

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/148134 A1

(43) Date de la publication internationale
23 juillet 2020 (23.07.2020)

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 37/02 (2006.01) *B01J 23/755* (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01) *C10G 45/36* (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01) *C07C 7/167* (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) *C10G 45/48* (2006.01)

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2020/050332

(22) Date de dépôt international :

08 janvier 2020 (08.01.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1900332 15 janvier 2019 (15.01.2019) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(72) Inventeurs : **BOUALLEG, Malika** ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **QUOINEAUD, Anne-Agathe** ; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A CATALYST FOR THE HYDROGENATION OF AROMATICS, COMPRISING A STEP OF FORMING A NI-CU ALLOY IN POST-IMPREGNATION

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROGENATION DES AROMATIQUES COMPRENANT UNE ETAPE DE FORMATION D'UN ALLIAGE DE NI-CU EN POST-IMPREGNATION

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing a catalyst for the hydrogenation of aromatic or polyaromatic compounds comprising nickel, copper and a support comprising at least one refractory oxide, said method comprising the following steps: - contacting the catalyst precursor with a solution comprising a nickel precursor; - drying the catalyst precursor at a temperature of less than 250°C; - contacting the support with a solution containing at least one copper precursor and a nickel precursor; - step of drying the catalyst precursor at a temperature of less than 250°C; - reduction of the catalyst precursor by contacting said precursor with a reduction gas at a temperature of between 150 and 250°C.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques comprenant du nickel, du cuivre, et un support comprenant au moins un oxyde réfractaire, comprenant les étapes suivantes : - mise en contact du précurseur de catalyseur avec une solution comprenant un précurseur de nickel; - séchage du précurseur de catalyseur à une température inférieure à 250°C; - mise en contact du support avec une solution contenant au moins un précurseur de cuivre et un précurseur de nickel; - étape de séchage du précurseur de catalyseur à une température inférieure à 250°C; - réduction du précurseur de catalyseur par mise en contact dudit précurseur avec un gaz réducteur à une température comprise entre 150 et 250°C.



WO 2020/148134 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROGENATION DES
AROMATIQUES COMPRENANT UNE ETAPE DE FORMATION D'UN ALLIAGE DE NI-CU
EN POST-IMPREGNATION

Domaine technique

- 5 La présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur métallique supporté, comprenant du nickel et du cuivre, destiné particulièrement pour l'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge hydrocarbonée.

Etat de la technique

- 10 Les catalyseurs d'hydrogénation de composés aromatiques sont généralement à base de métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments tel que le nickel. Le métal se présente sous la forme de particules métalliques nanométriques déposées sur un support qui peut être un oxyde réfractaire. La teneur en métal du groupe VIII, la présence éventuelle d'un deuxième élément métallique, la taille des particules de métal et la répartition de la
15 phase active dans le support ainsi que la nature et distribution poreuse du support sont des paramètres qui peuvent avoir une importance sur les performances des catalyseurs.

La vitesse de la réaction d'hydrogénation est gouvernée par plusieurs critères, tels que la diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur (limitations diffusionnelles externes), la diffusion des réactifs dans la porosité du support vers les sites actifs (limitations
20 diffusionnelles internes) et les propriétés intrinsèques de la phase active telles que la taille des particules métalliques et la répartition de la phase active au sein du support.

La promotion de catalyseur à base de nickel a fréquemment été proposée afin d'améliorer les performances en hydrogénation d'hydrocarbures insaturés. Par exemple, la promotion de catalyseur à base de nickel a fréquemment été proposée afin d'améliorer les performances
25 en hydrogénation sélective. A titre d'illustration, le brevet US 5,208,405 divulgue un catalyseur à base de nickel et d'argent pour l'hydrogénation sélective de dioléfines en C4-C10. D'autre part, il est connu de promouvoir le nickel, présent majoritairement, avec des métaux du groupe IB, en particulier l'or (FR 2,949,077) ou de l'étain (FR 2,949,078). Le document FR 3,011,844 divulgue un catalyseur pour la mise en œuvre d'un procédé
30 d'hydrogénation sélective comprenant un support et une phase métallique active déposée

sur le support, la phase métallique active comprenant du cuivre et au moins un métal de métal ou de cobalt dans un ratio molaire Cu : (Ni et/ou Co) supérieur à 1.

Par ailleurs, préalablement à l'utilisation de tels catalyseurs et leur mise en œuvre dans un procédé d'hydrogénation, une étape de traitement réducteur en présence d'un gaz réducteur est réalisée de manière à obtenir un catalyseur comprenant une phase active au moins partiellement sous forme métallique. Ce traitement permet d'activer le catalyseur et de former des particules métalliques. Ce traitement peut être réalisé in-situ ou ex-situ, c'est-à-dire après ou avant le chargement du catalyseur dans le réacteur d'hydrogénation.

Objets de l'invention

Poursuivant ses recherches dans le domaine des catalyseurs hydrogénants, la Demanderesse a maintenant découvert de manière surprenante que l'on pouvait préparer des catalyseurs particulièrement actifs en hydrogénation de composés aromatiques, en réalisant un procédé de préparation spécifique dans lequel on forme un alliage à base de nickel et de cuivre sur le support après avoir déposé sur le support le précurseur de la phase active (à base de nickel) du catalyseur.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il a été constaté par la Demanderesse que lors de la préparation du catalyseur, la réalisation d'une étape de mise en contact du support avec une solution contenant simultanément un précurseur métallique à base de cuivre et un précurseur métallique à base de nickel suivie d'une étape de séchage et de réduction en présence d'un gaz réducteur à basse température (comprise entre 150°C et 250°C) permet d'obtenir un alliage de nickel-cuivre (sous forme réduite) qui permet de manière inattendue d'améliorer fortement la réductibilité de la phase active de nickel sur le support, ladite phase active de nickel étant approvisionnée en majeure partie dans une étape antérieure à celle de la mise en contact dudit support avec ladite solution contenant simultanément un précurseur métallique de cuivre et de nickel. Le procédé de préparation selon l'invention permet ainsi de réaliser une étape de réduction des éléments métalliques en présence d'un gaz réducteur à des températures plus basses et des temps de réaction plus court que ceux couramment utilisés dans l'art antérieur. Avantageusement, le recours à des conditions opératoires moins sévères que dans l'art antérieur permet de réaliser directement l'étape de réduction au sein du réacteur dans lequel on souhaite réaliser l'hydrogénation sélective de coupes polyinsaturés. Par ailleurs, la présence de cuivre dans le catalyseur permet de maintenir une bonne activité et une durée de vie plus longue du catalyseur lorsque ce dernier est mis en

contact avec une charge hydrocarbonée comprenant du soufre, notamment dans les coupes d'hydrocarbures aromatiques. En effet, par rapport au nickel, le cuivre présent dans le catalyseur capte plus facilement les composés soufrés compris dans la charge, ce qui limite l'empoisonnement irréversible des sites actifs.

- 5 La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques comprenant une phase active métallique à base de nickel, à raison de 10 et 65 % en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, et à base de cuivre, à raison de 0,5 à 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, et un support comprenant au moins
- 10 un oxyde réfractaire choisi parmi la silice, l'alumine et la silice-alumine, lequel procédé comprenant les étapes suivantes :
- a) on réalise une étape de mise en contact dudit support avec une solution comprenant au moins un précurseur de nickel ;
 - b) on réalise au moins une étape de séchage du précurseur de catalyseur à l'issue de
 - 15 l'étape a) à une température inférieure à 250°C ;
 - c) optionnellement, on réalise un traitement thermique du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 250 et 1000°C, en présence ou non d'eau ;
 - d) on réalise une étape de mise en contact du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de
 - 20 l'étape b), éventuellement à l'issue de l'étape c), avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cuivre et un précurseur de nickel à une concentration en nickel voulue pour obtenir sur le catalyseur final une teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur final ;
 - e) on réalise au moins une étape de séchage du précurseur de catalyseur à l'issue de
 - 25 l'étape d) à une température inférieure à 250°C ;
 - f) optionnellement, on réalise un traitement thermique du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 250 et 1000°C, en présence ou non d'eau ;
 - g) on réduit le précurseur de catalyseur issu de l'étape e), optionnellement l'étape f), par
 - 30 mise en contact dudit précurseur de catalyseur avec un gaz réducteur à une température comprise entre 150 et 250°C.

Avantageusement, à l'étape d) le ratio molaire entre le nickel et le cuivre est compris entre 0,5 et 5, de préférence compris entre 0,7 et 4,5, plus préférentiellement entre 0,9 et 4.

De préférence, l'étape g) est réalisée à une température comprise entre 160 et 230°C.

5 Plus préférentiellement, l'étape g) est réalisée à une température comprise entre 170 et 220°C.

Avantageusement, l'étape g) est réalisée entre 10 minutes et 110 minutes.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, le procédé comprend en outre une étape de passivation du précurseur de catalyseur par un composé soufré après l'étape g) de réduction.

10 Avantageusement, l'étape de passivation est réalisée à une température comprise entre 20 et 350°C pendant 10 à 240 minutes.

De préférence, ledit composé soufré est choisi parmi le thiophène, le thiophane, le diméthylsulfure, le diéthylsulfure, le dipropylsulfure, le propylméthylsulfure, le di-thio-di-éthanol.

15 Avantageusement, le précurseur de cuivre approvisionné lors de l'étape d) est choisi parmi l'acétate de cuivre, l'acétylacétonate de cuivre, le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de cuivre ou le fluorure de cuivre.

Plus préférentiellement, le précurseur de cuivre est le nitrate de cuivre.

De préférence, le gaz réducteur de l'étape g) est le dihydrogène.

20 Avantageusement, le débit d'hydrogène, exprimé en L/heure/gramme de précurseur de catalyseur est compris entre 0,01 et 100 L/heure/gramme de précurseur de catalyseur.

De préférence, le précurseur de nickel approvisionné lors de l'étape a) et/ou d) est choisi parmi le nitrate de nickel, le carbonate de nickel ou le hydroxyde de nickel.

25 Un autre objet selon l'invention concerne un procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, ledit procédé étant réalisé en phase gazeuse ou en phase liquide, à une température comprise entre 30 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à

hydrogène) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, en présence d'un catalyseur obtenu selon le procédé de préparation selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

1. Définitions

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

10 Le taux de réduction (TR) d'un métal M contenu dans le catalyseur est défini comme étant le pourcentage dudit métal M réduit après l'étape de réduction dudit catalyseur. Le taux de réduction (TR) correspond au ratio entre la quantité de métal réduit (M1) et la quantité de métal théoriquement réductible présente sur le catalyseur mesurée par Fluorescence X (M2), soit $TR (\%) = (M1/M2) \times 100$. Dans le cadre de la présente invention, le taux de réduction du nickel (Ni) a été mesuré par analyse diffraction de rayons X (DRX ou « *X-ray diffraction* »
15 selon la terminologie anglo-saxonne). La description de la méthode de mesure de la quantité de métal réductible sur des catalyseurs oxydes est explicitée plus loin dans la description (cf. partie exemples).

20 On entend par la surface spécifique du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur selon l'invention, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique « The Journal of American Society », 60, 309, (1938).

25 Dans la présente demande, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non récités. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ».

Par « macropores », on entend des pores dont l'ouverture est supérieure à 50 nm.

Par « mésopores », on entend des pores dont l'ouverture est comprise entre 2 nm et 50 nm, bornes incluses.

Par « micropores », on entend des pores dont l'ouverture est inférieure à 2 nm.

On entend par volume poreux total du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur selon l'invention le volume mesuré par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une
5 tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°. L'angle de mouillage a été pris égal à 140° en suivant les recommandations de l'ouvrage « Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation », pages 1050-1055, écrit par Jean Charpin et Bernard Rasneur.

Afin d'obtenir une meilleure précision, la valeur du volume poreux total correspond à la
10 valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure mesurée sur l'échantillon moins la valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure mesurée sur le même échantillon pour une pression correspondant à 30 psi (environ 0,2 MPa).

Le volume des macropores et des mésopores est mesuré par porosimétrie par intrusion de
15 mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°. On fixe à 0,2 MPa la valeur à partir de laquelle le mercure remplit tous les vides intergranulaires, et on considère qu'au-delà le mercure pénètre dans les pores de l'échantillon.

Le volume macroporeux du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur
20 selon l'invention est défini comme étant le volume cumulé de mercure introduit à une pression comprise entre 0,2 MPa et 30 MPa, correspondant au volume contenu dans les pores de diamètre apparent supérieur à 50 nm.

Le volume mésoporeux du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur
25 selon l'invention est défini comme étant le volume cumulé de mercure introduit à une pression comprise entre 30 MPa et 400 MPa, correspondant au volume contenu dans les pores de diamètre apparent compris entre 2 et 50 nm.

Le volume des micropores est mesuré par porosimétrie à l'azote. L'analyse quantitative de la microporosité est effectuée à partir de la méthode "t" (méthode de Lippens-De Boer, 1965) qui correspond à une transformée de l'isotherme d'adsorption de départ comme décrit dans
30 l'ouvrage « Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications » écrit par F. Rouquérol, J. Rouquérol et K. Sing, Academic Press, 1999.

On définit également le diamètre médian mésoporeux comme étant le diamètre tel que tous les pores, parmi l'ensemble des pores constituant le volume mésoporeux, de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume mésoporeux total déterminé par intrusion au porosimètre à mercure.

- 5 On définit également le diamètre médian macroporeux comme étant le diamètre tel que tous les pores, parmi l'ensemble des pores constituant le volume macroporeux, de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume macroporeux total déterminé par intrusion au porosimètre à mercure.

2. Description détaillée

10 Procédé de préparation du catalyseur

Selon l'invention, le procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques comprenant, de préférence constituée de, une phase active métallique à base de nickel, à raison de 10 et 65 % en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, et à base de cuivre, à raison de 0,5 à 15 % en poids en élément
15 cuivre par rapport au poids total du catalyseur, et un support comprenant au moins un oxyde réfractaire choisi parmi la silice, l'alumine et la silice-alumine, comprend, de préférence consiste en, les étapes suivantes :

- a) on réalise une étape de mise en contact dudit support avec une solution comprenant au moins un précurseur de nickel, de préférence une solution constituée d'un précurseur de
20 nickel ;
- b) on réalise au moins une étape de séchage du précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape a) à une température inférieure à 250°C ;
- c) optionnellement, on réalise un traitement thermique du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 250 et 1000°C, en présence ou
25 non d'eau ;
- d) on réalise une étape de mise en contact du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b), éventuellement à l'issue de l'étape c), avec au moins une solution contenant au moins , de préférence constituée de, un précurseur de cuivre et un précurseur de nickel à une concentration en nickel voulue pour obtenir sur le catalyseur final une
30 teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur final ;

- e) on réalise au moins une étape de séchage du précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape d) à une température inférieure à 250°C ;
- f) optionnellement, on réalise un traitement thermique du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 250 et 1000°C, en présence ou non d'eau ;
- g) on réduit le précurseur de catalyseur issu de l'étape e), optionnellement l'étape f), par mise en contact dudit précurseur de catalyseur avec un gaz réducteur à une température comprise entre 150 et 250°C.
- h) optionnellement, on réalise une étape de passivation par un composé soufré après l'étape de traitement réducteur g).

Les étapes a) à h) dudit procédé de préparation sont décrites en détail ci-après.

Etape a) Mise en contact du support avec une solution comprenant un précurseur de nickel

Le dépôt du nickel, conformément à la mise en œuvre de l'étape a), peut être réalisé par imprégnation, à sec ou en excès, ou encore par dépôt – précipitation, selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier.

Ladite étape a) est préférentiellement réalisée par imprégnation du support consistant par exemple en la mise en contact du support avec au moins une solution, aqueuse ou organique (par exemple le méthanol ou l'éthanol ou le phénol ou l'acétone ou le toluène ou le diméthylsulfoxyde (DMSO)) ou bien constituée d'un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique, comprenant, de préférence constitué de, au moins un précurseur de nickel au moins partiellement à l'état dissous, ou encore en la mise en contact du support avec au moins une solution colloïdale comprenant, de préférence constitué de, au moins un précurseur du nickel, sous forme oxydée (nanoparticules d'oxydes, d'oxy(hydroxyde) ou d'hydroxyde du nickel) ou sous forme réduite (nanoparticules métalliques du nickel à l'état réduit). De préférence, la solution est aqueuse. Le pH de cette solution pourra être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base.

De manière préférée, ladite étape a) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support avec au moins une solution, contenant, de préférence constituée de, au moins un précurseur du nickel, dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du support du support à imprégner.

Lorsque le précurseur de nickel est introduit en solution aqueuse, on utilise avantageusement un précurseur de nickel sous forme de nitrate, de carbonate, de chlorure, de sulfate, d'hydroxyde, d'hydroxycarbonate, de formiate, d'acétate, d'oxalate, de complexes formés avec les acétylacétonates, ou encore de complexes tétrammine ou hexammine, ou de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit support. On utilise avantageusement comme précurseur de nickel, le nitrate de nickel, le carbonate de nickel, le chlorure de nickel, l'hydroxyde de nickel, le hydroxycarbonate de nickel. De manière très préférée, le précurseur de nickel est le nitrate de nickel, le carbonate de nickel ou l'hydroxyde de nickel.

Le précurseur de nickel est approvisionné à l'étape a) à une concentration voulue pour obtenir sur le catalyseur final (i.e. obtenu à l'issue de l'étape g) de réduction ou de l'étape h) de passivation si cette dernière est effectuée) une teneur comprise entre 9 et 60% poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 9 et 57% poids, plus préférentiellement entre 9,5 et 55% en poids, et encore plus préférentiellement entre 9,5 et 50% en poids.

Etape b) Séchage du support imprégné

L'étape b) de séchage du support imprégné est effectuée à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15 et 180°C, plus préférentiellement entre 30 et 160°C, encore plus préférentiellement entre 50 et 150°C, et de manière encore plus préférentielle entre 70 et 140°C, pendant une durée typiquement comprise entre 10 minutes et 24 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène ou sous un mélange de gaz inerte et d'oxygène. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique et en présence d'air ou d'azote.

Etape c) Traitement thermique du catalyseur séché (étape optionnelle)

Le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) peut subir une étape complémentaire de traitement thermique à une température comprise entre 250 et 1000°C et de préférence entre 250 et 750°C, pendant une durée typiquement comprise entre 15

minutes et 10 heures, sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non. Des durées de traitement plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessaire d'amélioration.

On entend par « traitement thermique » le traitement en température respectivement sans présence ou en présence d'eau. Dans ce dernier cas, le contact avec la vapeur d'eau peut se dérouler à pression atmosphérique ou en pression autogène. Plusieurs cycles combinés sans présence ou avec présence d'eau peuvent être réalisés.

En cas de présence d'eau, la teneur en eau est de préférence comprise entre 150 et 900 grammes par kilogramme d'air sec, et de manière encore plus préférée, entre 250 et 650 grammes par kilogramme d'air sec.

Ainsi, après l'étape de séchage b), ou après l'étape optionnelle de traitement thermique c), le précurseur de catalyseur comprend du nickel sous forme oxyde, c'est-à-dire sous forme NiO.

Etape d) Mise en contact d'un précurseur de nickel et d'un précurseur de cuivre avec le support

Le dépôt du nickel et du cuivre sur le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b), éventuellement de l'étape c) peut être réalisé par imprégnation, à sec ou en excès, ou encore par dépôt – précipitation, selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier.

Ladite étape d) est préférentiellement réalisée par imprégnation du précurseur de catalyseur consistant par exemple en la mise en contact dudit support avec au moins une solution, aqueuse ou organique (par exemple le méthanol ou l'éthanol ou le phénol ou l'acétone ou le toluène ou le diméthylsulfoxyde (DMSO)) ou bien constituée d'un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique, comprenant, de préférence étant constituée de, au moins un précurseur de nickel et au moins un précurseur de cuivre au moins partiellement à l'état dissous, ou encore en la mise en contact dudit précurseur de catalyseur avec au moins une solution colloïdale comprenant, de préférence étant constituée de, au moins un précurseur du nickel et d'un précurseur de cuivre sous forme oxydées (nanoparticules d'oxyde, d'oxy(hydroxyde) ou d'hydroxyde du nickel et de cuivre) ou sous forme réduites (nanoparticules métalliques du nickel et de cuivre à l'état réduit). De préférence, la solution est aqueuse. Le pH de cette solution peut être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base.

De manière préférée, ladite étape d) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support du précurseur de catalyseur avec une solution, comprenant, de préférence constituée de, au moins un précurseur du nickel et au moins un précurseur de cuivre, dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du support à imprégner.

Lorsque le précurseur de nickel est introduit en solution aqueuse, on utilise avantageusement un précurseur de nickel sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, d'hydroxyde, d'hydroxycarbonate, d'oxalate, de sulfate, de formiate, de complexes formés par un polyacide ou un acide-alcool et ses sels, de complexes formés avec les acétylacétonates, de complexes tétrammine ou hexammine, ou encore de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit précurseur de catalyseur. De manière préférée, on utilise avantageusement comme précurseur de nickel, le nitrate de nickel, l'hydroxyde de nickel, le carbonate de nickel, le chlorure de nickel, ou le hydroxycarbonate de nickel. De manière très préférée, le précurseur de nickel est le nitrate de nickel, le carbonate de nickel ou le hydroxyde de nickel.

Lorsque le précurseur de cuivre est introduit en solution aqueuse, on utilise avantageusement un précurseur de cuivre sous forme minérale ou organique. Sous forme minérale, le précurseur de cuivre peut être choisi parmi l'acétate de cuivre, l'acétylacétonate de cuivre, le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de cuivre ou le fluorure de cuivre. De manière très préférée, le sel précurseur du cuivre est le nitrate de cuivre.

Selon l'invention, le précurseur de nickel est approvisionnée à l'étape d) à une concentration voulue pour obtenir sur le catalyseur final (i.e. obtenu à l'issue de l'étape g) de réduction ou de l'étape hi) de passivation si cette dernière est effectuée) une teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur final, de préférence entre 1 et 12% en poids, plus préférentiellement entre 1 et 10% en poids.

Les quantités du ou des précurseurs de cuivre introduites dans la solution selon l'étape d) sont choisies de telle manière que la teneur totale en cuivre est comprise entre 0,5 et 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur final (i.e. obtenu à l'issue de l'étape g) de réduction ou de l'étape h) de passivation si cette dernière est effectuée), de préférence comprise entre 0,5 et 12 % poids, de manière préférée comprise entre 0,75 et 10 % poids, et encore plus préférentiellement entre 1 et 9% en poids.

Etape e) Séchage du support imprégné

L'étape e) de séchage du support imprégné est effectuée à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15 et 180°C, plus préférentiellement entre 30 et 160°C, encore plus préférentiellement entre 50 et 150°C, et de manière encore plus
5 préférentielle entre 70 et 140°C, pendant une durée typiquement comprise entre 10 minutes et 24 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère
10 contenant de l'oxygène ou sous un mélange de gaz inerte et d'oxygène. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique et en présence d'air ou d'azote.

f) Traitement thermique du catalyseur séché (étape optionnelle)

Le précurseur de catalyseur séché peut subir une étape complémentaire de traitement
15 thermique, avant l'étape g) de réduction, à une température comprise entre 250 et 1000°C et de préférence entre 250 et 750°C, pendant une durée typiquement comprise entre 15 minutes et 10 heures, sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non. Des durées de traitement plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessaire d'amélioration.

20 On entend par « traitement thermique » le traitement en température respectivement sans présence ou en présence d'eau. Dans ce dernier cas, le contact avec la vapeur d'eau peut se dérouler à pression atmosphérique ou en pression autogène. Plusieurs cycles combinés sans présence ou avec présence d'eau peuvent être réalisés. Après ce ou ces traitement(s), le précurseur de catalyseur comprend du nickel sous forme oxyde, c'est-à-dire sous forme
25 NiO, et du cuivre sous forme oxyde, c'est-à-dire sous forme CuO.

En cas de présence d'eau, la teneur en eau est de préférence comprise entre 150 et 900 grammes par kilogramme d'air sec, et de manière encore plus préférée, entre 250 et 650 grammes par kilogramme d'air sec.

Etape g) Réduction par un gaz réducteur

Préalablement à l'utilisation du catalyseur dans le réacteur catalytique et la mise en œuvre d'un procédé d'hydrogénation, on effectue une étape de traitement réducteur g) en présence d'un gaz réducteur de manière à obtenir un catalyseur comprenant du nickel au moins partiellement sous forme métallique. Cette étape est avantageusement réalisée *in-situ* c'est-à-dire après le chargement du catalyseur dans un réacteur d'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques. Ce traitement permet d'activer ledit catalyseur et de former des particules métalliques, en particulier du nickel à l'état zéro valent. La réalisation *in-situ* du traitement réducteur du catalyseur permet de s'affranchir d'une étape supplémentaire de passivation du catalyseur par un composé oxygéné ou par le CO₂, ce qui est nécessairement le cas lorsque le catalyseur est préparé en réalisant un traitement réducteur ex-situ, c'est-à-dire en dehors du réacteur utilisé pour l'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques. En effet, lorsque le traitement réducteur est réalisé ex-situ, il est nécessaire de réaliser une étape de passivation afin de préserver la phase métallique du catalyseur en présence d'air (lors des opérations de transport et de chargement du catalyseur dans le réacteur d'hydrogénation), puis de réaliser une nouvelle étape de réduction du catalyseur.

Le gaz réducteur est de préférence l'hydrogène. L'hydrogène peut être utilisé pur ou en mélange (par exemple un mélange hydrogène/azote, hydrogène/argon, hydrogène/méthane). Dans le cas où l'hydrogène est utilisé en mélange, toutes les proportions sont envisageables.

Selon un aspect essentiel du procédé de préparation selon l'invention, ledit traitement réducteur est réalisé à une température supérieure ou égale à 150°C et inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 160 et 230°C, et plus préférentiellement entre 170 et 220°C. La durée du traitement réducteur est comprise entre 5 minutes et moins de 5 heures, de préférence entre 10 minutes et 4 heures, et encore plus préférentiellement entre 10 minutes et 110 minutes.

La présence de l'alliage de nickel-cuivre au moins partiellement sous forme réduite permet de recourir à des conditions opératoires de réduction de la phase active de nickel moins sévères que dans l'art antérieur et permet ainsi de réaliser directement l'étape de réduction au sein du réacteur dans lequel on souhaite réaliser l'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques.

Par ailleurs, la présence de cuivre dans le catalyseur permet de conserver une bonne activité du catalyseur et une bonne durée de vie du catalyseur lorsque ce dernier est mis en contact avec une charge hydrocarbonée comprenant du soufre. En effet, par rapport au nickel, le cuivre présent dans le catalyseur capte plus facilement les composés soufrés
5 compris dans la charge, ce qui limite l'empoisonnement irréversible des sites actifs. La montée en température jusqu'à la température de réduction désirée est généralement lente, par exemple fixée entre 0,1 et 10°C/min, de préférence entre 0,3 et 7°C/min.

Le débit d'hydrogène, exprimé en L/heure/gramme de précurseur de catalyseur est compris entre 0,01 et 100 L/heure/gramme de catalyseur, de préférence entre 0,05 et 10
10 L/heure/gramme de précurseur de catalyseur, de façon encore plus préférée entre 0,1 et 5 L/heure/gramme de précurseur de catalyseur.

Etape h) Passivation (optionnelle)

Le catalyseur préparé selon le procédé selon l'invention peut avantageusement subir une étape de passivation par un composé soufré qui permet d'améliorer la sélectivité des
15 catalyseurs et d'éviter les emballements thermiques lors des démarrages de catalyseurs neufs (« *run-away* » selon la terminologie anglo-saxonne). La passivation consiste généralement à empoisonner irréversiblement par le composé soufré les sites actifs les plus virulents du nickel qui existent sur le catalyseur neuf et donc à atténuer l'activité du catalyseur en faveur de sa sélectivité. L'étape de passivation est réalisée par la mise en
20 œuvre de méthodes connues de l'Homme du métier

L'étape de passivation par un composé soufré est généralement effectuée à une température comprise entre 20 et 350°C, de préférence entre 40 et 200°C, pendant 10 à 240 minutes. Le composé soufré est par exemple choisi parmi les composés suivants: thiophène, thiophane, alkylmonosulfures tels que diméthylsulfure, diéthylsulfure, dipropylsulfure et
25 propylméthylsulfure ou encore un disulfure organique de formule HO-R₁-S-S-R₂-OH tel que le di-thio-di-éthanol de formule HO-C₂H₄-S-S-C₂H₄-OH (appelé souvent DEODS). La teneur en soufre est généralement comprise entre 0,1 et 2 % poids dudit élément par rapport au poids total du catalyseur.

Catalyseur

30 Le catalyseur susceptible d'être obtenu par le procédé de préparation selon l'invention comprend une phase active comprenant du nickel et du cuivre, dont une partie du nickel et

du cuivre se présente sous la forme d'un alliage de nickel-cuivre, répondant avantageusement à la formule Ni_xCu_y avec x compris entre 0,1 et 0,9 et y compris entre 0,1 et 0,9, et un support se présentant sous la forme d'un oxyde réfractaire choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine.

- 5 La teneur en cuivre est comprise entre 0,5 et 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, de préférence comprise entre 0,5 et 12 % poids, de manière préférée comprise entre 0,75 et 10 % poids, et encore plus préférentiellement entre 1 et 9 % en poids.

- 10 La teneur totale en nickel est comprise entre 10 et 65 % poids, de préférence comprise entre 14 et 50 % poids, de manière préférée comprise entre 20 et 45 % poids dudit élément par rapport au poids total du catalyseur .

- 15 La teneur en nickel comprise dans l'alliage cuivre-nickel formé par le procédé de préparation selon l'invention est comprise entre 0,5 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 1 et 12% en poids, et plus préférentiellement entre 1 et 10% en poids.

Le ratio molaire entre le nickel et le cuivre est compris entre 0,5 et 5, de préférence compris entre 0,7 et 4,5, plus préférentiellement entre 0,9 et 4.

- 20 Le support poreux est choisi parmi le groupe constitué par la silice, l'alumine et la silice-alumine. De façon encore plus préférée, le support est de l'alumine. L'alumine peut être présente sous toutes les formes cristallographiques possibles : alpha, delta, théta, chi, rho, eta , kappa, gamma, etc., prises seules ou en mélange. De manière préférée le support est choisi parmi l'alumine alpha, delta, théta, gamma.

- 25 La surface spécifique du support est généralement supérieure ou égale à 30 m^2/g , de préférence supérieure ou égale à 50 m^2/g , plus préférentiellement comprise entre 60 m^2/g et 500 m^2/g , et encore plus préférentiellement comprise entre 70 m^2/g et 400 m^2/g . La surface spécifique BET est mesurée par physisorption à l'azote.

Le volume total poreux du support est généralement compris entre 0,1 et 1,5 cm^3/g , de préférence compris entre 0,35 et 1,2 cm^3/g , et encore plus préférentiellement compris entre 0,4 et 1,0 cm^3/g , et encore plus préférentiellement entre 0,45 et 0,9 cm^3/g .

Ledit catalyseur est généralement présenté sous toutes les formes connues de l'Homme du métier, par exemple sous forme de billes (ayant généralement un diamètre compris entre 1 et 8 mm), d'extrudés, de tablettes, de cylindres creux. De préférence, il est constitué d'extrudés de diamètre généralement compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 et 2,5 mm et de longueur moyenne comprise entre 0,5 et 20 mm. On entend par « diamètre moyen » des extrudés le diamètre moyen du cercle circonscrit à la section droite de ces extrudés. Le catalyseur peut être avantageusement présenté sous la forme d'extrudés cylindriques, multilobés, trilobés ou quadrilobés. De préférence sa forme sera trilobée ou quadrilobée. La forme des lobes pourra être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.

La surface spécifique du support est généralement supérieure ou égale à 30 m²/g, de préférence supérieure ou égale à 50 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 m²/g et 500 m²/g, et encore plus préférentiellement comprise entre 70 m²/g et 400 m²/g.

Le volume total poreux du catalyseur est généralement compris entre 0,1 et 1,5 cm³/g, de préférence compris entre 0,35 et 1,2 cm³/g, et encore plus préférentiellement compris entre 0,4 et 1,0 cm³/g, et encore plus préférentiellement entre 0,45 et 0,9 cm³/g.

Le catalyseur présente avantageusement un volume macroporeux inférieur ou égal à 0,6 mL/g, de préférence inférieur ou égal à 0,5 mL/g, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,4 mL/g, et encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,3 mL/g.

Le volume mésoporeux du catalyseur est généralement d'au moins 0,10 mL/g, de préférence d'au moins 0,20 mL/g, de manière préférée compris entre 0,25 mL/g et 0,80 mL/g, de manière plus préférée entre 0,30 et 0,65 mL/g.

Le diamètre médian mésoporeux est avantageusement compris entre 3 nm et 25 nm, et de préférence entre 6 et 20 nm, et de manière particulièrement préférée compris entre 8 et 18 nm.

Le catalyseur présente avantageusement un diamètre médian macroporeux compris entre 50 et 1500 nm, de préférence entre 80 et 1000 nm, de manière encore plus préférée compris entre 250 et 800 nm.

De préférence, le catalyseur présente une faible microporosité, de manière très préférée il ne présente aucune microporosité.

Procédé d'hydrogénation des aromatiques

La présente invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, généralement entre 20 et 650°C, et de préférence entre 20 et 450°C. Ladite charge d'hydrocarbures contenant au moins un composé aromatique ou polyaromatique peut être choisi parmi les coupes pétrolières ou pétrochimiques suivantes : le reformat du reformage catalytique, le kérosène, le gazole léger, le gazole lourd, les distillats de craquage, tels que l'huile de recyclage de FCC, le gazole d'unité de cokéfaction, les distillats d'hydrocraquage.

La teneur en composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans la charge d'hydrocarbures traitée dans le procédé d'hydrogénation selon l'invention est généralement compris entre 0,1 et 80% en poids, de préférence entre 1 et 50% en poids, et de manière particulièrement préférée entre 2 et 35% en poids, le pourcentage étant basé sur le poids total de la charge d'hydrocarbures. Les composés aromatiques présents dans ladite charge d'hydrocarbures sont par exemple le benzène ou des alkylaromatiques tels que le toluène, l'éthylbenzène, l'o-xylène, le m-xylène, ou le p-xylène, ou encore des aromatiques ayant plusieurs noyaux aromatiques (polyaromatiques) tels que le naphthalène.

La teneur en soufre ou en chlore de la charge est généralement inférieure à 5000 ppm poids de soufre ou de chlore, de préférence inférieure à 100 ppm poids, et de manière particulièrement préférée inférieure à 10 ppm poids.

La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques est par exemple réalisée par injection, en courant ascendant ou descendant, de la charge d'hydrocarbures et de l'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe. Ledit réacteur peut être de type isotherme ou de type adiabatique. Un réacteur adiabatique est préféré. La charge d'hydrocarbures peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs ré-injection(s) de l'effluent, issu dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation des aromatiques, en divers points du réacteur, situés entre l'entrée et la sortie du réacteur afin de limiter le gradient de température dans le réacteur. La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation des aromatiques selon l'invention peut également être avantageusement réalisée par l'implantation d'au moins dudit catalyseur supporté dans une colonne de distillation réactive ou dans des réacteurs - échangeurs ou

dans un réacteur de type slurry. Le flux d'hydrogène peut être introduit en même temps que la charge à hydrogéner et/ou en un ou plusieurs points différents du réacteur.

L'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. D'une manière générale, l'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques s'effectue à une température comprise entre 30 et 350°C, de préférence entre 50 et 325°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, de préférence entre 0,5 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, de préférence entre 0,1 et 10 h⁻¹ d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés aromatiques ou polyaromatiques et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, généralement entre 20 et 650°C, et de préférence entre 20 et 450°C.

Le débit d'hydrogène est ajusté afin d'en disposer en quantité suffisante pour hydrogéner théoriquement l'ensemble des composés aromatiques et de maintenir un excès d'hydrogène en sortie de réacteur.

La conversion des composés aromatiques ou polyaromatiques est généralement supérieure à 20% en mole, de préférence supérieure à 40% en mole, de manière plus préférée supérieure à 80% en mole, et de manière particulièrement préférée supérieure à 90 % en mole des composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans la charge hydrocarbonée. La conversion se calcule en divisant la différence entre les moles totales des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures et dans le produit par les moles totales des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures.

Selon une variante particulière du procédé selon l'invention, on réalise un procédé d'hydrogénation du benzène d'une charge d'hydrocarbures, tel que le reformat issu d'une unité de reformage catalytique. La teneur en benzène dans ladite charge d'hydrocarbures est généralement comprise entre 0,1 et 40% poids, de préférence entre 0,5 et 35% poids, et de manière particulièrement préférée entre 2 et 30% poids, le pourcentage en poids étant basé sur le poids total de la charge d'hydrocarbures.

La teneur en soufre ou en chlore de la charge est généralement inférieure à 10 ppm poids de soufre ou chlore respectivement, et de préférence inférieure à 2 ppm poids.

L'hydrogénation du benzène contenu dans la charge d'hydrocarbures peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. Lorsqu'elle est réalisée en phase liquide, un solvant peut être présent, tel que le cyclohexane, l'heptane, l'octane. D'une manière générale, l'hydrogénation du benzène s'effectue à une température comprise
5 entre 30 et 250°C, de préférence entre 50 et 200°C, et de manière plus préférée entre 80 et 180°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, de préférence entre 0,5 et 4 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(benzène) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, de préférence entre 0,5 et 10 h⁻¹.

La conversion du benzène est généralement supérieure à 50% en mole, de préférence
10 supérieure à 80% en mole, de manière plus préférée supérieure à 90% en mole et de manière particulièrement préférée supérieure à 98 % en mole.

L'invention va maintenant être illustré via les exemples ci-après qui ne sont nullement limitatifs.

Exemples

15 Pour tous les catalyseurs mentionnés dans les exemples mentionnées ci-après, le support est une alumine A présentant une surface spécifique de 80 m²/g, un volume poreux de 0,7 mL/g (cm³/g) et un diamètre médian mésoporeux de 12 nm.

Exemple 1 : Préparation d'une solution aqueuse de précurseurs de Ni

La solution aqueuse de précurseurs de Ni (solution S) utilisée pour la préparation des
20 catalyseurs A à E est préparée en dissolvant 43,5 g de nitrate de nickel (NiNO₃, fournisseur Strem Chemicals®) dans un volume de 13 mL d'eau distillée. On obtient la solution S dont la concentration en Ni est de 350 g de Ni par litre de solution.

Exemple 2 : Catalyseur A - 20% en poids de Ni (comparatif)

La solution S préparée à l'exemple 1 est imprégnée à sec sur 10 g d'alumine A. Le solide
25 ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. Le catalyseur calciné ainsi préparé contient 15 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur supporté sur alumine.

Le précurseur de catalyseur est ensuite réduit dans les conditions telles que décrites à
30 l'exemple 8 ci-après.

Exemple 3 : Catalyseur B - 20% en poids de Ni + de Cu en co-imprégnation avec un ratio Ni/Cu=3 (comparatif)

Une solution de nitrate de cuivre est préparée de sorte à obtenir au final un ratio Ni/Cu=3 sur le catalyseur final est co-imprégnée à sec avec la solution S préparée dans l'exemple 1 sur 10 g de l'alumine A. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

Le précurseur de catalyseur est ensuite réduit dans les conditions telles que décrites à l'exemple 8 ci-après.

10 Exemple 4 : Catalyseur C – Imprégnation de 20% en poids de Ni suivie Imprégnation de Ni + Cu (5% en poids Ni et ratio molaire Ni/Cu=3) (selon l'invention)

La solution S est imprégné à sec sur 10 g d'alumine pour obtenir 20% en poids de Ni seul par rapport au poids total du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le précurseur de catalyseur C1. Une solution de nitrate de cuivre est préparée de sorte à obtenir au final un ratio Ni/Cu=3 sur le catalyseur intermédiaire et est co-imprégnée à sec avec la solution S préparée dans l'exemple 1 sur le précurseur de catalyseur C1. La teneur en Ni ajouté à cette étape est de 5% en poids par rapport au poids du catalyseur final.

Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

Le précurseur de catalyseur est ensuite réduit dans les conditions telles que décrites à l'exemple 8 ci-après.

25 Exemple 5 : Catalyseur D - Imprégnation de 20% en poids de Ni suivie Imprégnation de Ni + Cu (2% en poids Ni et ratio molaire Ni/Cu=3) (selon l'invention)

La solution S est imprégné à sec sur 10 g d'alumine pour obtenir 20% en poids de Ni seul par rapport au poids total du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

30 On obtient le précurseur de catalyseur C1. Une solution de nitrate de cuivre est préparée de sorte à obtenir au final un ratio Ni/Cu=3 sur le catalyseur intermédiaire et est co-imprégnée à sec avec la solution S préparée dans l'exemple 1 sur le précurseur de catalyseur C1. La

teneur en Ni ajouté à cette étape est de 2% en poids par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

5 Le précurseur de catalyseur est ensuite réduit dans les conditions telles que décrites à l'exemple 8 ci-après.

Exemple 6 : Catalyseur E - Imprégnation de 20% en poids de Ni suivie Imprégnation de Ni + Cu (5% en poids Ni et ratio molaire Ni/Cu=2) (selon l'invention)

10 La solution S est imprégné à sec sur 10 g d'alumine pour obtenir 20% en poids de Ni seul par rapport au poids total du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

15 On obtient le précurseur de catalyseur C1. Une solution de nitrate de cuivre est préparée de sorte à obtenir au final un ratio Ni/Cu=2 sur le catalyseur intermédiaire et est co-imprégnée à sec avec la solution S préparée dans l'exemple 1 sur le précurseur de catalyseur C1. La teneur en Ni ajouté à cette étape est de 5% en poids par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

Le précurseur de catalyseur est ensuite réduit dans les conditions telles que décrites à l'exemple 8 ci-après.

20 Exemple 7 : Caractérisation

Tous les catalyseurs contiennent les teneurs visées lors de l'imprégnation c'est-à-dire 20% en élément nickel (caractérisé par Fluorescence X) par rapport au poids total du catalyseur, et le % de cuivre ajouté (caractérisé par Fluorescence X).

25 La quantité d'alliage obtenue après l'étape de calcination puis réduction a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons de catalyseur sous forme de poudre.

30 La quantité de nickel sous forme métallique obtenue après l'étape de réduction a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons de catalyseur sous forme de poudre. Entre l'étape de réduction et pendant toute la durée de la caractérisation par DRX les catalyseurs ne sont jamais remis à l'air libre. Les diagrammes de

diffraction sont obtenus par analyse radiocristallographique au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

5 Le taux de réduction a été calculé en calculant l'aire de la raie de Ni^0 située vers $52^\circ 2\theta$, sur l'ensemble des diffractogrammes de chaque échantillon de catalyseur analysé, puis en soustrayant le signal présent dès la température ambiante sous la raie à 52° et qui est dû à l'alumine.

10 La tableau 1 ci-après rassemble les taux de réduction ou encore la teneur en nickel métallique Ni^0 (exprimée en % poids par rapport au poids total de Ni) pour tous les catalyseurs A à E caractérisés par DRX après une étape de réduction à 190°C pendant 90 minutes sous flux d'hydrogène. Ces valeurs ont également été comparées avec le taux de réduction obtenu pour le catalyseur A (Ni seul) après une étape de réduction classique (c'est-à-dire à une température de 400°C pendant 15 heures sous flux d'hydrogène).

15 A température ambiante sur tous les catalyseurs, après calcination, contenant du cuivre et du nickel, nous détectons de l'alumine sous forme delta et thêta, et des grandes raies de NiO et de CuO .

Nous détectons par ailleurs après réduction une raie correspondant à l'alliage sous forme $Ni_{0,76}Cu_{0,24}$.

20 Afin d'évaluer le taux de réductibilité et donc la formation du Ni^0 , on mesure l'aire de la raie de Ni^0 située vers $52^\circ 2\theta$, sur l'ensemble des diffractogrammes, en soustrayant le signal présent dès la température ambiante sous la raie à 52° et qui est dû à l'alumine. On peut ainsi déterminer le pourcentage relatif de Ni^0 cristallisé après la réduction.

25 Le tableau 1 ci-dessous récapitule les taux de réductibilité ou encore la teneur en Ni^0 pour tous les catalyseurs caractérisés par DRX après réduction à 190°C pendant 90 minutes sous flux d'hydrogène. Ces valeurs ont également été comparées avec le taux de réduction obtenu pour le catalyseur A (Ni seul) après une étape de réduction classique (c'est-à-dire à une température de 400°C pendant 15 heures sous flux d'hydrogène).

Tableau 1

| Catalyseur | Réduction finale | Teneur Ni pour la 1 ^{ère} imp. (% pds) | Teneur Ni pour la 2 ^{ème} imp. (% pds) | Ratio molaire Ni/Cu pour la 2 ^{ème} imp. | Pourcentage de Ni [°] seul (DRX) après réduction (%) |
|----------------|------------------|---|---|---|---|
| A (comparatif) | 400°C, 15h | 15 | - | - | 80 |
| A (comparatif) | 190°C, 90 min | 15 | - | - | 0* |
| B (comparatif) | 190°C, 90 min | - | 15 | 3 | 0** |
| C (invention) | 190°C, 90 min | 15 | 5 | 3 | 100 |
| D (invention) | 190°C, 90 min | 15 | 2 | 3 | 90 |
| E (invention) | 190°C, 90 min | 15 | 5 | 2 | 80 |

*Nickel sous forme de NiO

5 **Nickel sous forme d'alliage

Pour le catalyseur A (15%Ni seul/alumine), le taux de réductibilité de nickel est de 0% après exactement le même traitement de réduction sous hydrogène que pour les catalyseurs B à E.

10 La post-imprégnation de nickel (5% en poids de Ni) et de cuivre avec un ratio Ni/Cu de 2 permet l'obtention de Ni[°] réduit de l'ordre de 80% au final sur le catalyseur. La post-imprégnation de moins d'alliage NiCu avec une teneur en nickel composant l'alliage de 2% en poids et de cuivre avec un ratio Ni/Cu de 3 permet l'obtention de Ni[°] réduit de l'ordre de 90% au final sur le catalyseur. La post-imprégnation de nickel (5% en poids de Ni) et de cuivre avec un ratio Ni/Cu de 3 permet l'obtention de 100% de Ni[°] réduit dès 190°C au final sur le catalyseur.

15

Exemple 8 : Test catalytiques : performances en hydrogénation du toluène

Les catalyseurs A à E décrits dans les exemples ci-dessus sont également testés vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du toluène.

La réaction d'hydrogénation est opérée dans un autoclave de 500 mL en acier inoxydable, muni d'une agitation mécanique à entraînement magnétique et pouvant fonctionner sous une pression maximale de 100 bar (10 MPa) et des températures comprises entre 5°C et 200°C.

5 Dans un autoclave sont ajoutés 216 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC) et 2 ml de catalyseur (pour les catalyseur de A à G). Ensuite l'autoclave est pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène. Le catalyseur est d'abord réduit *in situ*, à 190°C pendant 90 minutes (rampe de montée en température de 1 °C/min) pour les catalyseurs A à E (ce qui correspond à l'étape h) du procédé de préparation du catalyseur selon l'invention selon un mode de réalisation).

10 Ensuite l'autoclave est porté à la température du test égale à 80°C. Au temps $t=0$, environ 26 g de toluène (fournisseur SDS®, pureté > 99,8%) sont introduits dans l'autoclave (la composition initiale du mélange réactionnel est alors toluène 6 %pds / n-heptane 94 %pds) et l'agitation est mise en route à 1600 tr/min. La pression est maintenue constante à 35 bar (3,5 MPa) dans l'autoclave à l'aide d'une bouteille réservoir située en amont du réacteur.

15 Un autre test a été effectué pour le catalyseur A, mais avec une température de réduction du catalyseur de 400°C pendant 15 heures.

L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers : le toluène est totalement hydrogéné en méthylcyclohexane. La consommation d'hydrogène est également suivie au cours du temps par la diminution de
20 pression dans une bouteille réservoir située en amont du réacteur.

Les activités catalytiques mesurées pour les catalyseurs A à E sont reportées dans le tableau 2 ci-après. Elles sont rapportées à l'activité catalytique (A_{HYD}) mesurée pour le catalyseur A préparé dans les conditions classiques de réduction (à une température de 400°C pendant 15 heures sous flux d'hydrogène).

Tableau 2

| Catalyseur | Réduction finale | Teneur Ni pour la 1 ^{ère} imp. (% pds) | Teneur Ni pour la 2 ^{ème} imp. (% pds) | Ratio molaire Ni/Cu pour la 2ème imp. | Pourcentage de Ni° (DRX) après réduction (%) | A _{HYD1} (%) |
|----------------|------------------|---|---|---------------------------------------|--|-----------------------|
| A (comparatif) | 400°C, 15h | 15 | - | - | 80 | 100 |
| A (comparatif) | 190°C, 90 min | 15 | - | - | 0 | 0 |
| B (comparatif) | 190°C, 90 min | - | 15 | 3 | 0 | 10 |
| C (invention) | 190°C, 90 min | 15 | 5 | 3 | 100 | 180 |
| D (invention) | 190°C, 90 min | 15 | 2 | 3 | 90 | 130 |
| E (invention) | 190°C, 90 min | 15 | 5 | 2 | 80 | 80 |

Ceci montre bien les performances améliorées des catalyseurs C, D et E selon l'invention, par rapport au catalyseur Ni seul sur alumine réduit à 190°C pendant 90 min, qui est complètement inactif. Par ailleurs, il est à noter que l'alliage NiCu seul (catalyseur B) a une activité très en retrait par rapport à la référence (de l'ordre de 10%).

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques comprenant du nickel, à raison de 10 et 65 % en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, du cuivre, à raison de 0,5 à 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, et un support comprenant au moins un oxyde réfractaire choisi parmi la silice, l'alumine et la silice-alumine, lequel procédé comprenant les étapes suivantes :
- 5
- a) on réalise une étape de mise en contact dudit support avec une solution comprenant au moins un précurseur de nickel ;
- 10
- b) on réalise au moins une étape de séchage du précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape a) à une température inférieure à 250°C ;
- c) optionnellement, on réalise un traitement thermique du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 250 et 1000°C, en présence ou non d'eau ;
- 15
- d) on réalise une étape de mise en contact du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b), éventuellement à l'issue de l'étape c), avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cuivre et un précurseur de nickel à une concentration en nickel voulue pour obtenir sur le catalyseur final une teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur final ;
- 20
- e) on réalise au moins une étape de séchage du précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape d) à une température inférieure à 250°C ;
- f) optionnellement, on réalise un traitement thermique du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 250 et 1000°C, en présence ou non d'eau ;
- 25
- g) on réduit le précurseur de catalyseur issu de l'étape e), optionnellement l'étape f), par mise en contact dudit précurseur de catalyseur avec un gaz réducteur à une température comprise entre 150 et 250°C.
- 30
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape d) le ratio molaire entre le nickel et le cuivre est compris entre 0,5 et 5.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel l'étape g) est réalisée à une température comprise entre 160 et 230°C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape g) est réalisée à une température comprise entre 170 et 220°C.
- 5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape g) est réalisée entre 10 minutes et 110 minutes.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comprenant en outre une étape de passivation du précurseur de catalyseur par un composé soufré après l'étape g) de réduction.
- 10 7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'étape de passivation est réalisée à une température comprise entre 20 et 350°C pendant 10 à 240 minutes.
8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, dans lequel ledit composé soufré est choisi parmi le thiophène, le thiophane, le diméthylsulfure, le diéthylsulfure, le dipropylsulfure, le propylméthylsulfure, le di-thio-di-éthanol.
- 15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le précurseur de cuivre approvisionné lors de l'étape d) est choisi parmi l'acétate de cuivre, l'acétylacétonate de cuivre, le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de cuivre ou le fluorure de cuivre.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le précurseur de cuivre est le nitrate de
20 cuivre.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le gaz réducteur de l'étape g) est le dihydrogène.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le débit d'hydrogène, exprimé en L/heure/gramme de précurseur de catalyseur est compris entre 0,01 et 100
25 L/heure/gramme de précurseur de catalyseur.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le précurseur de nickel approvisionné lors de l'étape a) et/ou d) est choisi parmi le nitrate de nickel, le carbonate de nickel ou le hydroxyde de nickel.

14. Procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, ledit procédé étant réalisé en phase gazeuse ou en phase liquide, à une température comprise entre 30 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, en présence d'un catalyseur obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/050332

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|--|
| <i>B01J 37/02</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/18</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/20</i> (2006.01)i; <i>B01J 23/72</i> (2006.01)i; <i>B01J 23/755</i> (2006.01)i; <i>C10G 45/36</i> (2006.01)i; <i>C07C 7/167</i> (2006.01)i; <i>C10G 45/48</i> (2006.01)i | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J; C10G; C07C | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 2016037830 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 17 March 2016 (2016-03-17) the whole document abstract page 4, lines 28-31 page 10, line 25 - page 12, line 1 page 26, line 12 - page 34, line 3 | 1-14 |
| X | US 2006084830 A1 (RYU J Y [US]) 20 April 2006 (2006-04-20) abstract the whole document paragraphs [0002], [0011], [0014], [0017] examples 4, 5, 7 | 1-14 |
| X | US 2005209491 A1 (RYU J Y [US]) 22 September 2005 (2005-09-22) the whole document abstract paragraphs [0003], [0022], [0052], [0075] - [0078] example 5 | 1-14 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 28 February 2020 | | Date of mailing of the international search report 10 March 2020 |
| Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016 | | Authorized officer Gosselin, Daniel Telephone No. |

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 5948942 A (RAMIREZ DE AGUDELO MAGDALENA [VE] ET AL) 07 September 1999 (1999-09-07) the whole document abstract column 2, lines 14-64 column 3, lines 10-11 column 3, line 26 - column 4, line 25 examples 7, 10 | 1-14 |
| X | NATAJ SEYEDEH MOLOOD MASOOM ET AL. "Modeling and optimization of methane dry reforming over Ni-Cu/Al ₂ O ₃ catalyst using Box-Behnken design" <i>JOURNAL OF ENERGY CHEMISTRY</i> , Vol. 27, No. 5, 10 October 2017 (2017-10-10), pages 1475-1488 DOI: 10.1016/J.JECHEM.2017.10.002 ISSN: 2095-4956, XP085460789 the whole document page 1475, right-hand column, line 15 - page 1476, left-hand column, line 14 page 1476: "2.1 Catalyst preparation" + "2.2 Catalyst characterization" pages 1477-78: "3.1 Characterization of fresh catalyst" | 1-13 |
| X | OBREGÓN IKER ET AL. "Structure-activity relationships of Ni-Cu/Al ₂ O ₃ catalysts for [gamma]-valerolactone conversion to 2-methyltetrahydrofuran" <i>APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 210, 02 April 2017 (2017-04-02), pages 328-341 DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.04.006 ISSN: 0926-3373, XP029992277 the whole document page 329: "2.1 Catalyst synthesis" pages 330-331: "3.1 Effect of the metal content" pages 331-332: "3.2 Sequential impregnation catalyst" pages 336-337: "4. Conclusion" | 1-13 |
| A | EP 1114013 B1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 27 November 2002 (2002-11-27) the whole document paragraphs [0032] - [0037], [0041] - [0044] | 1-14 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/050332

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-------------|----|-----------------------------------|
| WO | 2016037830 | A1 | 17 March 2016 | CN | 106660905 | A | 10 May 2017 |
| | | | | EP | 3191221 | A1 | 19 July 2017 |
| | | | | FR | 3025728 | A1 | 18 March 2016 |
| | | | | JP | 6573664 | B2 | 11 September 2019 |
| | | | | JP | 2017533085 | A | 09 November 2017 |
| | | | | US | 2017259249 | A1 | 14 September 2017 |
| | | | | WO | 2016037830 | A1 | 17 March 2016 |
| US | 2006084830 | A1 | 20 April 2006 | CN | 101432247 | A | 13 May 2009 |
| | | | | JP | 2008516765 | A | 22 May 2008 |
| | | | | KR | 20070074568 | A | 12 July 2007 |
| | | | | RU | 2355670 | C2 | 20 May 2009 |
| | | | | TW | 200613060 | A | 01 May 2006 |
| | | | | US | 2006084830 | A1 | 20 April 2006 |
| | | | | US | 2009299114 | A1 | 03 December 2009 |
| WO | 2006044005 | A2 | 27 April 2006 | | | | |
| US | 2005209491 | A1 | 22 September 2005 | BR | PI0506375 | A | 26 December 2006 |
| | | | | EA | 200601733 | A1 | 28 December 2007 |
| | | | | EP | 1786747 | A2 | 23 May 2007 |
| | | | | JP | 2007531614 | A | 08 November 2007 |
| | | | | KR | 20060132811 | A | 22 December 2006 |
| | | | | MX | PA06004840 | A | 16 August 2006 |
| | | | | SG | 150513 | A1 | 30 March 2009 |
| | | | | SG | 150529 | A1 | 30 March 2009 |
| | | | | US | 2005209491 | A1 | 22 September 2005 |
| | | | | US | 2008118642 | A1 | 22 May 2008 |
| | | | | US | 2008119354 | A1 | 22 May 2008 |
| WO | 2005094418 | A2 | 13 October 2005 | | | | |
| US | 5948942 | A | 07 September 1999 | BR | 9803490 | A | 07 December 1999 |
| | | | | EP | 0908235 | A2 | 14 April 1999 |
| | | | | EP | 2196259 | A1 | 16 June 2010 |
| | | | | US | 5948942 | A | 07 September 1999 |
| EP | 1114013 | B1 | 27 November 2002 | AR | 020369 | A1 | 08 May 2002 |
| | | | | AR | 020651 | A1 | 22 May 2002 |
| | | | | AT | 228493 | T | 15 December 2002 |
| | | | | AT | 237569 | T | 15 May 2003 |
| | | | | AU | 751440 | B2 | 15 August 2002 |
| | | | | AU | 754523 | B2 | 21 November 2002 |
| | | | | BR | 9913487 | A | 22 May 2001 |
| | | | | BR | 9913611 | A | 05 June 2001 |
| | | | | CA | 2339809 | A1 | 16 March 2000 |
| | | | | CA | 2340255 | A1 | 16 March 2000 |
| | | | | CN | 1315930 | A | 03 October 2001 |
| | | | | CN | 1316982 | A | 10 October 2001 |
| | | | | CN | 1519053 | A | 11 August 2004 |
| | | | | DE | 69904212 | T2 | 28 August 2003 |
| | | | | DE | 69906994 | T2 | 05 February 2004 |
| | | | | EP | 1109763 | A2 | 27 June 2001 |
| | | | | EP | 1114013 | A1 | 11 July 2001 |
| | | | | ES | 2183610 | T3 | 16 March 2003 |
| | | | | ES | 2192075 | T3 | 16 September 2003 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/050332

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| | | ID 27645 A | 19 April 2001 |
| | | ID 27739 A | 26 April 2001 |
| | | JP 3934878 B2 | 20 June 2007 |
| | | JP 2002524235 A | 06 August 2002 |
| | | JP 2002524429 A | 06 August 2002 |
| | | KR 20010079721 A | 22 August 2001 |
| | | KR 20010079731 A | 22 August 2001 |
| | | MY 123470 A | 31 May 2006 |
| | | MY 124615 A | 30 June 2006 |
| | | US 6166283 A | 26 December 2000 |
| | | US 6566573 B1 | 20 May 2003 |
| | | US 6624116 B1 | 23 September 2003 |
| | | US 2003191020 A1 | 09 October 2003 |
| | | WO 0014035 A2 | 16 March 2000 |
| | | WO 0014037 A1 | 16 March 2000 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2020/050332

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J37/02 B01J37/18 B01J37/20 B01J23/72 B01J23/755 C10G45/36 C07C7/167 C10G45/48 | | |
|--|---|-------------------------------|
| ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C10G C07C | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | WO 2016/037830 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 17 mars 2016 (2016-03-17) le document en entier abrégé page 4, lignes 28-31 page 10, ligne 25 - page 12, ligne 1 page 26, ligne 12 - page 34, ligne 3 ----- | 1-14 |
| X | US 2006/084830 A1 (RYU J Y [US]) 20 avril 2006 (2006-04-20) abrégé le document en entier alinéas [0002], [0011], [0014], [0017] exemples 4,5,7 ----- -/-- | 1-14 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: | | |
| "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée | "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 28 février 2020 | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 10/03/2020 | |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Fonctionnaire autorisé Gosselin, Daniel | |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | <p>US 2005/209491 A1 (RYU J Y [US]) 22 septembre 2005 (2005-09-22) le document en entier abrégé alinéas [0003], [0022], [0052], [0075] - [0078] exemple 5</p> | 1-14 |
| X | <p>US 5 948 942 A (RAMIREZ DE AGUDELO MAGDALENA [VE] ET AL) 7 septembre 1999 (1999-09-07) le document en entier abrégé colonne 2, lignes 14-64 colonne 3, lignes 10-11 colonne 3, ligne 26 - colonne 4, ligne 25 exemples 7, 10</p> | 1-14 |
| X | <p>NATAJ SEYEDEH MOLOOD MASOOM ET AL: "Modeling and optimization of methane dry reforming over Ni-Cu/Al₂O₃catalyst using Box-Behnken design", JOURNAL OF ENERGY CHEMISTRY, vol. 27, no. 5, 10 octobre 2017 (2017-10-10), pages 1475-1488, XP085460789, ISSN: 2095-4956, DOI: 10.1016/J.JECHEM.2017.10.002 le document en entier page 1475, colonne de droite, ligne 15 - page 1476, colonne de gauche, ligne 14 Page 1476: "2.1 Catalyst preparation" + "2.2 Catalyst characterization" Pages 1477-78: "3.1 Characterization of fresh catalyst"</p> | 1-13 |
| X | <p>OBREGÓN IKER ET AL: "Structure-activity relationships of Ni-Cu/Al₂O₃catalysts for [gamma]-valerolactone conversion to 2-methyltetrahydrofuran", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 210, 2 avril 2017 (2017-04-02), pages 328-341, XP029992277, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.04.006 le document en entier Page 329: "2.1 Catalyst synthesis" Pages 330-331: "3.1 Effect of the metal content" Pages 331-332: "3.2 Sequential impregnation catalyst" Pages 336-337: "4. Conclusion"</p> | 1-13 |
| | ----- -/-- | |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>EP 1 114 013 B1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 27 novembre 2002 (2002-11-27) le document en entier alinéas [0032] - [0037], [0041] - [0044] -----</p> | 1-14 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/050332

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---------------|------------------------|---|------------------------|
| WO 2016037830 | A1 | 17-03-2016 | CN 106660905 | A 10-05-2017 |
| | | | EP 3191221 | A1 19-07-2017 |
| | | | FR 3025728 | A1 18-03-2016 |
| | | | JP 6573664 | B2 11-09-2019 |
| | | | JP 2017533085 | A 09-11-2017 |
| | | | US 2017259249 | A1 14-09-2017 |
| | | | WO 2016037830 | A1 17-03-2016 |
| ----- | | | | |
| US 2006084830 | A1 | 20-04-2006 | CN 101432247 | A 13-05-2009 |
| | | | JP 2008516765 | A 22-05-2008 |
| | | | KR 20070074568 | A 12-07-2007 |
| | | | RU 2355670 | C2 20-05-2009 |
| | | | TW 200613060 | A 01-05-2006 |
| | | | US 2006084830 | A1 20-04-2006 |
| | | | US 2009299114 | A1 03-12-2009 |
| | | | WO 2006044005 | A2 27-04-2006 |
| ----- | | | | |
| US 2005209491 | A1 | 22-09-2005 | BR PI0506375 | A 26-12-2006 |
| | | | EA 200601733 | A1 28-12-2007 |
| | | | EP 1786747 | A2 23-05-2007 |
| | | | JP 2007531614 | A 08-11-2007 |
| | | | KR 20060132811 | A 22-12-2006 |
| | | | MX PA06004840 | A 16-08-2006 |
| | | | SG 150513 | A1 30-03-2009 |
| | | | SG 150529 | A1 30-03-2009 |
| | | | US 2005209491 | A1 22-09-2005 |
| | | | US 2008118642 | A1 22-05-2008 |
| | | | US 2008119354 | A1 22-05-2008 |
| WO 2005094418 | A2 13-10-2005 | | | |
| ----- | | | | |
| US 5948942 | A | 07-09-1999 | BR 9803490 | A 07-12-1999 |
| | | | EP 0908235 | A2 14-04-1999 |
| | | | EP 2196259 | A1 16-06-2010 |
| | | | US 5948942 | A 07-09-1999 |
| ----- | | | | |
| EP 1114013 | B1 | 27-11-2002 | AR 020369 | A1 08-05-2002 |
| | | | AR 020651 | A1 22-05-2002 |
| | | | AT 228493 | T 15-12-2002 |
| | | | AT 237569 | T 15-05-2003 |
| | | | AU 751440 | B2 15-08-2002 |
| | | | AU 754523 | B2 21-11-2002 |
| | | | BR 9913487 | A 22-05-2001 |
| | | | BR 9913611 | A 05-06-2001 |
| | | | CA 2339809 | A1 16-03-2000 |
| | | | CA 2340255 | A1 16-03-2000 |
| | | | CN 1315930 | A 03-10-2001 |
| | | | CN 1316982 | A 10-10-2001 |
| | | | CN 1519053 | A 11-08-2004 |
| | | | DE 69904212 | T2 28-08-2003 |
| | | | DE 69906994 | T2 05-02-2004 |
| | | | EP 1109763 | A2 27-06-2001 |
| | | | EP 1114013 | A1 11-07-2001 |
| | | | ES 2183610 | T3 16-03-2003 |
| | | | ES 2192075 | T3 16-09-2003 |
| | | | ID 27645 | A 19-04-2001 |
| | | | ID 27739 | A 26-04-2001 |
| | | | JP 3934878 | B2 20-06-2007 |
| | | | JP 2002524235 | A 06-08-2002 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/050332

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| | | JP 2002524429 A | 06-08-2002 |
| | | KR 20010079721 A | 22-08-2001 |
| | | KR 20010079731 A | 22-08-2001 |
| | | MY 123470 A | 31-05-2006 |
| | | MY 124615 A | 30-06-2006 |
| | | US 6166283 A | 26-12-2000 |
| | | US 6566573 B1 | 20-05-2003 |
| | | US 6624116 B1 | 23-09-2003 |
| | | US 2003191020 A1 | 09-10-2003 |
| | | WO 0014035 A2 | 16-03-2000 |
| | | WO 0014037 A1 | 16-03-2000 |
| ----- | | | |