

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 066 193

②1 N° d'enregistrement national : **17 54140**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 C 1/20** (2017.01), C 07 C 9/15, 11/00, B 01 J 23/
70, 21/18

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 **Date de dépôt** : 11.05.17.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 16.11.18 Bulletin 18/46.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦1 **Demandeur(s)** : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public — FR et ECOLE CENTRALE DE LILLE Etablissement public — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : MAPEMBE KIMENE ANOUCHKA, PAUL SEBASTIEN et WOJCIESZAK ROBERT.

⑦3 **Titulaire(s)** : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public, ECOLE CENTRALE DE LILLE Etablissement public.

⑦4 **Mandataire(s)** : IPSILON Société par actions simplifiée.

⑤4 **PRODUCTION D'HYDROCARBURES LINEAIRES PAR DECARBOXYLATION D'ACIDES GRAS CARBOXYLIQUES EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR BIMETALLIQUE SUPPORTE.**

⑤7 La présente invention est relative à l'utilisation de catalyseurs bimétalliques supportés à base de nickel comme catalyseurs de la réaction de décarboxylation d'acides gras linéaires saturés ou insaturés, notamment de l'acide palmique, ainsi qu'à un procédé de production d'hydrocarbures linéaires saturés ou insaturés, notamment du n-pentadécane, en phase liquide, en présence de tels catalyseurs.

FR 3 066 193 - A1



La présente invention est relative à l'utilisation de catalyseurs bimétalliques supportés à base de nickel comme catalyseurs de la réaction de décarboxylation d'acides gras saturés ou insaturés, notamment de l'acide palmitique, ainsi qu'à un procédé de production d'hydrocarbures linéaires saturés ou insaturés, notamment de pentadécane, en présence de tels catalyseurs.

Les alcanes-sulfonates de sodium sont des tensio-actifs anioniques biodégradables très utilisés dans les domaines de la détergence (produit vaisselle, nettoyants divers, etc.) et de la cosmétique (shampoings, nettoyants pour les mains, etc...) pouvant être obtenus à partir d'alcane linéaires aujourd'hui tous issus du pétrole. Cependant, pour faire face aux préoccupations majeures que constituent l'épuisement des ressources fossiles et l'impact de leur utilisation massive sur l'environnement, les industriels de la chimie sont à la recherche permanente de procédés alternatifs utilisant des matières premières renouvelables telle que la biomasse.

Ainsi, les alcanes linéaires nécessaires à l'obtention des alcanes-sulfonates de sodium peuvent également être issus de la décarboxylation ou de la décarbonylation d'acides gras, selon respectivement les réactions 1 et 2 ci-après :

Réaction 1 de décarboxylation :



Réaction 2 de décarbonylation :



C'est ainsi qu'il a déjà été proposé, par exemple dans la demande de brevet US2006/0161032, un procédé de préparation d'hydrocarbures à partir de matières premières renouvelables telles que les huiles végétales ou les huiles et graisses animales selon lequel on transforme la matière première comprenant des acides gras, des dérivés d'acides gras tels que des esters d'acides gras, ainsi que des triglycérides d'acides gras ou des sels métalliques d'acides gras en hydrocarbures, par mise en contact de ladite matière première avec un catalyseur hétérogène comprenant au moins un métal du Groupe VIII du Tableau Périodique. Le ou les hydrocarbures issus de la réaction sont formés par désoxygénation catalytique en phase liquide (décarboxylation ou décarbonylation). Les catalyseurs préconisés sont de préférence des catalyseurs supportés à base de platine, de palladium, de nickel, d'iridium, de ruthénium ou de rhodium. Concernant en particulier la

réaction de décarboxylation catalytique de l'acide stéarique, les catalyseurs à base de palladium sur charbon (Pd/C) ou de platine sur charbon (Pt/C) conduisent aux meilleurs résultats en termes de conversion (respectivement 100 % pour Pd/C à 5% en masse et 43 % pour Pt/C à 5 % en masse) et de sélectivité pour le produit désiré, à savoir le n-heptadécane (respectivement 5 97 mol. % pour Pd/C et 95 mol. % pour Pt/C). Comparativement, les résultats obtenus en utilisant dans les mêmes conditions un catalyseur à base de nickel supporté, tel que Ni/SiO₂ à 6 % en masse ou Ni/Al₂O₃ à 17 % en masse sont très largement inférieur (conversion de 10 % et sélectivité de 16 10 mol. % avec Ni/SiO₂ et conversion de 8 % et sélectivité de 14 mol. % avec Ni/Al₂O₃). Le palladium et le platine sont cependant des métaux nobles et rares dont le prix extrêmement élevé affecte le coût de revient global du procédé.

Plus récemment, des essais de désoxygénation catalytique de l'acide stéarique en phase liquide utilisant du nickel sur charbon (Ni/C) à 20 % en 15 masse ont été réalisés, comparativement à l'utilisation de Pd/C à 5 % en masse dans les mêmes conditions opératoires, c'est-à-dire lorsque la réaction est conduite sous un flux d'azote contenant 10 % de H₂. Les résultats obtenus montrent cependant que le taux de conversion de l'acide stéarique obtenu 20 avec Ni/C (64 %) est beaucoup plus faible qu'avec Pd/C (>99 %) et que la sélectivité pour le n-heptadécane est également beaucoup plus faible (respectivement 97 mol. % avec Pd/C contre seulement 51 mol. % avec Ni/C), [Santillan-Jimenez E. *et al.*, Fuel, 2013, **103**, 1010-1017].

Il existe donc un besoin pour un procédé de préparation 25 d'hydrocarbures linéaires à partir de matières premières renouvelables qui soit à la fois plus économique et aussi performant, voire plus performant que les procédés de l'art antérieur mettant en œuvre des catalyseurs à base de métaux nobles tels que le palladium ou le platine. C'est lors de recherches à ce sujet que les présents inventeurs ont établi que des catalyseurs 30 bimétalliques à base de nickel supportés sur charbon actif pouvaient être utilisées pour efficacement catalyser la réaction de décarboxylation d'acides gras en phase liquide avec un très bon rendement.

La présente invention a donc pour premier objet l'utilisation d'au moins un catalyseur bimétallique supporté de formule (I) suivante : Ni-Me/C_A dans 35 laquelle Me est un métal choisi parmi Cu, Ag et Fe et C_A est du charbon actif, pour catalyser la réaction de décarboxylation en phase liquide d'au moins un acide gras linéaire en au moins un hydrocarbure linéaire correspondant.

L'utilisation d'un catalyseur de formule (I) est beaucoup plus économique que celle d'un catalyseur à base d'un métal noble tel que le Pd ou le Pt. De plus, et ainsi que cela est démontré dans les exemples de la présente demande, le catalyseur de formule (I) permet d'accéder à des hydrocarbures linéaires biosourcés par décarboxylation catalytique d'au moins un acide gras linéaire issu d'une matière première renouvelable, telle qu'une huile végétale, avec un rendement similaire, voire supérieur, aux rendements obtenus en mettant en œuvre des catalyseurs à base de métaux nobles tels que le Pd ou le Pt. En outre, les conditions de mise en œuvre de ces catalyseurs pour catalyser ladite réaction présentent également l'avantage de ne nécessiter qu'une faible quantité d'hydrogène en comparaison avec les procédés de l'art antérieur comme par exemple l'hydrocraquage ou l'hydrodéoxygénation, ce qui réduit encore significativement les coûts de fonctionnement.

Au sens de la présente invention, on appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir les fluides amenés à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation à haute température, présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.

Au sens de la présente invention, on entend par acide gras linéaire, les acides carboxyliques à chaîne aliphatique linéaire, saturée ou insaturée.

De la même manière, un hydrocarbure linéaire est un composé organique constitué exclusivement d'atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H) et dont la chaîne hydrocarbonée linéaire peut être saturée ou insaturée.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la réaction de décarboxylation est réalisée sur au moins un acide gras linéaire de formule (II) suivante : $R-COOH$ dans laquelle R est une chaîne carbonée linéaire saturée ou insaturée ayant de 8 à 22 atomes de carbone, et conduit à l'obtention d'un hydrocarbure linéaire correspondant de formule (III) suivante : $R-H$, dans laquelle R a la même signification que dans l'acide gras de formule (II) ci-dessus.

Au sens de la présente invention, une chaîne carbonée saturée est une chaîne alkyle, c'est-à-dire une chaîne carbonée dans laquelle tous les atomes de carbone sont liés les uns aux autres par une simple liaison C-C.

Toujours au sens de la présente invention, une chaîne carbonée insaturée est une chaîne alcényle, c'est-à-dire une chaîne carbonée dans laquelle au moins 2 des atomes de carbone la constituant sont reliés entre eux par une double liaison C=C.

5 Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, la réaction de décarboxylation est réalisée sur l'acide palmitique ($R = C_{15}H_{31}$, soit $C_{15}H_{31}-COOH$) et conduit à l'obtention de n-pentadécane ($R = C_{15}H_{31}$, soit $C_{15}H_{32}$).

10 Dans les catalyseurs de formule (I), la teneur en Ni varie de préférence de 2,5 à 30 % en masse environ, et encore plus préférentiellement de 5 à 20 % en masse environ, par rapport à la masse totale du catalyseur de formule (I). Une teneur en Ni tout particulièrement préférée est de 10 % en masse par rapport à la masse totale du catalyseur de formule (I).

15 Dans les catalyseurs de formule (I), la teneur en métal Me varie de préférence de 2,5 à 30 % en masse environ, et encore plus préférentiellement de 5 à 20 % en masse environ, par rapport à la masse totale du catalyseur de formule (I). Une teneur en métal Me tout particulièrement préférée est de 10 % en masse par rapport à la masse totale du catalyseur de formule (I).

20 Selon l'invention, le rapport massique Ni/Me des catalyseurs de formule (I) varie généralement de 0,3 à 3 environ, et de préférence de 0,3 à 1,5 environ. Selon une forme de réalisation tout particulièrement préférée de l'invention, ledit rapport massique est égal à 1.

25 Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le catalyseur de formule (I) est choisi parmi ceux dans lesquels le métal Me est le cuivre ou l'argent, et encore plus préférentiellement le cuivre. Dans ce dernier cas, on préfère tout particulièrement le catalyseur de formule (I) dans lequel la teneur en Ni est de 10 % en masse et la teneur en Cu est de 10 % en masse également, par rapport à la masse totale de catalyseur. Un tel catalyseur est dénoté 10%Ni10%Cu/C.

30 En particulier, dans le cas de l'acide palmitique, l'utilisation du catalyseur 10%Ni10%Cu/C permet d'accéder au n-pentadécane avec taux de conversion de l'acide palmitique de 76 %, une sélectivité en n-pentadécane de 81 mol. %, un rendement de 62 % et un bilan carbone de 86 %, ce qui atteste de la faible formation de sous-produits non détectés par l'analyse.
35 Comme démontré dans les exemples qui suivent, les performances de ce catalyseur sont très nettement supérieures à celles de catalyseurs

monométalliques tels que 10%Ni/C et 10%Cu/C utilisés dans les mêmes conditions et avec lesquels le taux de conversion de l'acide palmitique est respectivement de 57 % et 20 %, la sélectivité en n-pentadécane est respectivement de 19 mol % et 41 mol %, et le rendement est respectivement de 11 % et de 8 %. Par ailleurs, et ainsi que cela est démontré dans les exemples, les performances du catalyseur 10%Ni10%Cu/C sont au moins égales, voire supérieures à celle des catalyseurs monométalliques supportés à base de métaux nobles tels que le Pd/C.

Le charbon actif servant de support dans le catalyseur de formule (I) est par exemple un charbon actif commercial tel que le produit vendu sous les dénominations commerciales Darco® KB-G, Darco® KB et Darco® KB-B par la société Sigma Aldrich.

Les catalyseurs de formule (I) peuvent être facilement préparés par une méthode d'imprégnation-précipitation à partir de précurseurs métalliques sur le charbon activé, en quantités correspondant aux pourcentages massiques en métaux désirés dans ledit catalyseur. Les précurseurs métalliques peuvent notamment être choisis parmi $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$, et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, lesdits précurseurs étant préalablement dissous dans l'eau distillée. Après imprégnation des précurseurs en solution dans la porosité du support, de préférence sous agitation, les précurseurs sont réduits chimiquement par ajout d'une solution d'un agent réducteur basique tel qu'une solution aqueuse d'hydrazine jusqu'à obtention d'un pH basique apte à provoquer la précipitation des précurseurs métalliques et la formation de Ni métallique et du métal Me. Le pH de précipitation des précurseurs est généralement compris entre 8 et 10,5.

La réaction de précipitation des précurseurs métalliques à pH basique est de préférence réalisée à une température variant de 50 à 80°C environ, sous agitation, et pendant une durée de 30 minutes à 1 heure environ.

Après la synthèse, les catalyseurs de formule (I) sont récupérés par filtration, séchés, lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis plusieurs fois avec un solvant organique tel que l'acétone. Enfin, les catalyseurs sont séchés sous gaz inerte et à une température d'environ 100°C.

En raison de leur faible résistance à la réoxydation au simple contact de l'air, les catalyseurs de formule (I) doivent être conservés à l'abri de l'air et réactivés, c'est-à-dire réduits à nouveau, juste avant leur utilisation. La réactivation du catalyseur peut par exemple être réalisée dans le réacteur qui sera utilisé pour la réaction de décarboxylation catalytique et ce juste avant

ladite réaction, par balayage du catalyseur par un flux gazeux réducteur, par exemple un flux d'hydrogène à une température d'environ 350°C, pendant plusieurs heures, typiquement environ 3 heures. Une fois la réactivation des catalyseurs achevée, le réacteur est ensuite refroidi jusqu'à une température d'environ 30°C puis purgé sous azote pour éliminer l'hydrogène contenu dans le réacteur. Une fois le protocole de réactivation terminé, le catalyseur de formule (I) est prêt à être utilisé, le réacteur peut être transféré dans une atmosphère inerte, par exemple dans une boîte à gants, pour y être chargé en réactifs (acide gras linéaire) et solvants sans aucun contact avec l'oxygène de l'air.

Le deuxième objet de l'invention est un procédé de production d'un hydrocarbure linéaire, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de décarboxylation catalytique d'au moins un acide gras linéaire, ladite étape de décarboxylation catalytique étant réalisée :

- en phase liquide,
- sous atmosphère réductrice,
- à une température de 250 à 380 °C,
- sous une pression de 6 à 150 bar, et
- en présence d'au moins un catalyseur de formule (I) suivante : Ni-Me/C_A dans laquelle Me est un métal choisi parmi Cu, Ag et Fe, et C_A est du charbon actif.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la réaction de décarboxylation catalytique est réalisée sur au moins un acide gras de formule (II) suivante : R-COOH dans laquelle R est une chaîne carbonée linéaire saturée ou insaturée ayant de 8 à 22 atomes de carbone et conduit à l'obtention d'un hydrocarbure correspondant de formule (III) suivante : R-H, dans laquelle R a la même signification que dans l'acide gras de formule (II) ci-dessus.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, la réaction de décarboxylation catalytique est réalisée sur l'acide palmitique C₁₅H₃₁, soit C₁₅H₃₁-COOH) et conduit à l'obtention de n-pentadécane (R = C₁₅H₃₁, soit C₁₅H₃₂).

Les caractéristiques et préférences énoncées précédemment pour le premier objet de l'invention concernant le catalyseur de de formule (I) restent valables dans le cadre dudit procédé.

La phase liquide comprend de préférence au moins un solvant organique dans lequel le ou les acides gras de départ sont solubles, ledit solvant pouvant par exemple être choisi parmi les solvants de la classe des hydrocarbures tels que l'hexadécane, le pentadécane, le dodécane, l'heptadécane, etc...

Selon une forme de réalisation particulièrement avantageuse et préférée de l'invention, la réaction de décarboxylation catalytique est conduite dans l'hydrocarbure attendu, ce qui évite d'avoir à séparer l'hydrocarbure issu de la réaction de décarboxylation catalytique du solvant après la réaction. Par exemple, lorsque l'acide gras est l'acide palmitique, la phase liquide est avantageusement le n-pentadécane.

La concentration initiale en acide gras linéaire dans la phase liquide varie de préférence de 0,05 à 0,5 mol/L, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 0,15 mol/L.

L'atmosphère réductrice est une atmosphère constituée d'au moins un gaz vecteur tel que l'azote et d'au moins un gaz réducteur. Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, l'atmosphère réductrice est constituée d'un mélange d'azote et d'hydrogène, en particulier d'un mélange d'azote comprenant 10 % en volume d'hydrogène par rapport au volume total de l'atmosphère réductrice.

La réaction de décarboxylation catalytique est de préférence réalisée à une température de 250 à 350°C environ, et encore plus préférentiellement de 280°C à 340°C environ.

Selon une forme de réalisation préférée du procédé conforme à l'invention, la réaction de décarboxylation catalytique est conduite à une pression de 10 à 100 bar environ, et encore plus préférentiellement à une pression de 20 à 40 bar.

La quantité de catalyseur de formule (I) est de préférence de 12,8 à 100 mg, et encore plus préférentiellement de 52 à 75 mg pour 0,197 mmol d'acide gras.

Selon une forme de réalisation préférée dudit procédé, la réaction de décarboxylation catalytique est conduite sous agitation à vitesse constante, par exemple de 400 à 1000 tours/min environ, et encore plus préférentiellement de 400 à 800 tours/min environ.

La durée de la réaction de décarboxylation catalytique varie généralement de 3 à 72 heures environ, et encore plus préférentiellement de

3 à 12 heures environ. Une durée particulièrement préférée est de 6 heures environ.

De manière également préférée, la réaction de décarboxylation catalytique est réalisée dans un réacteur « *batch* » (autoclave) en acier
5 inoxydable.

Lorsque la réaction est terminée, la séparation des co-produits de la réaction peut être réalisée par toutes techniques appropriées connues de l'homme de l'art, par exemple par distillation.

La présente invention est illustrée par les exemples de réalisation
10 suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

EXEMPLES

Dans les exemples qui suivent, les matières premières suivantes ont été utilisées :

- acide palmitique pur à 99 % (Sigma Aldrich),
- 15 - hexadécane pur à 99 % (Sigma Aldrich),
- n-pentadécane pur à 99 % (Sigma Aldrich),
- hexane pur à 97 % pour chromatographie (Chromasolv®, Honeywell),
- Ni(NO₃)₂·6H₂O pur à 97% (Sigma Aldrich),
- Cu(NO₃)₂·3H₂O pur à plus de 99% (Sigma Aldrich),
- 20 - AgNO₃ pur à plus de 99% (Sigma Aldrich),
- Solution aqueuse d'hydrazine à 78-82 % (Sigma Aldrich),
- Charbon actif : Darco® KB-G (Sigma Aldrich),
- Catalyseur 5%Pd/C (Alpha Aesar),
- Catalyseur 5%Pd/C (Fluka),
- 25 - Catalyseur 5%Pt/C (Sigma Aldrich)

Toutes ces matières premières ont été utilisées telles que reçues des fabricants, sans purification supplémentaire.

Les catalyseurs non commerciaux ont été préparés sur un robot vendu sous la dénomination commerciale CatImpreg® par la société Chemspeed
30 Technologies.

La synthèse des hydrocarbures linéaires a été réalisée dans un réacteur en acier inoxydable fonctionnant en mode batch pouvant être utilisé à une température maximale de 400°C et à une pression maximale de 50 bar.

Après synthèse, les produits de la réaction et réactif non consommé ont été analysés sur un chromatographe en phase gazeuse GC-2010 PLUS de la société Shimadzu, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne ZB_5MS (30m x 0,25mm x 0,25µm) de la société Zebron. Trois injections ont été effectuées pour chaque échantillon afin de vérifier la reproductibilité qui a été jugée satisfaisante. L'étalonnage du chromatographe en phase gazeuse a été effectué avec des produits chimiques purement analytiques (n-pentadécane (PD) ≥ 99% (Sigma Aldrich), l'hexadécane (HD) ≥ 99% (Sigma Aldrich), et l'acide palmitique (PA) ≥ 99% (Sigma Aldrich). Une solution mère S1 contenant un mélange d'hexadécane, d'acide palmitique et de pentadécane a été préparée. La solution mère S1 a été diluée dans l'hexane à 75, 50, 25 et 10% en masse respectivement. 20µL des solutions ainsi obtenues ont ensuite été diluées dans 980µL d'hexane (CHROMASOLV®) et introduites dans un flacon de 2 mL. A ce mélange, 100µL d'étalon interne (toluène) ont été ajoutés. Les échantillons obtenus ont été placés dans le porte échantillon du chromatographe, ils ont été chauffés et maintenus à 40°C pour garder les solutions solubles. Ensuite les échantillons ont été injectés dans la colonne. Après analyse, des courbes d'étalonnage ont été tracées. Ces dernières ont été utilisées pour déterminer les concentrations de solutions inconnues. Les données obtenues ont été traités mathématiquement pour déterminer les propriétés catalytiques de chaque catalyseur comme détaillé ci-dessous dans le tableau 1 :

TABLEAU 1

Injection	Mode d'injection	Avec division (« <i>split</i> »), ratio : 100	
	Température	320°C	
	Gaz vecteur	H ₂	
	Pression	89,2 kPa	
	Débit Total	246,6 mL/min	
	Débit dans la colonne	2,41 mL/min	
Four à colonne	Température initiale, T ₀	50°C	
	Vitesse de la rampe-T ₁	10°C/min	jusqu'à 120°C
	Vitesse de la rampe-T ₂	50°C/min	jusqu'à 320°C
	Plateau à T ₂	4 min	
	Temps d'équilibre	0,5 min	

	Temps total du programme	14 min
	Température finale	320°C
Détecteur FID	Température	320°C
	Débit d'H ₂	40 mL/min
	Débit d'air	400 mL/min
	Gaz d'appoint	N ₂
	Débit du gaz d'appoint	30 mL/min

Les propriétés catalytiques de chaque catalyseur ont été déterminées par les équations (1) et (2) suivantes :

$$\text{Conversion de l'Acide Gras (AG)} = \frac{n_{AG^0} - n_{AG}}{n_{AG^0}} * 100 \quad (1)$$

$$5 \quad \text{Sélectivité en hydrocarbure (HY)} = \frac{n_{HY}}{(n_{AG^0} - n_{AG})} * 100 \quad (2)$$

Le rendement de la réaction est donné par la relation (3) et le bilan carbone par la relation (4)

$$\text{Rendement de la réaction} = \frac{n_{HY}}{n_{AG^0}} * 100 \quad (3)$$

$$\text{Bilan carbone} = \frac{n_{HY} + n_{AG}}{n_{AG^0}} * 100 \quad (4)$$

10 dans lesquelles :

n_{AG^0} : nombre de mole d'acide gras (par exemple l'acide palmitique) initialement introduit dans le réacteur

n_{AG} : nombre de moles d'acide gras (par exemple l'acide palmitique) restant (non converti) dans le réacteur à la fin de la réaction

15 n_{HY} : nombre de moles d'hydrocarbure (par exemple le n-pentadécane) dans le réacteur à la fin de la réaction

EXEMPLE 1

Préparation de catalyseurs 10%Ni10%Cu/C

20 Dans cet exemple on a préparé plusieurs échantillons d'un catalyseur de formule (I) conforme à la présente invention comprenant 10 % en masse de Ni et 10% en masse de Cu par rapport à la masse totale dudit catalyseur : 10%Ni10%Cu/C.

25 21 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O et 8 g de Cu(NO₃)₂·3H₂O ont été dissous chacun dans 20 mL d'eau distillée. Ensuite, 10 mL d'eau distillée ont été distribués dans des réacteurs en verre de 20 mL contenant chacun 1 g de charbon actif

Darco® KB-G. Après cela, 1,17 mL de la solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 1,19 mL de la solution aqueuse de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été introduits dans les réacteurs du robot CatImpreg®. Les réacteurs ont ensuite été fermés et agités à 400 tours/min pendant 10 min pour bien imprégner la porosité du support et homogénéiser la distribution des solutions de précurseurs métalliques. Ensuite, les catalyseurs ont été réduits chimiquement par ajout d'une solution aqueuse d'hydrazine (78-82%, Sigma Aldrich) jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 9 et 10. Le mélange réactionnel a été maintenu pendant 55 min sous agitation constante à 400 tours/min. Une fois la synthèse terminée, les catalyseurs ont été filtrés, séchés et lavés 3 fois avec de l'eau distillée, puis trois fois avec de l'acétone. Enfin, les catalyseurs ont été séchés sous gaz inerte à 101°C. Les catalyseurs 10%Ni10%Cu/C ainsi préparés ont été stockés à l'abri de l'air jusqu'à leur utilisation.

EXEMPLE 2

15 Préparation de catalyseurs 7,5%Ni2,5%Ag/C

Dans cet exemple on a préparé plusieurs échantillons d'un catalyseur de formule (I) conforme à la présente invention comprenant 7,5 % en masse de Ni et 2,5% en masse d'Ag par rapport à la masse totale dudit catalyseur : 7,5%Ni2,5%Ag/C.

20 Les catalyseurs ont été préparés selon le même protocole et dans les mêmes conditions que celles exposées ci-dessus pour l'exemple 1, mais en utilisant 0,50 mL de la solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2,00 mL d'une solution aqueuse de AgNO_3 préalablement préparée en dissolvant 5 g de AgNO_3 dans 20 mL d'eau distillée. L'ajout de la solution aqueuse d'hydrazine a été effectué jusqu'à obtention d'un pH compris entre 9 et 10.

EXEMPLE 3

Préparation de catalyseurs monométalliques comparatifs non conformes à l'invention 10%Ni/C et 10%Cu/C

Dans cet exemple on a préparé, à titre comparatif, plusieurs échantillons de catalyseurs monométalliques non conformes à la présente invention comprenant soit uniquement 10 % en masse de Ni (10%Ni/C), soit uniquement 10% de Cu (10%Cu/C).

35 Les catalyseurs ont été préparés selon le même protocole et dans les mêmes conditions que celles exposées ci-dessus pour l'exemple 1, mais en utilisant uniquement 0,52 mL de la solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour préparer le catalyseur 10%Ni/C et uniquement 1,06 mL de la solution

aqueuse de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pour préparer le catalyseur 10%Ni/C. L'ajout de la solution aqueuse d'hydrazine a été effectué jusqu'à obtention d'un pH compris entre 9 et 10 pour les deux catalyseurs.

EXEMPLE 4

5 Synthèse du n-pentadécane par décarboxylation catalytique de l'acide palmitique en présence du catalyseur 10%Ni10%Cu/C ou du catalyseur 7,5%Ni2,5%Ag/C

Dans cet exemple ont été testées les propriétés catalytiques du catalyseur 10%Ni10%Cu/C tel que préparé ci-dessus à l'exemple 1, ainsi que
10 celles du catalyseur 7,5%Ni2,5%Ag/C tel que préparé ci-dessus à l'exemple 2.

4.1. Réactivation des catalyseurs

Les catalyseurs 10%Ni10%Cu/C et 7,5%Ni2,5%Ag/C ont été pesés puis chargés dans les réacteurs qui ont ensuite été fermés hermétiquement puis balayés par un flux gazeux selon le protocole suivant : dans un premier
15 temps, les réacteurs ont été purgés sous gaz inerte (N_2 , 250 mL/min) à température ambiante pour éliminer tout l'oxygène présent dans les réacteurs. Ensuite, un flux d'hydrogène pur de 30 mL/min a été appliqué pendant 5 min avant d'augmenter progressivement la température depuis la température ambiante jusqu'à 350°C avec une rampe d'augmentation de la
20 température de 5°C/min. La température a ensuite été maintenue constante à 350°C pendant 3 h toujours sous flux d'hydrogène. Une fois la réactivation des catalyseurs achevée, les réacteurs ont été refroidis jusqu'à 30°C puis purgés sous N_2 pour éliminer tout l'hydrogène contenu dans les réacteurs. Enfin, une fois le protocole de réactivation terminé, les réacteurs ont été
25 hermétiquement fermés puis transférés vers une boîte à gants pour y être chargés en réactifs et solvant sans aucun contact avec l'oxygène de l'air.

4.2. Décarboxylation catalytique de l'acide palmitique en phase liquide

Dans la boîte à gants, l'ensemble des réacteurs a été ouvert sous atmosphère inerte et chaque réacteur a été chargé avec 1,97 mL d'une
30 solution à 0,1 mol/L d'acide palmitique dans l'hexadécane (soit 0,197 mmol d'acide palmitique). Une fois le chargement des réacteurs terminés, les réacteurs ont de nouveau été scellés hermétiquement. Puis, ces réacteurs ont été connectés sur un dispositif assurant le chauffage, l'agitation et l'alimentation en gaz pour effectuer la réaction.

35 La réaction de décarboxylation de l'acide palmitique a été effectuée à 320°C en réacteur batch sous une atmosphère constituée de 10% de H_2 dans

N₂. La pression initiale de travail a été fixée à 20 bar à température ambiante (celle-ci a atteint 40 bar à 320°C en système fermé). En outre, l'agitation a été maintenue constante à 600 tours/min. Enfin, la durée de réaction a été fixée à 6 heures. La réaction a été conduite en présence de 12,8 mg de catalyseur pour 0,197 mmol d'acide palmitique chargé initialement dans le réacteur, ainsi qu'en absence de catalyseur (test à blanc).

A titre comparatif, la réaction a également été conduite en présence de 12,8 mg des catalyseurs monométalliques non conformes à l'invention 10%Ni/C et 10%Cu/C tels que préparés ci-dessus à l'exemple 3.

Après la réaction, les réacteurs ont été chauffés à 80°C pour maintenir tous les produits de réaction en phase liquide. Ensuite, le liquide recueilli a été filtré à chaud pour éliminer les petites particules de catalyseurs encore contenues dans l'échantillon. Après cela, 20 µL du filtrat obtenu ont été transférés dans des flacons de 2 mL et dilués avec 980 µL d'hexane. 100 µL d'étalon interne (toluène) ont été ajoutés dans l'échantillon. Avant injection sur le chromatographe pour analyse, les échantillons ont été placés dans un porte échantillon maintenu à une température constante de 40°C.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2 ci-après :

TABLEAU 2

Catalyseurs	Conversion de l'AP, mol. %	Sélectivité (Rendement) en PD, mol. %	Bilan carbone, %
Test à blanc (sans catalyseur)	27	27(7)	81
10%Ni/C (*)	57	19(11)	54
10%Cu/C (*)	20	41(8)	88
10%Ni10%Cu/C	76	81(62)	86
7,5%Ni2,5%Ag/C	70	60(42)	74

(*) : Exemple comparatif ne faisant pas partie de l'invention

Ces résultats montrent que les catalyseurs bimétalliques de formule (I) conformes à l'invention permettent la décarboxylation catalytique en phase liquide de l'acide palmitique de façon beaucoup plus performante que les catalyseurs monométalliques comparatifs 10%Ni/C et 10%Cu/C. L'amélioration est particulièrement considérable en ce qui concerne le

catalyseur bimétallique 10%Ni10%Cu/C (76 % de conversion, 81 % de sélectivité en n-pentadécane, soit un rendement de 62 %).

EXEMPLE 5

5 Synthèse du n-pentadécane par décarboxylation catalytique de l'acide palmitique en présence du catalyseur 10%Ni10%Cu/C en différentes quantités

10 Dans cet exemple, on a étudié l'effet de la masse de catalyseur sur les performances catalytiques du catalyseur bimétallique 10%Ni10%Cu/C pour la décarboxylation catalytique de l'acide palmitique en phase liquide, selon exactement le même protocole que celui utilisé ci-dessus à l'exemple 4, mais en utilisant 12,8 mg, 26 mg, 52 mg ou 75 mg de catalyseur pour 0,197 mmol d'acide palmitique.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3 ci-après :

TABLEAU 3

Masse de Catalyseur (mg)	Conversion de l'AP, mol. (%)	Sélectivité (Rendement) en PD, mol. (%)	Bilan carbone, (%)
12,8	76	81(62)	86
26	100	84(84)	89
52	100	88(88)	94
75	100	89(89)	95

15 Ces résultats montrent que le taux de conversion de l'acide palmitique, la sélectivité en n-pentadécane et le bilan carbone augmentent tous avec la masse de catalyseur avant de plafonner. Ainsi, 52 mg de catalyseur suffisent à obtenir une conversion totale de l'acide palmitique et un rendement de 88% en n-pentadécane. Un excellent bilan carbone de 94% est également obtenu
20 attestant d'une faible formation de sous-produits non détectés par l'analyse.

EXEMPLE 6

Comparaison des performances du catalyseur 10%Ni10%Cu/C conforme à l'invention à celles de catalyseurs commerciaux à base de métaux nobles supportés sur charbon actif

5 Dans cet exemple, on a comparé les performances du catalyseur conforme à l'invention 10%Ni10%Cu/C sur la réaction de décarboxylation catalytique de l'acide palmitique en phase liquide à celles de catalyseurs commerciaux à base de métaux nobles supportés sur charbon actif, à savoir le catalyseur 5%Pd/C de Sigma Aldrich (dénomé 5%Pd/C al), le catalyseur
10 5%Pd/C de Fluka (dénomé 5%Pd/C fl) et le catalyseur 5%Pt/C. Les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles détaillées ci-dessus à l'exemple 4, en utilisant 12,8 mg, 26 mg, 52 mg ou 75 mg de chacun des catalyseurs pour 0,197 mmol d'acide palmitique.

Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 1 et 2 annexées sur
15 laquelle la figure 1a représente les résultats obtenus pour chacun des catalyseurs en utilisant 12,8 mg de catalyseurs, la figures 1b : 26 mg de chacun des catalyseurs, la figure 2a : 52 mg de chacun des catalyseurs et la figure 2b : 75 mg de chacun des catalyseurs. Sur chacune de ces figures, les barres foncées correspondent au taux de conversion de l'acide palmitique
20 (%), les barres blanches correspondent à la sélectivité en n-pentadécane (%), les barres hachurées correspondent au rendement en n-pentadécane (%) et la courbe avec les points correspond au bilan carbone (en %).

Les résultats présentés sur les figures 1 et 2 annexées montrent que dans tous les cas, le catalyseur bimétallique conforme à la présente invention
25 10%Ni10%Cu/C permet d'égaliser ou même de surpasser les meilleures performances obtenues dans les mêmes conditions opératoires que celles détaillées ci-dessus à l'exemple 4 avec un catalyseur contenant des métaux nobles.

L'ensemble des résultats présentés dans cette invention, dans diverses
30 conditions, met en évidence que les catalyseurs bimétalliques de formule (I) testés pour la décarboxylation catalytique en phase liquide de l'acide palmitique en n-pentadécane sont performants et sélectifs, et ce, dans des conditions transposables à l'échelle industrielle.

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'au moins un catalyseur bimétallique supporté de formule (I) suivante : Ni-Me/C_A dans laquelle Me est un métal choisi parmi Cu, Ag et Fe et C_A est du charbon actif, pour catalyser la réaction de
5 décarboxylation en phase liquide d'au moins un acide gras linéaire en au moins un hydrocarbure linéaire correspondant.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la réaction de décarboxylation est réalisée sur au moins un acide gras linéaire de
10 formule (II) suivante : R-COOH dans laquelle R est une chaîne carbonée linéaire saturée ou insaturée ayant de 8 à 22 atomes de carbone et conduit à l'obtention d'un hydrocarbure linéaire correspondant de formule (III) suivante : R-H, dans laquelle R a la même signification que dans l'acide gras de formule (II).
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la
15 réaction de décarboxylation est réalisée sur l'acide palmitique et conduit à l'obtention de n-pentadécane.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que dans les catalyseurs de formule (I), la teneur en Ni varie de 2,5 à 30 % en masse.
- 20 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que dans les catalyseurs de formule (I), la teneur en métal Me varie de 2,5 à 30 % en masse.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport massique Ni/Me des
25 catalyseurs de formule (I) varie de 0,3 à 3.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le catalyseur de formule (I) est le catalyseur de formule (I) est choisi parmi ceux dans lesquels le métal Me est le cuivre.
- 30 8. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que la teneur en Ni est de 10 % en masse et la teneur en Cu est de 10 % en masse également, par rapport à la masse totale de catalyseur.
9. Procédé de production d'un hydrocarbure linéaire, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de décarboxylation

catalytique d'au moins un acide gras linéaire, ladite étape de décarboxylation catalytique étant réalisée :

- en phase liquide,
- sous atmosphère réductrice,
- 5 - à une température de 250 à 380 °C,
- sous une pression de 6 à 150 bar, et
- en présence d'au moins un catalyseur de formule (I) suivante : Ni-Me/C_A dans laquelle Me est un métal choisi parmi Cu, Ag et Fe et C_A est du charbon actif.

10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la phase liquide comprend au moins un solvant organique choisi parmi les solvants de la classe des hydrocarbures.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que l'acide gras est l'acide palmitique, et la phase liquide est le n-pentadécane.

15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que l'atmosphère réductrice est constituée d'un mélange d'azote comprenant 10 % en volume d'hydrogène par rapport au volume total de l'atmosphère réductrice.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que la réaction de décarboxylation catalytique est réalisée à une température de 320°C.

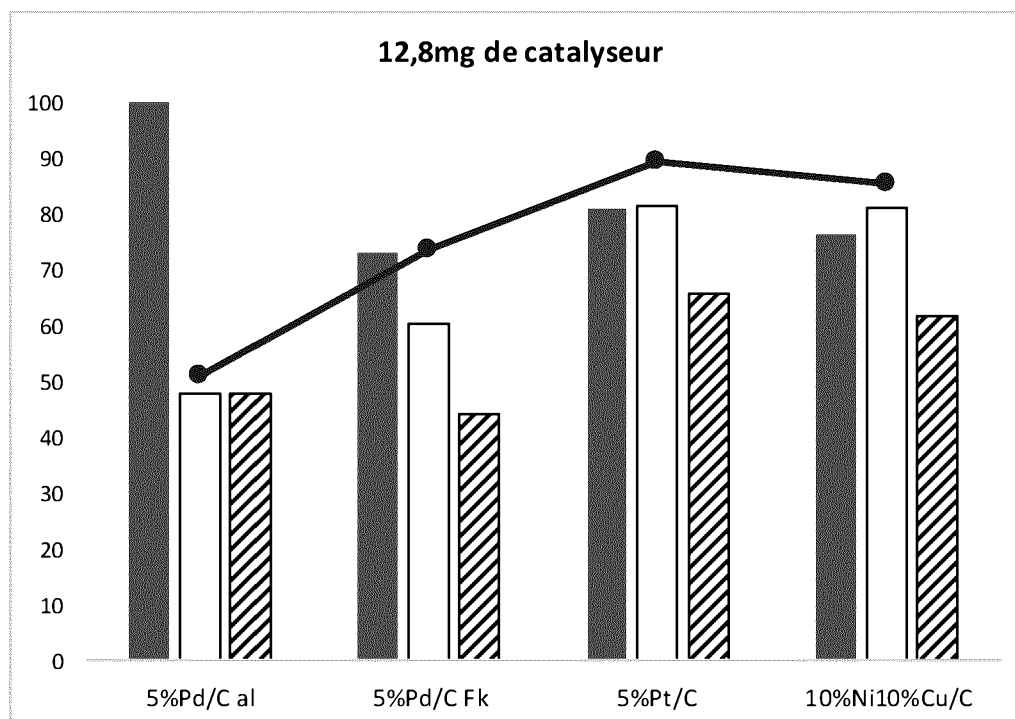
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que la réaction de décarboxylation catalytique est conduite à une pression de 40 bar.

25 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur de formule (I) est de 12,8 à 100 mg, pour 0,197 mmol d'acide gras.

30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, caractérisé en ce que la réaction de décarboxylation catalytique est conduite sous agitation à vitesse constante.

FIGURE 1

a



b

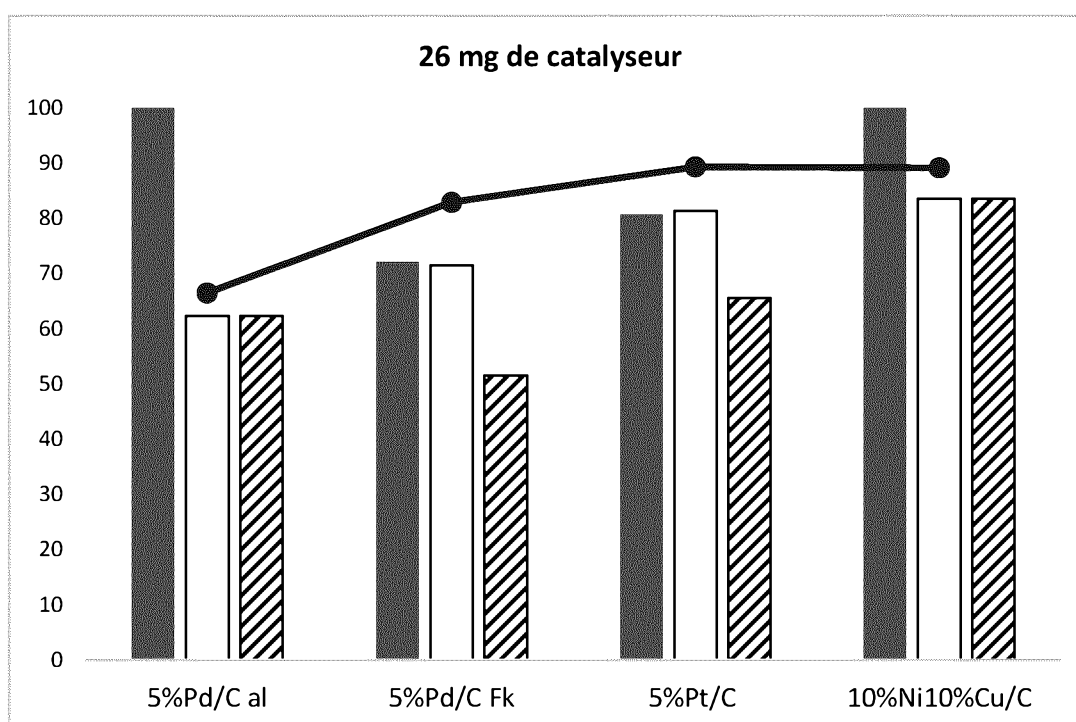
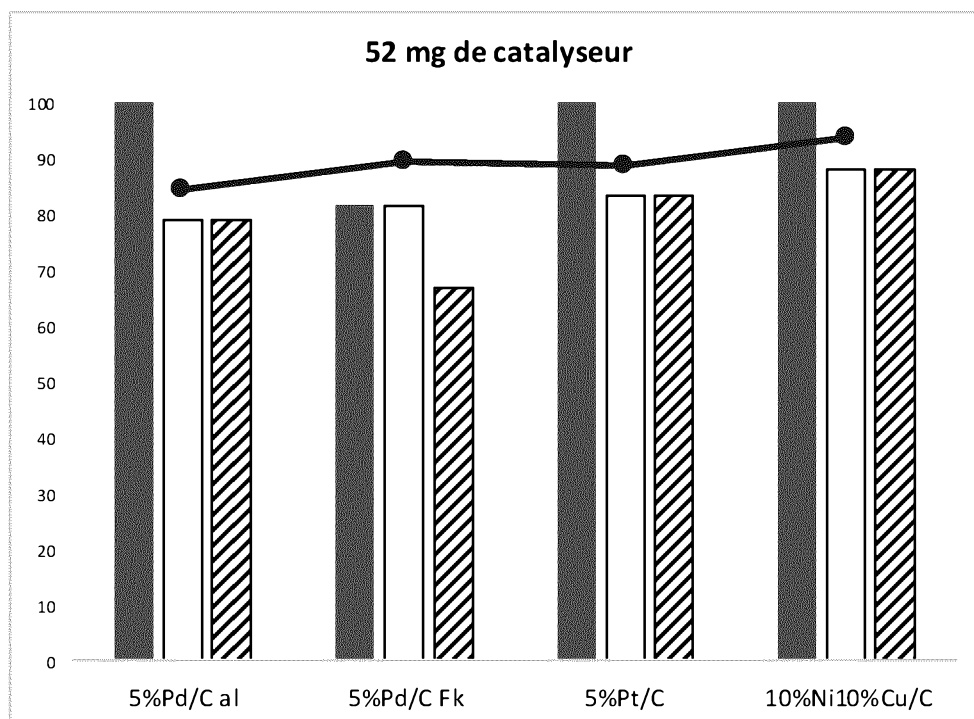
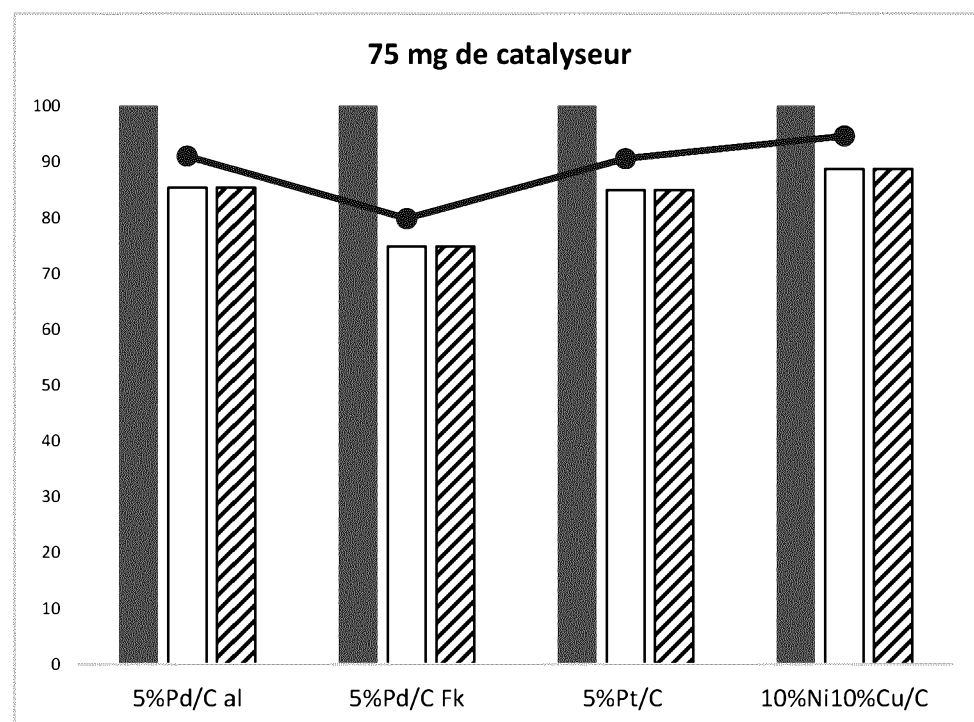


FIGURE 2

a



b





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 838660
FR 1754140

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE WPI Week 201533 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-26790B XP002772809, - & CN 104 403 683 A (UNIV ZHEJIANG) 11 mars 2015 (2015-03-11) * abrégé * * exemple 26 * * page 1, alinéa [0001] * * page 4, alinéa [0009] * * revendication 3 *	1-16	C07C1/20 B01J23/70 B01J21/18 C07C9/15 C07C11/00 ----- DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07C C10G
X	WO 2016/058953 A1 (TOTAL RES & TECHNOLOGY FELUY [BE]) 21 avril 2016 (2016-04-21) * page 25, alinéa 2 - page 26, alinéa 2 *	1-16	
X	EP 2 290 035 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RES FELUY [BE]) 2 mars 2011 (2011-03-02) * page 9, alinéa [0062]-[0063]; revendications 7, 10 *	1-16	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 août 2017		Watchorn, Peter	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

4

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1754140 FA 838660**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-08-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 104403683	A	11-03-2015	AUCUN	

WO 2016058953	A1	21-04-2016	EP 3207105 A1	23-08-2017
			KR 20170068454 A	19-06-2017
			SG 11201702657R A	27-04-2017
			WO 2016058953 A1	21-04-2016

EP 2290035	A1	02-03-2011	CA 2767208 A1	03-02-2011
			CN 102549112 A	04-07-2012
			EP 2290035 A1	02-03-2011
			EP 2459679 A1	06-06-2012
			EP 3059295 A1	24-08-2016
			KR 20120032540 A	05-04-2012
			US 2012157728 A1	21-06-2012
			US 2014155665 A1	05-06-2014
			US 2015141715 A1	21-05-2015
			WO 2011012439 A1	03-02-2011
