Elle peut également avantageusement être introduite par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur le support calciné.

D'une façon préférée, le support est imprégné par une solution aqueuse. L'imprégnation du support est de préférence effectuée par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier. L'imprégnation peut avantageusement être effectuée en une seule étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final.

La fonction hydro-déshydrogénante peut avantageusement être introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, par une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un oxyde d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupes VIII et les métaux du groupe VIB, le(s) précurseur(s) d'au moins un oxyde d'au moins un métal du groupe VIII étant de préférence introduit(s) après ceux du groupe VIB ou en même temps que ces derniers, si le catalyseur contient au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII.

Dans le cas où le catalyseur contient avantageusement au moins un élément du groupe VIB par exemple le molybdène, il est par exemple possible d'imprégner le catalyseur avec une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, de sécher, de calciner. L'imprégnation du molybdène peut avantageusement être facilitée par ajout d'acide phosphorique dans les solutions de paramolybdate d'ammonium, ce qui permet d'introduire aussi le phosphore de façon à promouvoir l'activité catalytique.

Les éléments suivants : bore et/ou silicium et/ou phosphore peuvent être introduits dans le catalyseur à tout niveau de la préparation et selon toute technique connue de l'homme du métier.

Une méthode préférée selon l'invention consiste à déposer le ou les éléments promoteurs choisis, par exemple le couple bore-silicium, sur le support mis en forme ou non, de préférence calciné. Pour cela on prépare une solution aqueuse d'au moins un sel de bore tel que le baborate d'ammonium ou le pentaborate d'ammonium en milieu alcalin et en présence d'eau oxygénée et on procède à une imprégnation dite à sec, dans laquelle on remplit le volume des pores du support par la solution contenant par exemple le bore. Dans le cas où l'on dépose par exemple également du silicium, on

utilise par exemple une solution d'un composé du silicium de type silicone ou émulsion d'huile silicone.

Le ou les élément(s) promoteur(s) choisi(s) dans le groupe formé par le silicium, le bore et le phosphore peuvent avantageusement être introduits par une ou plusieurs opérations d'imprégnation avec excès de solution sur le précurseur calciné.

La source de bore peut avantageusement être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3 , le baborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide borique, d'eau oxygénée et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool.

La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole.

De nombreuses sources de silicium peuvent avantageusement être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $Si(OEt)_4$, les siloxanes, les polysiloxanes, les silicones, les émulsions de silicones, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium $(NH_4)_2SiF_6$ ou le fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 . L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut avantageusement être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation d'un composé du silicium de type silicone ou l'acide silicique mis en suspension dans l'eau.

Les métaux nobles du groupe VIII du catalyseur de la présente invention peuvent avantageusement être présents en totalité ou partiellement sous forme métallique et/ou oxyde.

Les sources d'éléments nobles du groupe VIII qui peuvent avantageusement être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Pour les métaux nobles on utilise les halogénures, par exemple les chlorures, les nitrates, les acides tels que l'acide chloroplatinique, les hydroxydes, les oxychlorures tels que l'oxychlorure ammoniacal de ruthénium. On peut également avantageusement utiliser les complexes cationiques tels que les sels d'ammonium.

Les catalyseurs ainsi obtenus sont mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont utilisés en général sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues. De

préférence, les catalyseurs mis en œuvre dans le procédé selon l'invention ont la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est avantageusement utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut avantageusement être utilisée.

Le catalyseur mis en forme selon l'invention présente avantageusement généralement une résistance à l'écrasement d'au moins 70 N/cm et de manière préférée supérieure ou égale à 100 N/cm.

Dans le cas où le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention comprend au moins un métal noble, le métal noble contenu dans ledit catalyseur doit être réduit. La réduction du métal est avantageusement réalisée par le traitement sous hydrogène 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 consiste 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 toute cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 normaux m³ hydrogène par m³ catalyseur et la pression totale maintenue constante à 0,1 MPa. Toute méthode de réduction ex-situ peut avantageusement être envisagée.

Dans le cas où le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, les métaux sont de préférence utilisés sous leur forme sulfurée. La sulfuration du catalyseur peut être effectuée in situ ou ex situ par toute méthode connue de l'homme du métier.

Procédé de conversion

La charge paraffinique constituée par des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 9 et 25 et produite à partir de ressources renouvelables, est mise en contact, en présence d'hydrogène avec ledit catalyseur, à des températures et des pressions opératoires permettant avantageusement de réaliser une conversion et de préférence une hydroisomérisation permettant d'atteindre les propriétés à froid visées.

Conformément à l'invention, ledit procédé est effectué à une température comprise entre 150 et 500°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 15 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 2000 Nm³/m³ de charge.

De préférence, ledit procédé est effectué à une température comprise entre 150°C et 450°C, et de manière très préférée, entre 200 et 450°C, à une pression comprise entre 0,2 et 15 MPa, de préférence entre 0,5 et 10 MPa et de manière très préférée, entre 1 et 9 MPa, à une vitesse volumique horaire avantageusement comprise entre 0,2 et 7 h⁻¹ et de manière préférée, entre 0,5 et 5 h⁻¹, et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 100 et 1500 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge et de préférence entre 150 et 1500 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge.

De préférence, l'effluent issu du procédé de conversion selon l'invention est soumis au moins en partie, et de préférence en totalité, à une ou plusieurs séparations de manière à récupérer une coupe bouillant à une température comprise entre 150 et 370 °C. Le but de cette étape est de séparer les gaz du liquide, et notamment, de récupérer les gaz riches en hydrogène pouvant contenir également des

5 légers tels que la coupe C₁ – C₄ et au moins une coupe bouillant à une température comprise entre 150 et 370 °C correspondant à une base gazole et/ou une base kérosène et de préférence une base kérosène.

Exemples

10 Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur d'hydroisomérisation C1 (non conforme) Pt-SiAl.

Le catalyseur C1 est un catalyseur contenant un métal noble, le platine, et au moins une silice alumine. Il s'agit d'une silice alumine commerciale sous forme d'extrudés, fournie par la société AXENS. Cette silice alumine contient 35% en poids de silice et 35% poids d'alumine selon les résultats obtenus par Fluorescence X. Ladite silice alumine présente les caractéristiques suivantes :

- 15 - une surface spécifique BET comprise de 225 m²/g,
 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, de 0,4 ml/g,
 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å de 0,02 ml/g,
 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre
- 20 supérieurs à 500 Å de 0,01 ml/g,
 - diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, de 72 Å,
 - une teneur en sodium mesurée par absorption atomique inférieure à 0,025% poids.

Les extrudés de silice alumine sont tout d'abord broyés puis tamisés afin de récupérer une poudre de granulométrie comprise entre 355 et 500 microns. Le dépôt de platine sur la poudre s'effectue ensuite

25 par imprégnation à sec par une solution aqueuse du complexe de Keller Pt(NH₃)₄Cl₂. Après séchage en étuve une nuit à 110 °C, la poudre est imprégnée à sec par la solution aqueuse de Pt(NH₃)₄Cl₂, laissée à maturer en maturateur durant typiquement 24 heures à température ambiante puis calcinée en lit traversé sous débit d'air sec fixé à 2 normaux litres par heure et par gramme de solide, à des paliers successifs de température de 150 °C durant une heure, 250 °C durant une heure, 350 °C durant

30 une heure et enfin 520 °C durant deux heures. La teneur pondérale en platine mesurée par FX sur le catalyseur fini après calcination est de 0,1% en poids.

Exemple 2 : Préparation du catalyseur d'hydroisomérisation C2 (non conforme) Pt-Nu-10.

Le catalyseur C2 est un catalyseur contenant un métal noble, le platine, et une zéolithe Nu-10. La

35 zéolithe Nu-10 est synthétisée selon le protocole décrit dans l'exemple 1 du brevet EP0077624B1 en partant d'un mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante:

60 SiO₂; 0,8 Al₂O₃; 8,7 K₂O; 18 DAH; 2470 H₂O

dans laquelle DAH correspond au 1,6 diamino hexane.

La zéolithe brute de synthèse est alors soumise à une calcination en couche mince en four à moufle à 200°C durant deux heures (rampe de montée en température de 2°C/min) puis à 550°C durant douze heures (rampe de montée en température de 1°C/min). Pour obtenir la zéolithe sous sa forme ammonium, la zéolithe calcinée est ensuite échangée avec une solution aqueuse de nitrate d'ammonium 10 M (10 ml de solution par gramme de solide) sous agitation et sous reflux pendant 4 heures. Le solide est ensuite rincé à l'eau distillée et récupéré par centrifugation et séché en couche mince en étuve durant une nuit. L'opération d'échange, rinçage et séchage est effectuée trois fois. Pour obtenir la zéolithe sous sa forme acide (H^+), la poudre est ensuite calcinée en lit traversé sous débit d'air sec fixé à 2 normaux litres par heure et par gramme de solide à des paliers successifs de température de 150°C durant une heure, 250°C durant une heure, 350°C durant une heure et enfin 550°C durant quatre heures. La zéolithe obtenue présente un rapport atomique Si/Al (déterminé par Fluorescence X) de 31 et une teneur en potassium mesurée par absorption atomique de 0,042% en poids.

Le dépôt de platine sur la poudre s'effectue ensuite par imprégnation à sec par une solution aqueuse du complexe de Keller $Pt(NH_3)_4Cl_2$. Après séchage en étuve une nuit à 110°C, la zéolithe est imprégnée à sec par la solution aqueuse de $Pt(NH_3)_4Cl_2$, laissée à maturer en maturateur durant typiquement 24 heures à température ambiante puis calcinée en lit traversé sous débit d'air sec (fixé à 2 normaux litres par heure et par gramme de solide) à des paliers successifs de température de 150°C (durant une heure), 250°C (durant une heure), 350°C (durant une heure) et enfin 520°C (durant deux heures). La teneur pondérale en platine mesurée par FX sur le catalyseur après calcination est de 0,4% en poids.

Finalement le catalyseur C2 est mis en forme par pastillage de la poudre sur presse hydraulique puis broyage et tamisage des pastilles obtenues afin de récupérer une poudre de granulométrie comprise entre 355 et 500 microns.

Exemple 3 : Préparation du catalyseur d'hydroisomérisation C3 (conforme) Pt-Nu-10/SiAl.

Le catalyseur C3 est un catalyseur contenant un métal noble, le platine, la zéolithe Nu-10 et la silice alumine. Ce catalyseur est préparé par mélange en broyeur à boules du catalyseur C1 et du catalyseur C2. Après mélange en broyeur à boules le mélange obtenu est mis en forme par pastillage sur presse hydraulique puis broyage et tamisage des pastilles obtenues afin de récupérer une poudre de granulométrie comprise entre 355 et 500 microns. Les quantités de catalyseur C1 et de catalyseur C2 ont été ajustées de manière à obtenir un catalyseur C3 de composition globale : 0,12% poids Pt / 5,97% poids Nu-10 / 93,90% poids silice alumine.

Exemple 4 : Hydroisomérisation du n-hexadécane.

Une charge paraffinique synthétique composée de 80% en poids de n-heptane (Carlo Erba, 99% poids) et de 20% en poids de n-hexadécane (Haltermann, 99% poids) est hydroisomérisée sur les différents catalyseurs d'hydroisomérisation en lit traversé dans une unité de test à haut débit, selon le

protocole décrit dans la littérature (F. Marques Mota et coll., Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem, 2012, 57(1), 145). Il a été vérifié que le solvant n-heptane n'est pas converti dans les conditions opératoires du test avec les catalyseurs C1, C2 et C3. L'effluent hydrocarboné hydroisomérisé est analysé par un système de chromatographie en ligne installé sur l'unité. Les performances catalytiques des catalyseurs sont évaluées à partir des résultats de chromatographie. Avant test catalytique, chaque catalyseur subit une étape de réduction sous débit d'hydrogène dans les conditions opératoires suivantes:

- pression totale : 0,1 MPa,
- débit d'hydrogène: 2000 normaux litres par heure et par litre de catalyseur,
- montée de température ambiante à 450°C à 5°C/minute,
- palier d'une heure à 450°C.

Après l'étape de réduction, la pression et la température sont ajustées aux valeurs souhaitées et la charge est injectée. Les conditions opératoires pour la réaction d'hydroisomérisation du n-hexadécane sont les suivantes:

- pression totale: 0,5 MPa,
- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure): 11 h⁻¹,
- rapport hydrogène / charge: 1800 normaux litres / litre,
- température: variable.

Pour chaque catalyseur, différentes températures de test sont mises en œuvre afin de faire varier le niveau de conversion du n-hexadécane. Pour le catalyseur C1, la température est ainsi variée entre 210 et 370°C, pour le catalyseur C2 la température est variée entre 220 et 310°C et pour le catalyseur C3 la température est variée entre 240 et 340°C. La figure 1 reporte l'évolution de la température en fonction de la conversion pour les trois catalyseurs. Comme attendu le catalyseur C3 présente une activité intermédiaire entre celle du catalyseur C1 et celle du catalyseur C2.

La figure 2 reporte l'évolution du rendement global en isomérisation (isomères monobranchés et multibranchés du n-hexadécane) en fonction de la conversion du n-hexadécane pour les trois catalyseurs. Comme attendu, le catalyseur C2 à base de zéolithe Nu-10 permet d'obtenir des rendements en isomérisation plus importants que le catalyseur C1 à base de silice alumine pour des conversions supérieures à 70%. De manière surprenante le catalyseur C3 à base de zéolithe Nu-10 et de silice alumine ne présente pas un comportement intermédiaire entre les catalyseurs C1 et C2 mais permet l'obtention de rendements en isomérisation comparables à ceux observés avec le catalyseur C2.

La figure 3 reporte l'évolution du rendement en isomères multibranchés en fonction de la conversion du n-hexadécane pour les trois catalyseurs. Sur la gamme de conversion étudiée, le catalyseur C1 à base de silice alumine permet d'obtenir des rendements en isomères multibranchés supérieurs au catalyseur C2 à base de zéolithe Nu-10. De manière surprenante le catalyseur C3 ne présente pas un comportement intermédiaire entre C1 et C2 mais permet d'obtenir les rendements en isomères multibranchés les plus élevés pour des conversions supérieures à 90%.

Ainsi, le catalyseur C3 permet d'une part d'obtenir des rendements en isomérisation comparables à ceux obtenus sur le catalyseur C2 et supérieurs à ceux obtenus avec le catalyseur C1 pour des conversions supérieures à 70% et d'autre part d'obtenir les rendements en isomères multibranchés les plus élevés pour des conversions supérieures à 90%. Le tableau 1 reporte ainsi les performances des catalyseurs C1, C2 et C3 pour les rendements maxima en isomérisation globale (Rendement_{max} *iso*-C₁₆ dans le tableau 1) obtenus sur chacun des catalyseurs.

Comparativement à C1, C3 permet d'obtenir un rendement global en isomérisation maximal plus élevé de 10 points.

Comparativement à C2, pour un même rendement global en isomérisation maximal de 77%, C3 permet l'obtention d'un rendement en isomères multibranchés plus élevé de 20 points (Rendement *iso*-C₁₆ multibranchés dans le tableau 1) .

Par ailleurs, l'utilisation du catalyseur selon l'invention C3 permet l'obtention d'un rendement en craquage plus faible (Rendement en craquage dans le tableau 1) que les catalyseurs C1 et C2 ce qui permet de limiter la production de produits craqués légers.

Tableau 1: performances des catalyseurs C1, C2 et C3 pour les rendements maxima en isomérisation global obtenus sur chacun des catalyseurs.

Catalyseur	C1	C2	C3
Rendement _{max} <i>iso</i> -C ₁₆ (%)	67	77	77
Rendement <i>iso</i> -C ₁₆ monobranchés (%)	24	58	38
Rendement <i>iso</i> -C ₁₆ multibranchés (%)	43	19	39
Rendement en craquage (%)	17	14	11

REVENDECATIONS

1. Procédé de conversion d'une charge paraffinique constituée par des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 9 et 25, ladite charge paraffinique étant produite à partir
5 de ressources renouvelables, à l'exclusion des charges paraffiniques obtenues par un procédé mettant en jeu une étape de valorisation par la voie Fischer-Tropsch, ledit procédé mettant en œuvre un catalyseur comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine, ledit procédé
10 opérant à une température comprise entre 150 et 500°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 15 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 2000 Nm³/m³ de charge.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite charge paraffinique est constituée par des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 10 et 22.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ladite charge paraffinique est produite à partir de ressources renouvelables choisies parmi les huiles végétales, les huiles d'algues ou algales,
20 les huiles de poissons et les graisses d'origine végétale ou animale, ou des mélanges de telles charges.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ledit procédé selon l'invention est un procédé d'hydroisomérisation.
25
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel les éléments du groupe VIII sont choisis parmi le cobalt, le nickel, le platine et le palladium, pris seul ou en mélange.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel la teneur en métal noble dudit catalyseur est comprise
30 entre 0,01 et 5% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel les éléments du groupe VIB sont choisis parmi le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange.
- 35 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 et 7 dans lequel la teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 5 et 40% en poids d'oxyde par rapport à la masse totale dudit catalyseur, et la teneur en métal non noble du groupe VIII est comprise entre 0,5 et 10% en poids d'oxyde par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la silice alumine utilisée dans le support dudit catalyseur contient une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice, et présente les caractéristiques texturales suivantes :
- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
 - une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m²/g,
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel ledit catalyseur contient un liant, ledit liant étant choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore et la zircone, pris seuls ou en mélange.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel ledit catalyseur comprend de 5 à 98% en poids de liant par rapport à la masse totale dudit catalyseur.
12. Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11 dans lequel ledit catalyseur comprend une teneur totale en zéolithe Nu-10 et en silice alumine comprise entre 1,5% et 94,5% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur, la teneur en poids de la zéolithe Nu-10 étant inférieure à la teneur en poids de la silice alumine.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel ledit catalyseur ne contient pas de liant.
14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel ledit catalyseur comprend une teneur totale en zéolithe Nu-10 et en silice alumine d'au moins 50% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel ledit procédé est effectué à une température comprise entre 150°C et 450°C, à une pression comprise entre 0,2 et 15 MPa, à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,2 et 7 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène

mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 100 et 1500 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge.

1/3

Figure 1

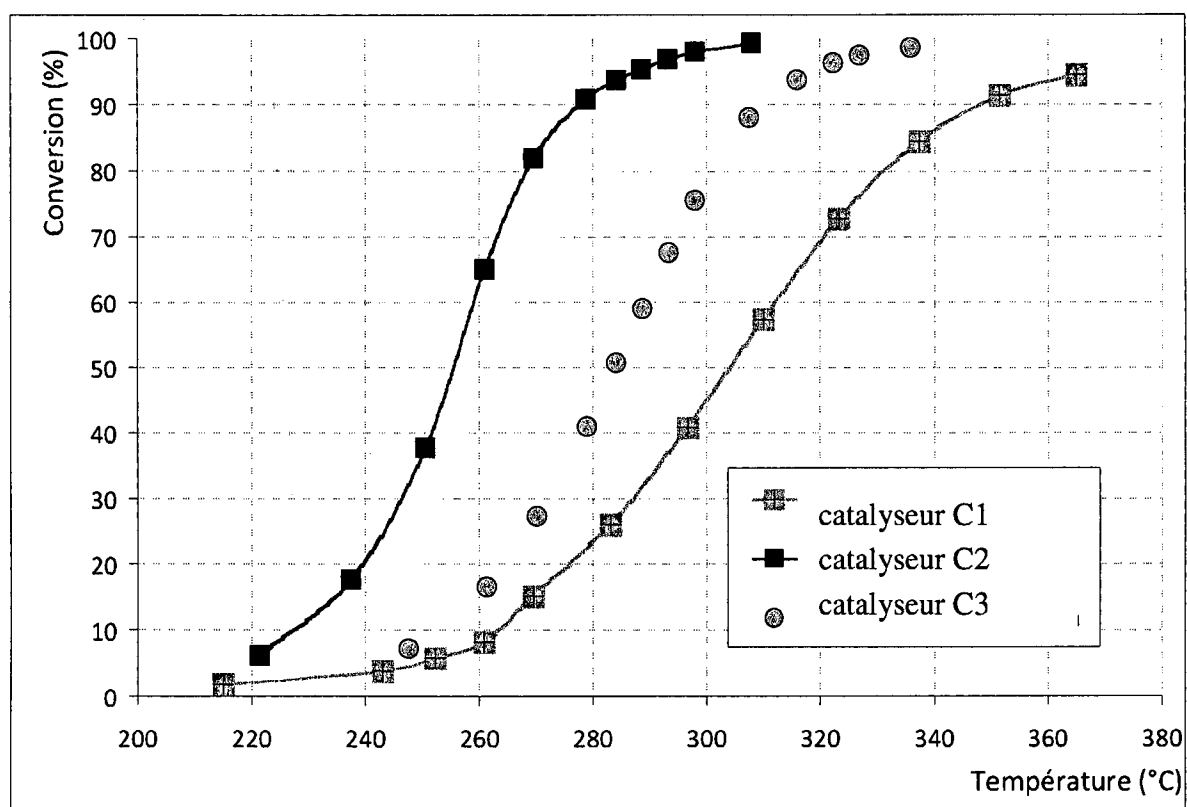


Figure 1: évolution de la conversion en n-hexadécane en fonction de la température pour les catalyseurs C1, C2 et C3.

Figure 2

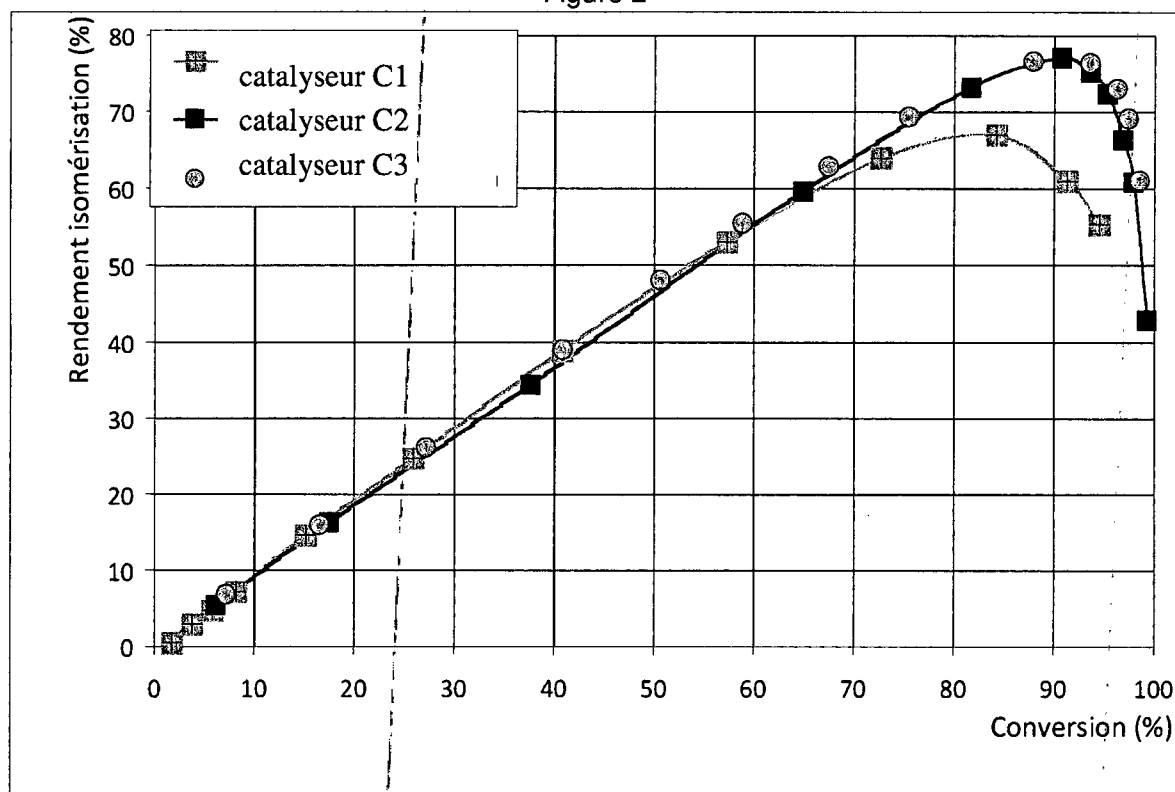


Figure 2: évolution du rendement global en isomérisation en fonction de la conversion en n-hexadécane pour les catalyseurs C1, C2 et C3.

Figure 3

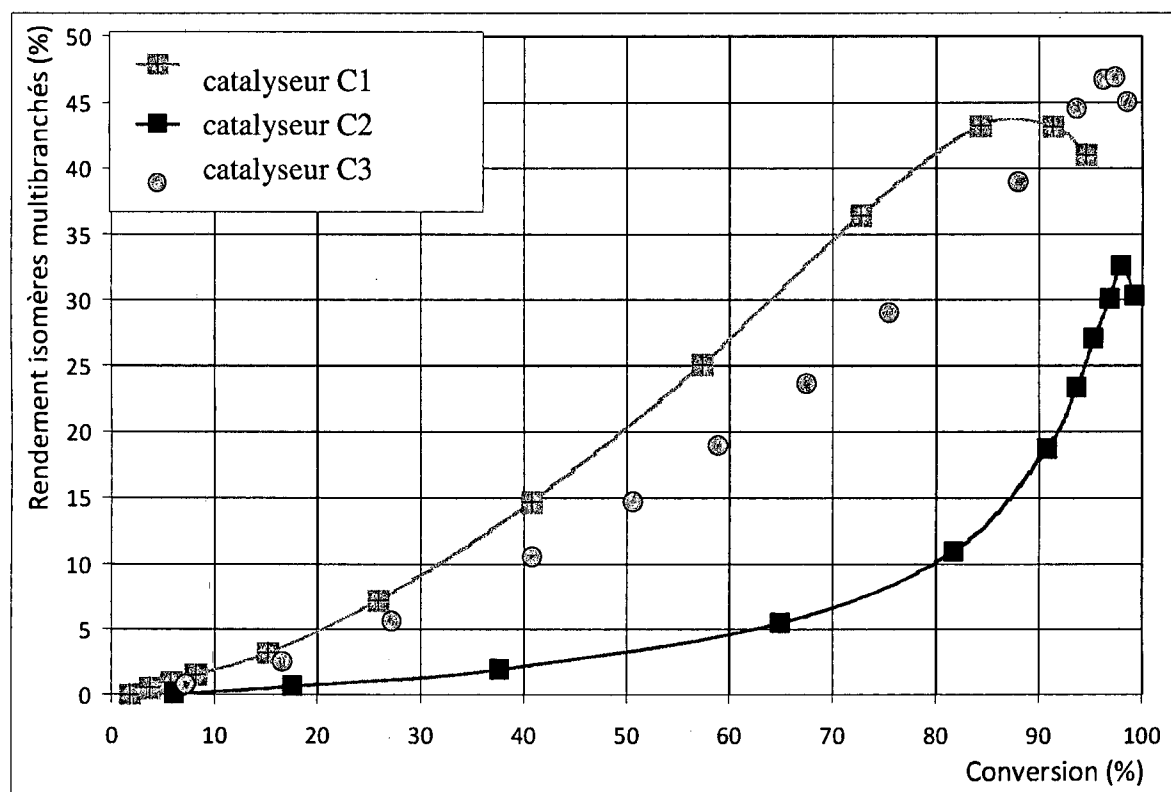


Figure 3: évolution du rendement en isomères multibranchés en fonction de la conversion en n-hexadécane pour les catalyseurs C1, C2 et C3.

22

INPI

INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

Certificado de utilidad

COPIA OFICIAL

El Director General del Instituto Nacional de la Propiedad Industrial certifica que el documento adjunto es fiel copia de una solicitud de título de propiedad industrial radicada en el Instituto Nacional de la Propiedad Industrial.

Dado en Courbevoie, el 5 de Marzo de 2014.

Por el Director General del Instituto Nacional de la Propiedad Industrial, el Director de Patentes.

Firma ilegible de Philippe CADRE.

Traducción realizada por Jean Jacques Turpin
COLO 17934 801 009 3- Id. 268563

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la conversión de un feed parafínico constituido por hidrocarburos que contienen en el intervalo de 9 a 25 átomos de carbono, dicho feed parafínico que se produce a partir de recursos renovables, con exclusión de los feeds parafínicos obtenidos por un procedimiento que emplea una etapa para el mejoramiento por medio de la vía de Fischer-Tropsch, dicho procedimiento que emplea un catalizador que comprende al menos un metal hidro-deshidrogenante seleccionado entre el grupo formado por los metales del grupo VIB y del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos, usado por aparte o como una mezcla, y un soporte que comprende al menos un zeolito Nu-10 y al menos una sílice-alúmina, dicho proceso que opera a una temperatura en el intervalo de 150°C a 500°C, a una presión en el intervalo de 0,1 MPa a 15 MPa, a una velocidad espacial por hora en el intervalo de 0,1 a 10 h⁻¹ y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclado con el feed tal que la relación de hidrógeno/feed está en el intervalo de 70 a 2000 Nm³/m³ de feed.
2. El proceso como se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho feed parafínico está constituido por hidrocarburos que contienen en el intervalo de 10 a 22 átomos de carbono.
3. El proceso como se reivindica en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2, en el que dicho feed parafínico se produce a partir de recursos renovables seleccionados de aceites vegetales, aceites de algas o algaceos, aceites y grasas de origen animal o vegetal, de pescado o mezclas de tales feeds.
4. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho proceso de acuerdo con la invención es un proceso de hidroisomerización.
5. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los elementos del grupo VIII se seleccionan del cobalto, níquel, platino y paladio, usados por separado o como una mezcla.

6. El proceso como se reivindica en la reivindicación 5, en el que la cantidad de metal noble de dicho catalizador está en el intervalo de 0,01% a 5% en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador.
7. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los elementos del grupo VIB se seleccionan del tungsteno y molibdeno, usados por aparte o como una mezcla.
8. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 y 7, en el que la cantidad de metal del grupo VIB es en el intervalo de 5% a 40% en peso de óxido con respecto a la masa total de dicho catalizador, y la cantidad de metal no noble del grupo VIII está en el intervalo de 0,5% a 10% en peso de óxido con respecto a la masa total de dicho catalizador.
9. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la sílice-alúmina utilizado en el soporte para dicho catalizador contiene una cantidad de más de 5% en peso y menor o igual a 95% en peso de sílice y tiene las siguientes características de textura:
 - un diámetro medio de poro, medido por porosimetría de mercurio, en el intervalo de 20 a 140 Å;
 - un volumen total de poros, medido por porosimetría de mercurio, en el intervalo de 0,1 ml/g hasta 0,5 ml/g;
 - un volumen total de poros, medido por porosimetría de nitrógeno, en el intervalo de 0,1 ml/g hasta 0,5 ml/g;
 - un área de superficie específica BET en el intervalo de 100 a 550 m²/g;
 - un volumen de poro, medido por porosimetría de mercurio, incluido en poros con un diámetro de más de 140 Å y de menos de 0,1 ml/g;
 - un volumen de poro, medido por porosimetría de mercurio, incluido en poros con un diámetro de más de 500 Å y de menos de 0,1 ml/g;

- 24
- un patrón de difracción de rayos X que contiene al menos los principales picos característicos de al menos una de las alúminas de transición incluidas en el grupo compuesto por alfa, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta y delta alúminas.

10. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho catalizador contiene un aglutinante, dicho aglutinante está seleccionado del grupo formado por alúmina, sílice, arcillas, óxido de titanio, óxido de boro y circonio, usado por aparte o como una mezcla.
11. El proceso como se reivindica en la reivindicación 10, en el que dicho catalizador comprende 5% a 98% en peso de aglutinante con respecto a la masa total de dicho catalizador.
12. El proceso como se reivindica en la reivindicación 10 o en la reivindicación 11, en el que dicho catalizador comprende una cantidad total de zeolito Nu-10 y sílice-alúmina en el intervalo de 1,5% a 94,5% en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador, la cantidad en peso del zeolito Nu-10 es menor que el contenido en peso del sílice-alúmina.
13. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho catalizador no contiene aglutinante.
14. El proceso como se reivindica en la reivindicación 13, en el que dicho catalizador comprende una cantidad total de zeolito Nu-10 y sílice-alúmina de al menos 50% en peso con respecto a la masa total de dicho catalizador.
15. El proceso como se reivindica en una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que dicho proceso se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 150°C a 450°C, a una presión en el intervalo de 0,2 a 15 MPa, a una velocidad espacial por hora en el intervalo de 0,2 a 7 h^{-1} y en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclado con el feed tal que la relación de hidrógeno/feed está en el intervalo de 100 a 1500 m^3 normal de hidrógeno por m^3 de feed.