

(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 2024/017702 A1

(43) Date de la publication internationale
25 janvier 2024 (25.01.2024)

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 21/04 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C10G 45/40* (2006.01)

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.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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/EP2023/069133

(22) Date de dépôt international :

11 juillet 2023 (11.07.2023)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2207347 18 juillet 2022 (18.07.2022) FR

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92500 RUEIL-MALMAISON (FR).

(72) Inventeurs : **PAGIS, Celine** ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **HAROUN, Yacine** ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING A CATALYST COMPRISING A GROUP VIII METAL AND A SUPPORT IN THE FORM OF A MONOLITH OR A FOAM COATED WITH ALPHA ALUMINA

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR COMPRENANT UN METAL DU GROUPE VIII ET UN SUPPORT SOUS LA FORME D'UN MONOLITHE OU D'UNE MOUSSE ENDUIT D'ALUMINE ALPHA

(57) Abstract: Process for preparing a selective hydrogenation catalyst comprising an active phase based on at least one group VIII metal, deposited on an alpha alumina, and a support in the form of a ceramic or metal foam or monolith, which process comprises at least the following steps: - supplying a gamma alumina powder comprising a specific surface area of between 100 and 500 m²/g; - bringing into contact, by coating, the gamma alumina powder and a support in the form of a ceramic or metal foam or monolith; - calcining at a temperature of between 900°C and 1300°C; - bringing the calcined catalyst precursor into contact with a solution comprising a precursor of the active phase comprising a group VIII metal; - drying and then calcining the material.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant une phase active à base d'au moins un métal du groupe VIII, déposé sur une alumine alpha, et un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique, lequel procédé comprend au moins les étapes suivantes : - approvisionnement d'une poudre d'alumine gamma comprenant une surface spécifique comprise entre 100 et 500 m²/g; - mise en contact par enduction la poudre d'alumine gamma avec un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique; - calcination à une température comprise entre 900°C et 1300°C; - mise en contact du précurseur de catalyseur calciné avec une solution comprenant un précurseur de la phase active comprenant un métal du groupe VIII; - séchage puis calcination du matériau.

WO 2024/017702 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR COMPRENANT UN METAL DU
GROUPE VIII ET UN SUPPORT SOUS LA FORME D'UN MONOLITHE OU D'UNE
MOUSSE ENDUIT D'ALUMINE ALPHA

5 **Domaine technique**

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant une phase active à base d'un métal du groupe VIII déposé sur une alumine alpha et un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique. Le catalyseur peut être utilisé dans un procédé d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés dans une charge hydrocarbonée, notamment dans les coupes C2-C5 de vapocraquage et les essences de vapocraquage.

Etat de la technique

De nombreux catalyseurs comprenant un support en forme de monolithe ou de mousse ont été développés et fabriqués ces dernières années avec différentes techniques de fabrication. Les supports en monolithe peuvent être en matériaux céramiques comme par exemple de l'alumine ou du carbure du silicium ou du zirconium ou de la cordiérite. Les supports se présentant sous la forme de monolithe existent aussi avec des matériaux métalliques, par exemple en acier, acier inox et bien d'autres types de métaux. Les supports en mousse peuvent être en matériaux céramiques, comme par exemple de l'alumine ou du carbure du silicium ou du zirconium. Les supports mousses existent aussi avec des matériaux métalliques, par exemple en nickel, aluminium, nickel-chrome, nickel-chrome-aluminium, et bien d'autres types de métaux.

Les monolithes métalliques ou céramiques peuvent être utilisés dans diverses applications catalytiques, notamment dans le traitement des gaz d'échappement (US1969/3441381, US1971/35971653) ou en tant que catalyseur de réduction des NO_x (Tomasic, V. 2007), ou encore en hydrogénation sélective de charges hydrocarbonées comprenant des composés polyinsaturés.

L'article de revue "*Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of 1-butene under liquid phase conditions using structured catalysts*" de F.J. Méndez et al. publié dans Catalysis Today 289 (2017) 151–161 s'intéresse à l'utilisation d'un support de catalyseur sous la forme de mousses ou de monolithes métalliques pour l'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène. Ce document divulgue que l'utilisation d'un support en mousse ou en monolithe enduit de phase active de NiPd/(CeO₂-Al₂O₃) donne des bons résultats en matière de conversion et en matière de sélectivité en hydrogénation sélective du 1,3-butadiène. Les catalyseurs dont le support se présente sous la forme d'un monolithe ont une épaisseur de couche de la phase active de 18 µm ou 20 µm.

L'article "*Catalyst deactivation in liquid- and gas-phase hydrogenation acetylene using a monolithic catalyst reactor*" de Asplud et al. publié dans *Catalysis Today*, vol. 24 (181-187) 1995, s'intéresse à l'utilisation d'un support de catalyseur sous la forme de monolithe céramique en alumine- α pour l'hydrogénation sélective de l'acétylène. Ce document divulgue l'utilisation d'un support en monolithe imprégné directement avec du PdCl₂ sur les parois du monolithe, la phase active obtenue à base de palladium ayant une épaisseur de 200 μm .

La Demanderesse a mis au point un nouveau procédé de préparation d'un catalyseur comprenant une phase active à base d'un métal du groupe VIII déposée sur une alumine alpha, et un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique, ledit procédé comprenant une étape de mise en contact d'une poudre d'alumine gamma avec un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique, suivie d'une étape de calcination à haute température afin de transformer l'alumine gamma en une alumine alpha, et enfin une étape d'imprégnation du précurseur de la phase active sur le précurseur de catalyseur calciné comprenant une alumine alpha. Ce procédé de préparation particulier permet une bonne accroche de la phase active sur les parois du support après une enduction de l'alumine gamma, permettant alors de traiter à de très haute température le monolithe ou la mousse sans que l'accroche se détériore, et cela même pour des catalyseurs finaux comprenant une surface spécifique très faible.

Objets de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant une phase active à base d'au moins un métal du groupe VIII, déposée sur une alumine alpha, et un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique, lequel procédé comprend au moins les étapes suivantes :

a) on approvisionne une poudre d'alumine gamma comprenant une surface spécifique comprise entre 100 et 500 m²/g ;

b) on met en contact par enduction ladite poudre d'alumine gamma de l'étape a) avec un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique pour obtenir un précurseur de catalyseur comprenant une alumine gamma ;

c) on calcine le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 900°C et 1300°C pour obtenir un précurseur de catalyseur calciné comprenant une alumine alpha ;

d) on met en contact le précurseur de catalyseur calciné obtenu à l'issue de l'étape c) avec une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII pour obtenir un matériau ;

e) on sèche le matériau obtenu à l'issue de l'étape d) à une température inférieure à 250°C puis on calcine le matériau séché à une température comprise entre 250°C et 550°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit métal du groupe VIII est le palladium.

5

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en palladium est comprise entre 0,005 et 1% poids en élément palladium par rapport au poids total du catalyseur.

10 Dans un mode de réalisation selon l'invention, lorsque le support se présente sous la forme d'une mousse céramique ou métallique, ladite étape b) comprend les sous-étapes suivantes :

b1) on disperse la poudre d'alumine gamma dans une solution à base d'acide nitrique et d'eau, puis on broie le précurseur de catalyseur dispersé de manière à obtenir une suspension ;

b2) on enduit la mousse céramique ou métallique de ladite suspension obtenue à l'issue de l'étape b1) par trempage-retrait ;

15 b3) on réalise :

- soit une étape de centrifugation de la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b2) ;

- soit une étape de soufflage de la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b2) ;

20 b4) optionnellement, on sèche la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b3) à une température comprise entre 80°C et 220°C ;

b5) on calcine la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b3), optionnellement à l'issue de l'étape b4), à une température comprise entre 250°C et 550°C.

25 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit support se présente sous la forme d'une mousse métallique choisie parmi les mousses en nickel, aluminium, fer, cuivre, nickel-chrome, nickel-chrome-aluminium, nickel-fer-chrome-aluminium, fer-chrome-aluminium, nickel-aluminium, inox.

30 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit support se présente sous la forme d'une mousse céramique choisie parmi les mousses en alumine (Al_2O_3), silice-alumine, carbure de silicium (SiC), phosphore-alumine, magnésie (MgO), oxyde de zinc, oxyde de zirconium (ZrO_2), cordiérite ($Al_3Mg_2AlSi_5O_{18}$).

35 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit catalyseur comprend une surface géométrique comprise entre 1000 et 7000 m^2/m^3 .

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit catalyseur comprend un diamètre des pores compris entre 0,2 et 1,5 mm.

5 Dans un mode de réalisation selon l'invention, lorsque le support se présente sous la forme d'un monolithe céramique ou métallique, ladite étape b) comprend les sous-étapes suivantes :
b1') on disperse la poudre d'alumine gamma dans une solution à base d'acide nitrique et d'eau, puis on broie le précurseur de catalyseur dispersé de manière à obtenir une suspension ;
b2') on enduit le support se présentant sous la forme d'un monolithe céramique ou métallique de ladite suspension obtenue à l'issue de l'étape b1') par trempage-retrait ;
10 b3') on réalise une étape de soufflage du monolithe céramique ou métallique enduit obtenu à l'issue de l'étape b2');
b4') optionnellement, on sèche du monolithe céramique ou métallique enduit obtenu à l'issue de l'étape b3') à une température comprise entre 80°C et 220°C ;
b5') on calcine du monolithe céramique ou métallique enduit obtenue à l'issue de l'étape b3'),
15 optionnellement à l'issue de l'étape b4'), à une température comprise entre 250°C et 550°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit support se présente sous la forme d'un monolithe métallique choisi parmi les monolithes en acier, inox, nickel, aluminium, fer, cuivre, nickel-chrome, nickel-chrome-aluminium, fer-chrome-aluminium.

20

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit support se présente sous la forme d'un monolithe céramique choisi parmi les monolithes en alumine (Al_2O_3), silice-alumine, carbure de silicium (SiC), phosphore-alumine, magnésie (MgO), oxyde de zinc, oxyde de zirconium (ZrO_2), cordiérite ($Al_3Mg_2AlSi_5O_{18}$).

25

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit support comprend un nombre de canaux par unité de longueur (CPSI) entre 300 et 1200.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la surface géométrique dudit catalyseur est
30 comprise entre 1500 m^2/m^3 et 5000 m^2/m^3 .

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique approvisionné à l'étape d) est préalablement calciné sous air à une température comprise entre 300°C et 800°C pendant
35 une durée comprise entre 2 et 8 heures.

Description détaillée

Définitions

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, 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII (ou VIII B) selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

Le volume poreux total et la surface spécifique (S_{BET}) de l'alumine sont mesurés par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140° au moyen d'un appareil modèle Autopore® IV de la marque Micromeritics®.

- 10 Les supports monolithes ou mousses (céramiques ou métalliques) sont généralement caractérisés par la densité et la taille des canaux, plus spécifiquement par le nombre de canaux par unité de longueur que l'on appelle CPSI (« *Channels per square inch* » selon la terminologie anglo-saxonne). Comme son abréviation l'indique, il correspond au nombre de canaux interceptés par une section de 1 x 1 pouce (« *inch* » selon la terminologie anglo-saxonne) soit 2,54 x 2,54 cm. Dans la présente demande, les supports monolithes ou mousses (céramiques ou métalliques) sont caractérisés par le nombre de canaux par unité de longueur (CPSI). Il est à noter que la valeur du CPSI d'un catalyseur comprenant un tel support en monolithe ou en mousse ne change pas, quelle que soit l'épaisseur de la couche de la phase active du catalyseur.
- 20 La porosité de la mousse ou du monolithe peut être calculée par la formule suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_{mat}}$$

avec :

ε : porosité ou taux de vide de la mousse ou du monolithe ;

25 ρ_m : densité de la mousse ou du monolithe ;

ρ_{mat} : densité du matériau de la mousse ou du monolithe.

La teneur en métal du groupe VIII est mesurée par fluorescence X.

30 Procédé de préparation

Le procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant une phase active à base d'au moins un métal du groupe VIII, déposée sur une alumine alpha, et un

support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique, lequel procédé comprend au moins les étapes suivantes :

- a) on approvisionne une poudre d'alumine gamma comprenant une surface spécifique comprise entre 100 et 500 m²/g ;
- 5 b) on met en contact par enduction ladite poudre d'alumine gamma de l'étape a) avec un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique pour obtenir un précurseur de catalyseur comprenant une alumine gamma ;
- c) on calcine le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 900°C et 1300°C pour obtenir un précurseur de catalyseur calciné comprenant
- 10 une alumine alpha ;
- d) on met en contact le précurseur de catalyseur calciné obtenu à l'issue de l'étape c) avec une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII pour obtenir un matériau ;
- e) on sèche le matériau obtenu à l'issue de l'étape d) à une température inférieure à 250°C
- 15 puis on calcine le matériau séché à une température comprise entre 250°C et 550°C ;
- f) optionnellement, on réalise une étape de réduction du catalyseur obtenu à l'issue de l'étape e) en présence d'un gaz réducteur à une température comprise entre 80°C et 450°C.

Les étapes dudit procédé de préparation sont décrites en détail ci-après.

20

Etape a)

Selon l'étape a), on approvisionne une alumine gamma comprenant une surface spécifique comprise entre 100 et 500 m²/g, de préférence comprise entre 120 et 450 m²/g, et encore plus préférentiellement entre 150 et 300 m²/g, ladite alumine gamma se présentant sous la forme

25 d'une poudre.

L'alumine, peut comprendre des impuretés telles que les oxydes de métaux des groupes IIA, IIIB, IVB, IIB, IIIA, IVA selon la classification CAS, de préférence la silice, le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium, ou

30 encore des métaux alcalins, de préférence le lithium, le sodium ou le potassium, et/ou les alcalino-terreux, de préférence le magnésium, le calcium, le strontium ou le baryum ou encore du soufre.

Selon l'étape a), l'alumine se présente sous la forme d'une poudre comprenant un diamètre médian inférieur ou égal à 250 µm, de préférence comprise entre 10 et 250 µm, et encore plus préférentiellement entre 50 et 150 µm. Le terme "diamètre médian" désigne ici le diamètre

35 d'une sphère équivalente tel que 50 % des particules, en volume, ont un diamètre supérieur

et 50 % un diamètre inférieur. L'alumine peut être mise en forme de poudre par toute technique bien connue de l'Homme du métier, par exemple par broyage et tamisage.

5 Avantageusement, le volume total poreux de l'alumine est 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.

Etape b)

10 Selon l'étape b), on met en contact la poudre d'alumine gamma approvisionné à l'étape a) avec un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique.

15 Avantageusement, le support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique utilisé à l'étape b) est préalablement calciné sous air à une température comprise entre 300°C et 800 °C pendant une durée comprise avantageusement entre 2 et 8 heures afin de favoriser l'accroche de la poudre d'alumine sur ledit support.

20 La mise en contact de la poudre d'alumine gamma avec le support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique est réalisée par enduction (« *washcoat* » selon la terminologie anglo-saxonne).

25 Dans un mode de réalisation selon l'invention, on réalise une étape b) de mise en contact de la poudre d'alumine gamma de l'étape a) avec un support se présentant sous la forme d'une mousse céramique ou métallique. Dans ce mode de réalisation particulier, l'étape b) comprend avantageusement les sous-étapes suivantes :

b1) on disperse la poudre d'alumine gamma dans une solution à base d'acide nitrique et d'eau, puis on broie le précurseur de catalyseur dispersé de manière à obtenir une suspension (« *slurry* » selon la terminologie anglo-saxonne) avantageusement au moyen d'un broyeur à billes, pendant une durée de préférence comprise entre 15 et 30 heures, plus
30 préférentiellement entre 18 et 28 heures, de manière à obtenir une suspension comprenant avantageusement des particules de précurseur de catalyseur calciné comprenant une taille moyenne inférieure à 1 µm ;

b2) on enduit la mousse céramique ou métallique de ladite suspension obtenue à l'issue de l'étape b1) par trempage-retrait ;

35 b3) on réalise :

- soit une étape de centrifugation (« *spin-coating* » selon la terminologie anglo-saxonne) de la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b2) afin de retirer l'excès

de slurry, de préférence à une vitesse comprise entre 4000 et 8500 tours/minute, de préférence entre 4500 et 8000 tours/minute ;

- soit une étape de soufflage de la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b2) avantageusement au moyen d'un gaz inerte ou sous air. La technique de soufflage est bien connue de l'Homme du métier.

De préférence, on réalise une étape de centrifugation de la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b2) afin de retirer l'excès de slurry, de préférence à une vitesse comprise entre 4000 et 8500 tours/minute, de préférence entre 4500 et 8000 tours/minute ;

b4) optionnellement, on sèche la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b3) à une température comprise entre 80°C et 220°C, de préférence entre 90°C et 150°C, pendant une durée comprise avantageusement entre 6 et 30 heures, de préférence entre 8 et 24 heures ;

b5) on calcine la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b3), optionnellement à l'issue de l'étape b4), à une température comprise entre 250°C et 550°C, de préférence entre 320°C et 450°C, pendant une durée comprise avantageusement entre 1 et 6 heures, de préférence entre 2 et 4 heures.

Lorsque le support du catalyseur se présente sous la forme d'une mousse céramique, ladite mousse est de préférence choisie parmi les mousses en alumine (Al_2O_3), silice-alumine, carbure de silicium (SiC), phosphore-alumine, magnésie (MgO), oxyde de zinc, oxyde de zirconium (ZrO_2), cordiérite ($\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$). De préférence, ladite mousse céramique est en alumine (Al_2O_3), silice-alumine, phosphore-alumine, ou carbure de silicium (SiC).

Lorsque le support du catalyseur se présente sous la forme d'une mousse métallique, ladite mousse est de préférence choisie parmi les mousses en nickel, aluminium, fer, cuivre, nickel-chrome, nickel-chrome-aluminium, nickel-fer-chrome-aluminium, fer-chrome-aluminium, nickel-aluminium, inox (316L, 310SS). De préférence, ladite mousse métallique est choisie parmi les mousses en aluminium, nickel, nickel-chrome, nickel-chrome-aluminium. Ces mousses peuvent inclure des additifs tels que le molybdène, le manganèse ou encore le phosphore.

Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, on réalise une étape b) de mise en contact de la poudre d'alumine gamma de l'étape a) avec un support se présentant sous la forme d'un monolithe céramique ou métallique. Dans ce mode de réalisation particulier, l'étape b) comprend avantageusement les sous-étapes suivantes :

- b1') on disperse la poudre d'alumine gamma dans une solution à base d'acide nitrique et d'eau, puis on broie le précurseur de catalyseur dispersé de manière à obtenir une suspension (« slurry » selon la terminologie anglo-saxonne) avantageusement au moyen d'un broyeur à billes, pendant une durée de préférence comprise entre 15 et 30 heures, plus
5 préférentiellement entre 18 et 28 heures, de manière à obtenir une suspension comprenant avantageusement des particules de précurseur de catalyseur calciné comprenant une taille moyenne inférieure à 1 μm ;
- b2') on enduit le monolithe céramique ou métallique de ladite suspension obtenue à l'issue de l'étape b1') par trempage-retrait ;
- 10 b3') on réalise une étape de soufflage du monolithe céramique ou métallique enduit obtenu à l'issue de l'étape b2') avantageusement au moyen d'un gaz inerte. La technique de soufflage est bien connue de l'Homme du métier ;
- b4') optionnellement, on sèche le monolithe céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b3') à une température comprise entre 80°C et 220°C, de préférence entre 90°C et
15 150°C, pendant une durée comprise avantageusement entre 6 et 30 heures, de préférence entre 8 et 24 heures ;
- b5') on calcine la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b3'), optionnellement à l'issue de l'étape b4'), à une température comprise entre 250°C et 550°C, de préférence entre 320°C et 450°C, pendant une durée comprise avantageusement entre 1
20 et 6 heures, de préférence entre 2 et 4 heures.

Lorsque le support du catalyseur se présente sous la forme d'un monolithe métallique, ledit monolithe est de préférence choisi parmi les monolithes en acier, inox (316L, 310SS), nickel, aluminium, fer, cuivre, nickel-chrome, nickel-chrome-aluminium, fer-chrome-aluminium.

25

Lorsque le support du catalyseur se présente sous la forme d'un monolithe céramique, ledit monolithe est de préférence choisi parmi les monolithes en alumine (Al_2O_3), silice-alumine, carbure de silicium (SiC), phosphore-alumine, magnésie (MgO), oxyde de zinc, oxyde de zirconium (ZrO_2), cordiérite ($\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$). De préférence, ledit monolithe céramique est en
30 alumine (Al_2O_3), silice-alumine, phosphore-alumine, ou carbure de silicium (SiC).

A l'issue de l'étape b), le support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique est enduit d'une couche d'alumine gamma. L'épaisseur de la couche dépend du nombre d'étapes d'enduction réalisée. L'étape b) peut être répétée plusieurs fois
35 selon l'épaisseur de la couche d'alumine gamma voulue. Avantageusement, cette voie de préparation permet d'obtenir une couche d'alumine gamma sur les parois du support comprise

entre 10 µm et 150 µm, préférentiellement entre 20 µm et 100 µm et encore plus préférentiellement entre 30 µm et 90 µm.

Etape c)

5 Selon l'étape c), le précurseur de catalyseur comprenant une alumine gamma obtenu à l'issue de l'étape b) est calciné, de préférence sous air de combustion, et plus préférentiellement un air de combustion du méthane, comprenant entre 40 et 80 grammes d'eau par kg d'air, un taux d'oxygène compris entre 5% et 15% volume et un taux de CO₂ compris entre 4% et 10% volume. La température de calcination est comprise entre 900°C et 1300°C, de préférence
10 entre 1000°C et 1250°C, et encore plus préférentiellement entre 1000°C et 1150°C. La calcination du support est réalisée à haute température afin de transformer l'alumine gamma en une alumine alpha.

La durée de calcination est généralement comprise entre 0,25 heure et 10 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

15

Etape d)

Selon l'étape d), on met en contact le précurseur de catalyseur calciné comprenant une alumine alpha obtenu à l'issue de l'étape c) avec une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII pour obtenir un
20 précurseur de catalyseur. Le dépôt du précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII peut être réalisé par toute méthode bien connue de l'Homme du métier. En particulier, ladite étape d) peut être réalisée 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 consistant par exemple en la
25 mise en contact du précurseur de catalyseur calciné obtenu à l'issue de l'étape c) 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, contenant au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII au moins partiellement à l'état dissous,
30 ou encore en la mise en contact du précurseur de catalyseur calciné obtenu à l'issue de l'étape c) avec au moins une solution colloïdale d'au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII, sous forme oxydée ou sous forme réduite. 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.

35

De manière préférée, ladite étape d) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le précurseur de catalyseur calciné obtenu à l'issue de l'étape c) avec une

solution, contenant au moins un précurseur de phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII, dont le volume de la solution est compris entre 0,3 et 1,5 fois le volume poreux du support à imprégner.

- 5 Le métal du groupe VIII de la phase active est de préférence choisi parmi le nickel, le platine, le palladium. De préférence, le métal du groupe VIII est le palladium ou le platine et plus préférentiellement le palladium.

Lorsque le métal du groupe VIII est le palladium, la concentration en palladium en solution est ajustée selon le volume poreux du support encore disponible de façon à obtenir sur le catalyseur final une teneur en palladium généralement comprise entre 0,005 et 1% poids dudit
10 élément par rapport au poids total du catalyseur, de préférence compris entre 0,01 et 0,7% poids, et encore plus préférentiellement compris entre 0,02 et 0,5% poids, de manière encore plus préférée entre 0,025 et 0,3% poids.

- 15 Lorsque le précurseur de la phase active à base d'au moins un métal du groupe VIII, de préférence le palladium, est introduit en solution aqueuse, on utilise avantageusement un précurseur 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
20 inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit support. De préférence, le précurseur est sélectionné parmi le chloropalladate de sodium et le nitrate de palladium.

Lorsque le précurseur de la phase active à base d'au moins un métal du groupe VIII, de manière préférée le palladium, est introduit sous forme d'une suspension colloïdale, on prépare une suspension colloïdale d'oxyde de métal du groupe VIII ou d'hydroxyde de métal
25 du groupe VIII, de manière préférée d'oxyde de palladium ou d'hydroxyde de palladium, en phase aqueuse par mélange d'une solution aqueuse (I) comprenant au moins un hydroxyde sélectionné dans le groupe constitué par les hydroxydes d'alcalins et les hydroxydes d'alcalino-terreux et d'une solution aqueuse (II) comprenant au moins un précurseur de phase
30 active de palladium. De préférence, ladite suspension colloïdale est généralement obtenue par hydrolyse du cation métallique, de préférence palladium, en milieu aqueux, ce qui conduit à la formation de particules d'oxyde ou d'hydroxyde métallique, de préférence de palladium, en suspension. La solution aqueuse d'hydroxyde d'alcalins ou d'hydroxyde alcalino-terreux est généralement sélectionnée dans le groupe constitué par les solutions aqueuses d'hydroxyde
35 de sodium, les solutions aqueuses d'hydroxyde de magnésium. De manière préférée, de préférence la solution aqueuse est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

A l'issue de l'étape d), le précurseur de catalyseur obtenu est généralement mûri à l'état humide pendant 5 minutes à 12 heures, de manière préférée pendant 5 minutes à 6 heures, de préférence à une température comprise entre 15°C et 45°C. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

5

Etape e)

Le matériau obtenu à l'issue de l'étape d) est séché à une température inférieure à 250°C, de manière plus préférée entre 30°C et 220°C, de manière plus préférée entre 90°C et 180°C. La durée du séchage est avantageusement comprise entre 0,5 heure et 20 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

10

Le séchage est généralement effectué sous air de combustion d'un hydrocarbure, de préférence du méthane, ou sous air chauffé comprenant entre 0 et 80 grammes d'eau par kilogramme d'air de combustion, un taux d'oxygène compris entre 5% et 25% volume et un taux de dioxyde de carbone compris entre 0% et 10% volume.

15

Après séchage, le matériau séché est calciné, de préférence sous air de combustion, et plus préférentiellement un air de combustion du méthane, comprenant entre 40 et 80 grammes d'eau par kg d'air, un taux d'oxygène compris entre 5% et 15% volume et un taux de CO₂ compris entre 4% et 10% volume. La température de calcination est comprise entre 250°C et 550°C, de préférence entre 300°C et 480°C, et encore plus préférentiellement entre 320°C et 450°C. La durée de calcination est généralement comprise entre 0,25 heure et 10 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

20

Etape f) (étape optionnelle)

Le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape e) subit généralement une étape de réduction. Cette étape est de préférence réalisée en présence d'un gaz réducteur, soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur où est réalisée la transformation catalytique, soit ex-situ. De manière préférée, cette étape est effectuée à une température comprise entre 80°C et 450°C, de manière encore plus préférée entre 100°C et 400°C.

25

La réduction est réalisée en présence d'un gaz réducteur comprenant de préférence entre 25 vol% et 100 vol% d'hydrogène, par exemple 100% volume d'hydrogène. L'hydrogène est éventuellement complété par un gaz inerte pour la réduction, de préférence de l'argon, de l'azote ou du méthane.

30

La réduction comprend généralement une phase de montée en température puis un palier.

35

La durée du palier de réduction est généralement comprise entre 1 heure et 40 heures, de préférence entre 2 heures et 20 heures.

La Vitesse Volumétrique Horaire (V.V.H) est généralement comprise entre 150 et 3000, de préférence entre 300 et 1500 litres de gaz réducteur par heure et par litre de catalyseur.

Catalyseur

5 Le catalyseur obtenu par le procédé de préparation selon l'invention comprend une phase active à base d'au moins un métal du groupe VIII et un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique enduit d'une alumine alpha.

Le métal du groupe VIII de la phase active est de préférence choisi parmi le nickel, le platine, le palladium. De préférence, le métal du groupe VIII est le palladium ou le platine, et plus
10 préférentiellement le platine.

Lorsque le métal du groupe VIII est le palladium, la teneur en palladium est généralement comprise entre 0,005 et 1% poids dudit élément par rapport au poids total du catalyseur, de préférence compris entre 0,01 et 0,7% poids, et encore plus préférentiellement compris entre 0,02 et 0,5% poids, de manière encore plus préférée entre 0,025 et 0,3% poids.

15 Le catalyseur peut comprendre en outre en tant que phase active un élément du groupe IB, de préférence choisi parmi l'argent et le cuivre. De manière préférée, l'élément du groupe IB est l'argent. La teneur en élément du groupe IB est de préférence comprise entre 0,01 et 0,3% poids par rapport au poids total du catalyseur, plus préférentiellement comprise entre 0,015 et 0,2% poids.

20

Support

Le support se présente sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique.

25 i) Monolithe céramique ou métallique

Lorsque le support se présente sous la forme d'un monolithe céramique ou métallique, ledit support comprend un nombre de canaux par unité de longueur (CPSI) entre 300 et 1200.

De préférence, le nombre de canaux par unité de longueur (CPSI) dudit support est compris entre 300 et 1200, de préférence entre 350 et 1000, plus préférentiellement entre 400 et 700,
30 et encore plus préférentiellement entre 450 et 750.

De préférence, la surface géométrique dudit catalyseur est comprise entre 1500 m²/m³ et 5000 m²/m³, de préférence entre 1500 m²/m³ et 4000 m²/m³, et encore plus préférentiellement entre 2000 m²/m³ et 4000 m²/m³.

De préférence, l'épaisseur de la paroi du catalyseur est comprise entre 0,08 mm et 0,5 mm,
35 plus préférentiellement entre 0,1 mm et 0,4 mm.

De préférence, le taux de porosité dudit catalyseur est compris entre 15% et 90%, de préférence entre 20% et 90%, et plus préférentiellement compris entre 20% et 70%.

De préférence, la phase active se présente sous la forme d'une couche sur les parois dudit support, l'épaisseur de ladite couche de phase active étant compris entre 30 μm et 150 μm , de préférence entre 60 μm et 100 μm , et encore plus préférentiellement entre 60 μm et 90 μm .

Lorsque le support du catalyseur se présente sous la forme d'un monolithe métallique, ledit monolithe est de préférence choisi parmi les monolithes en acier, inox (316L, 310SS), nickel, aluminium, fer, cuivre, nickel-chrome, nickel-chrome-aluminium, fer-chrome-aluminium.

Lorsque le support du catalyseur se présente sous la forme d'un monolithe céramique, ledit monolithe est de préférence choisi parmi les monolithes en alumine (Al_2O_3), silice-alumine, carbure de silicium (SiC), phosphore-alumine, magnésie (MgO), oxyde de zinc, oxyde de zirconium (ZrO_2), cordiérite ($\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$). De préférence, ledit monolithe céramique est en alumine (Al_2O_3), silice-alumine, phosphore-alumine, ou carbure de silicium (SiC).

ii) Mousse métallique ou céramique

Lorsque le support se présente sous la forme d'une mousse métallique ou céramique, ledit catalyseur comprend une surface géométrique comprise entre 1000 et 7000 m^2/m^3 et un diamètre des pores compris entre 0,2 et 1,5 mm.

De préférence, la surface géométrique dudit catalyseur est comprise entre 2000 et 5000 m^2/m^3 , et encore plus préférentiellement entre 2000 et 4000 m^2/m^3 .

De préférence, le diamètre des pores dudit catalyseur est compris entre 0,3 et 1,5 mm, et encore plus préférentiellement entre 0,5 et 1,5 mm.

De préférence, le taux de porosité dudit catalyseur est compris entre 75 et 90% lorsque le support est une mousse céramique.

De préférence, le taux de porosité dudit catalyseur est compris entre 75 et 95% lorsque le support est une mousse métallique.

Lorsque le support du catalyseur se présente sous la forme d'une mousse métallique, ladite mousse est de préférence choisie parmi les mousses en nickel, aluminium, fer, cuivre, nickel-chrome, nickel-chrome-aluminium, nickel-fer-chrome-aluminium, fer-chrome-aluminium, nickel-aluminium, inox (316L, 310SS). De préférence, ladite mousse métallique est choisie parmi les mousses en aluminium, nickel, nickel-chrome, nickel-chrome-aluminium. Ces mousses peuvent inclure des additifs tels que le molybdène, le manganèse ou encore le phosphore.

Lorsque le support du catalyseur se présente sous la forme d'une mousse céramique, ladite mousse est de préférence choisie parmi les mousses en alumine (Al_2O_3), silice-alumine, carbure de silicium (SiC), phosphore-alumine, magnésie (MgO), oxyde de zinc, oxyde de zirconium (ZrO_2), cordiérite ($\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$). De préférence, ladite mousse céramique est en alumine (Al_2O_3), silice-alumine, phosphore-alumine, ou carbure de silicium (SiC).

De préférence, la phase active se présente sous la forme d'une couche sur les parois dudit support, l'épaisseur de ladite couche de phase active étant compris entre 10 μm et 150 μm , préférentiellement entre 20 μm et 100 μm et encore plus préférentiellement entre 30 μm et 90 μm .

5

Utilisation du catalyseur

Le catalyseur obtenu par le procédé selon l'invention peut être utilisé dans un procédé d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule, tels que les dioléfiniques et/ou les acétyléniques et/ou les alcénylaromatiques, contenus dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C, lequel procédé étant réalisé à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) comprise entre 0,1 et 200 h^{-1} lorsque le procédé est réalisé en phase liquide, ou à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 1000 et à une vitesse volumique horaire entre 100 et 40000 h^{-1} lorsque le procédé est réalisé en phase gazeuse.

Les composés organiques mono-insaturés tels que par exemple l'éthylène et le propylène, sont à la source de la fabrication de polymères, de matières plastiques et d'autres produits chimiques à valeur ajoutée. Ces composés sont obtenus à partir du gaz naturel, du naphta ou du gazole qui ont été traités par des procédés de vapocraquage ou de craquage catalytique. Ces procédés sont opérés à haute température et produisent, en plus des composés mono-insaturés recherchés, des composés organiques polyinsaturés tels que l'acétylène, le propadiène et le méthylacétylène (ou propyne), le 1-2-butadiène et le 1-3-butadiène, le vinylacétylène et l'éthylacétylène, et d'autres composés polyinsaturés dont le point d'ébullition correspond à la coupe C5+ (composés hydrocarbonés ayant au moins 5 atomes de carbone), en particulier des composés dioléfiniques ou styréniques ou indéniques. Ces composés polyinsaturés sont très réactifs et conduisent à des réactions parasites dans les unités de polymérisation. Il est donc nécessaire de les éliminer avant de valoriser ces coupes.

L'hydrogénation sélective est le principal traitement développé pour éliminer spécifiquement les composés polyinsaturés indésirables de ces charges d'hydrocarbures. Elle permet la conversion des composés polyinsaturés vers les alcènes ou aromatiques correspondants en évitant leur saturation totale et donc la formation des alcanes ou naphènes correspondants. Dans le cas d'essences de vapocraquage utilisées comme charge, l'hydrogénation sélective permet également d'hydrogéner sélectivement les alcénylaromatiques en aromatiques en évitant l'hydrogénation des noyaux aromatiques.

La charge d'hydrocarbures traitée dans le procédé d'hydrogénation sélective a un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C et contient au moins 2 atomes de carbone par molécule et comprend au moins un composé polyinsaturé. On entend par « composés polyinsaturés » des composés comportant au moins une fonction acétylénique et/ou au moins

5 une fonction diénique et/ou au moins une fonction alcénylaromatique.

Plus particulièrement, la charge est sélectionnée dans le groupe constitué par une coupe C2 de vapocraquage, une coupe C2-C3 de vapocraquage, une coupe C3 de vapocraquage, une coupe C4 de vapocraquage, une coupe C5 de vapocraquage et une essence de vapocraquage encore appelée essence de pyrolyse ou coupe C5+.

10 La coupe C2 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition suivante : entre 40 et 95 % poids d'éthylène, de l'ordre de 0,1 à 5 % poids d'acétylène, le reste étant essentiellement de l'éthane et du méthane. Dans certaines coupes C2 de vapocraquage, entre 0,1 et 1 % poids de composés en C3 peut aussi être présent.

15 La coupe C3 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition moyenne suivante : de l'ordre de 90 % poids de propylène, de l'ordre de 1 à 8 % poids de propadiène et de méthylacétylène, le reste étant essentiellement du propane. Dans certaines coupes C3, entre 0,1 et 2 % poids de composés en C2 et de composés en C4 peut aussi être présent.

20 Une coupe C2 - C3 peut aussi être avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention. Elle présente par exemple la composition suivante : de l'ordre de 0,1 à 5 % poids d'acétylène, de l'ordre de 0,1 à 3 % poids de propadiène et de méthylacétylène, de l'ordre de 30 % poids d'éthylène, de l'ordre de 5 % poids de propylène, le reste étant essentiellement du méthane, de l'éthane et du propane. Cette charge

25 peut aussi contenir entre 0,1 et 2 % poids de composés en C4.

La coupe C4 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition massique moyenne suivante : 1 % poids de butane, 46,5 % poids de butène, 51 % poids de butadiène, 1,3 % poids de vinylacétylène et 0,2 % poids de butyne. Dans certaines coupes C4, entre 0,1

30 et 2 % poids de composés en C3 et de composés en C5 peut aussi être présent.

La coupe C5 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition suivante : 21 % poids de pentanes, 45 % poids de pentènes, 34 % poids de pentadiènes.

L'essence de vapocraquage ou essence de pyrolyse, avantageusement utilisée pour la mise

35 en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, correspond à une coupe hydrocarbonée dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 10 et 250°C. Les hydrocarbures polyinsaturés à hydrogéner présents dans

ladite essence de vapocraquage sont en particulier des composés dioléfiniques (butadiène, isoprène, cyclopentadiène...), des composés styréniques (styrène, alpha-méthylstyrène...) et des composés indéniques (indène...). L'essence de vapocraquage comprend généralement la coupe C5-C12 avec des traces de C3, C4, C13, C14, C15 (par exemple entre 0,1 et 3% poids pour chacune de ces coupes). Par exemple, une charge formée d'essence de pyrolyse a généralement une composition suivante : 5 à 30 % poids de composés saturés (paraffines et naphthènes), 40 à 80 % poids de composés aromatiques, 5 à 20 % poids de mono-oléfines, 5 à 40 % poids de dioléfines, 1 à 20 % poids de composés alcénylaromatiques, l'ensemble des composés formant 100 %. Elle contient également de 0 à 1000 ppm poids de soufre, de préférence de 0 à 500 ppm poids de soufre.

De manière préférée, la charge d'hydrocarbures polyinsaturés traitée conformément au procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention est une coupe C2 de vapocraquage, ou une coupe C2-C3 de vapocraquage, ou une essence de vapocraquage.

Le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention vise à éliminer lesdits hydrocarbures polyinsaturés présents dans ladite charge à hydrogéner sans hydrogéner les hydrocarbures monoinsaturés. Par exemple, lorsque ladite charge est une coupe C2, le procédé d'hydrogénation sélective vise à hydrogéner sélectivement l'acétylène. Lorsque ladite charge est une coupe C3, le procédé d'hydrogénation sélective vise à hydrogéner sélectivement le propadiène et le méthylacétylène. Dans le cas d'une coupe C4, on vise à éliminer le butadiène, le vinylacétylène (VAC) et le butyne, dans le cas d'une coupe C5, on vise à éliminer les pentadiènes. Lorsque ladite charge est une essence de vapocraquage, le procédé d'hydrogénation sélective vise à hydrogéner sélectivement lesdits hydrocarbures polyinsaturés présents dans ladite charge à traiter de manière à ce que les composés dioléfiniques soient partiellement hydrogénés en mono-oléfines et que les composés styréniques et indéniques soient partiellement hydrogénés en composés aromatiques correspondants en évitant l'hydrogénation des noyaux aromatiques.

La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation sélective est par exemple réalisée par injection, en courant ascendant ou descendant, de la charge d'hydrocarbures polyinsaturés 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 polyinsaturés peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs ré-injection(s) de l'effluent, issu dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation sélective, 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 sélective 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.

5 L'hydrogénation sélective des coupes C2, C2-C3, C3, C4, C5 et C5+ de vapocraquage peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide pour les coupes C3, C4, C5 et C5+ et en phase gazeuse pour les coupes C2 et C2-C3. Une réaction en phase liquide permet d'abaisser le coût énergétique et d'augmenter la durée de cycle du catalyseur.

10 D'une manière générale, l'hydrogénation sélective d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C s'effectue à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. (définie comme le rapport du débit volumique de charge sur le

15 volume du catalyseur) comprise entre 0,1 et 200 h⁻¹ pour un procédé réalisé en phase liquide, ou à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 1000 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 100 et 40000 h⁻¹ pour un procédé réalisé en phase gazeuse.

20 Dans un mode de réalisation selon l'invention, lorsqu'on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une essence de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est généralement compris entre 0,5 et 10, de préférence entre 0,7 et 5,0 et de manière encore plus préférée entre 1,0 et 2,0, la température est comprise entre 0 et 200°C, de préférence entre 20 et 200 °C et de manière encore plus préférée entre 30 et 180°C, la vitesse volumique

25 horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 0,5 et 100 h⁻¹, de préférence entre 1 et 50 h⁻¹ et la pression est généralement comprise entre 0,3 et 8,0 MPa, de préférence entre 1,0 et 7,0 MPa et de manière encore plus préférée entre 1,5 et 4,0 MPa.

30 Plus préférentiellement, on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une essence de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est compris entre 0,7 et 5,0, la température est comprise entre 20 et 200°C, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 1 et 50 h⁻¹ et la pression est comprise entre 1,0 et 7,0 MPa.

35 Encore plus préférentiellement, on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une essence de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est compris entre 1,0 et 2,0, la température est comprise entre 30 et 180°C, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 1 et 50 h⁻¹ et la pression est comprise entre 1,5 et 4,0 MPa.

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

5 Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, lorsqu'on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une coupe C2 de vapocraquage et/ou une coupe C2-C3 de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est généralement compris entre 0,5 et 1000, de préférence entre 0,7 et 800, la température est comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 15 et 280 °C, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise
10 généralement entre 100 et 40000 h⁻¹, de préférence entre 500 et 30000 h⁻¹ et la pression est généralement comprise entre 0,1 et 6,0 MPa, de préférence entre 0,2 et 5,0 MPa.

Exemple 1 : Catalyseur Pd sur support mousse métallique NiCr

Dans cet exemple, le support est une mousse métallique NiCr (fournisseur RECEMAT®) pré-
15 traitée à 600°C pour éliminer les contaminants organiques et favoriser l'accroche du précurseur de catalyseur sur le support.

Une suspension à base d'une poudre d'alumine gamma de surface spécifique de 212 m²/g (SDA 500, Sasol) est préparée en dispersant la poudre d'alumine dans une solution acide
20 nitrique + eau. Cette suspension est placée dans un broyeur à billes pendant 24 heures pour homogénéiser et réduire la taille des particules d'alumine (< 1 µm).

On réalise ensuite une étape d'enduction (en un ou plusieurs cycles d'enduction – cf. Tableau 1) via un protocole comprenant les sous-étapes suivantes :

- 25
- immersion de support dans le slurry (trempage-retrait) ;
 - soufflage sous air pour favoriser un dépôt homogène et retirer l'excès de slurry ;
 - séchage à une température de 120°C pendant 12 heures ;
 - calcination à 500°C pendant 2 heures.

30 Après l'étape d'enduction, le précurseur de catalyseur obtenu est calciné dans four à moufle à 1100°C pendant 13 heures sous atmosphère statique avec une rampe de montée en température de 10°C/min.

Le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape de calcination comprend les caractéristiques
35 suivantes :

- surface spécifique, mesurée par porosimétrie mercure : 6 m²/gAl₂O₃

- volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure : 0,65 ml/g Al₂O₃ (* Volume injecté à P_{max} ≈ 400 MPa soit d_{pores} ≈ 3,6 nm).

Une solution colloïdale de particules d'oxyde de palladium est préparée avec une concentration de 0,23 % poids en élément palladium en présence d'hydroxyde de sodium.

Un volume correspondant au volume poreux total de l'alumine enduite sur le support (VPT = 0,65 ml/g) de la solution colloïdale est ensuite déposé en goutte à goutte sur toute la surface du support enduit. S'en suit une maturation de 30 minutes à température ambiante. Le matériau obtenu est ensuite séché dans une étuve à 45°C pendant 48 heures puis calciné en four tubulaire à 450°C pendant 2 heures.

Test d'accroche – Protocole : afin de vérifier la bonne accroche de la phase active sur le support, chaque échantillon de catalyseur est séché, pesé, puis placé dans de l'éther de pétrole puis mis aux ultrasons pendant 30 minutes à température ambiante. Ensuite, l'éther de pétrole est évaporé à température ambiante et les catalyseurs sont séchés à une température de 150°C pour être à nouveau pesés.

Le test a été réalisé sur 6 échantillons différents afin de vérifier la répétabilité du procédé de préparation. Les résultats sont présentés dans le tableau 1 ci-après.

Table 1

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Nombre de cycle d'enduction	2	2	2	3	3	2
Masse échantillon avant ultra-son (g)	0,816	0,852	0,691	1,096	1,055	0,709
Masse échantillon après ultra-son	0,807	0,839	0,686	1,085	1,047	0,708
Perte (%)	1,1	1,5	0,7	1	0,8	0,2

Le procédé de préparation selon l'invention permet d'obtenir des catalyseurs dont la phase active de palladium présente une bonne accroche sur les parois du support se présentant sous la forme d'une mousse métallique NiCr, car la perte en masse après test reste inférieure à 2%.

Exemple 2 : Catalyseur Pd sur support monolithe FeCrAl

Dans cet exemple, le support est un monolithe en FeCrAl (fournisseur Bercy®, CPSI = 600, hauteur 2,5 cm) pré-traitée à 500°C pour éliminer les contaminants organiques et favoriser l'accroche du précurseur de catalyseur sur le support.

5 Une suspension à base d'une poudre d'alumine gamma de surface spécifique de 212 m²/g (SDA 500, Sasol) est préparée en dispersant la poudre d'alumine dans une solution acide nitrique + eau. Cette suspension est placée dans un broyeur à billes pendant 24 heures pour homogénéiser et réduire la taille des particules d'alumine (< 1 µm).

On réalise ensuite une étape d'enduction (en un ou plusieurs cycles d'enduction – cf. Tableau 2) via un protocole comprenant les sous-étapes suivantes :

- immersion de support dans le slurry (trempage-retrait) ;
- 10 - soufflage sous air pour favoriser un dépôt homogène et retirer l'excès de slurry ;
- séchage à une température de 120°C pendant 12 heures ;
- calcination à 500°C pendant 2 heures.

15 Après l'étape d'enduction, le précurseur de catalyseur obtenu est calciné dans four à moufle à 1100°C pendant 10 heures sous atmosphère statique avec une rampe de montée en température de 10°C/min.

Le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape de calcination comprend les caractéristiques suivantes :

- 20 - surface spécifique, mesurée par porosimétrie mercure : 6 m²/gAl₂O₃
- volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure : 0,48 ml/g Al₂O₃ (* Volume injecté à P_{max} ≈ 400 MPa soit d_{pores} ≈ 3,6 nm).

25 Une solution colloïdale de particules d'oxyde de palladium est préparée avec une concentration de 0,20 % poids en élément palladium en présence d'hydroxyde de sodium.

Un volume correspondant au volume poreux total de l'alumine enduite sur le support (VPT = 0,65 ml/g) de la solution colloïdale est ensuite déposé en goutte à goutte sur toute la surface du support enduit. S'en suit une maturation de 30 minutes à température ambiante. Le matériau obtenu est ensuite séché dans une étuve à 45°C pendant 48 heures puis calciné en
30 four tubulaire à 450°C pendant 2 heures.

Le catalyseur est testé via un test d'accroche dans les mêmes conditions opératoires que l'exemple 1. Le test a été réalisé sur 4 échantillons différents afin de vérifier la répétabilité du procédé de préparation. Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ci-après.

35

Table 2

Echantillon	1	2	3	4
Nombre de cycle d'enduction	2	2	2	2
Masse échantillon avant ultra-son (g)	0,972	1,003	1,012	1,118
Masse échantillon après ultra-son (g)	0,962	0,990	0,992	1,106
Perte (%)	1	1,3	2	1,1

5 Le procédé de préparation selon l'invention permet d'obtenir des catalyseurs dont la phase active de palladium présente une bonne accroche sur les parois du support se présentant sous la forme d'un monolithe métallique FeCrAl car la perte en masse après test reste inférieure à 1,5%.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant une phase active à base d'au moins un métal du groupe VIII, déposée sur une alumine alpha, et un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique, lequel procédé comprend au moins les étapes suivantes :
- 5
- a) on approvisionne une poudre d'alumine gamma comprenant une surface spécifique comprise entre 100 et 500 m²/g ;
- b) on met en contact par enduction ladite poudre d'alumine gamma de l'étape a) avec un support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique pour obtenir un précurseur de catalyseur comprenant une alumine gamma ;
- 10
- c) on calcine le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 900°C et 1300°C pour obtenir un précurseur de catalyseur calciné comprenant une alumine alpha ;
- d) on met en contact le précurseur de catalyseur calciné obtenu à l'issue de l'étape c) avec une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII pour obtenir un matériau ;
- 15
- e) on sèche le matériau obtenu à l'issue de l'étape d) à une température inférieure à 250°C puis on calcine le matériau séché à une température comprise entre 250°C et 550°C.
- 20
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit métal du groupe VIII est le palladium.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la teneur en palladium est comprise entre 0,005 et 1% poids en élément palladium par rapport au poids total du catalyseur.
- 25
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel lorsque le support se présente sous la forme d'une mousse céramique ou métallique, ladite étape b) comprend les sous-étapes suivantes :
- b1) on disperse la poudre d'alumine gamma dans une solution à base d'acide nitrique et d'eau, puis on broie le précurseur de catalyseur dispersé de manière à obtenir une suspension ;
- 30
- b2) on enduit la mousse céramique ou métallique de ladite suspension obtenue à l'issue de l'étape b1) par trempage-retrait ;

b3) on réalise :

- soit une étape de centrifugation de la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b2) ;

5 - soit une étape de soufflage de la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b2) ;

b4) optionnellement, on sèche la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b3) à une température comprise entre 80°C et 220°C ;

10 b5) on calcine la mousse céramique ou métallique enduite obtenue à l'issue de l'étape b3), optionnellement à l'issue de l'étape b4), à une température comprise entre 250°C et 550°C.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel ledit support se présente sous la forme d'une mousse métallique choisie parmi les mousses en nickel, aluminium, fer, cuivre, nickel-chrome, nickel-chrome-aluminium, nickel-fer-chrome-aluminium, fer-chrome-aluminium, nickel-
15 aluminium, inox.

6. Procédé selon l'une des revendications 4, dans lequel ledit support se présente sous la forme d'une mousse céramique choisie parmi les mousses en alumine (Al_2O_3), silice-alumine, carbure de silicium (SiC), phosphore-alumine, magnésie (MgO), oxyde de zinc, oxyde de
20 zirconium (ZrO_2), cordiérite ($Al_3Mg_2AlSi_5O_{18}$).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel ledit catalyseur comprend une surface géométrique comprise entre 1000 et 7000 m^2/m^3 .

25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, dans lequel ledit catalyseur comprend un diamètre des pores compris entre 0,2 et 1,5 mm.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel lorsque le support se présente sous la forme d'un monolithe céramique ou métallique, ladite étape b) comprend
30 les sous-étapes suivantes :

b1') on disperse la poudre d'alumine gamma dans une solution à base d'acide nitrique et d'eau, puis on broie le précurseur de catalyseur dispersé de manière à obtenir une suspension ;

b2') on enduit le support se présentant sous la forme d'un monolithe céramique ou métallique de ladite suspension obtenue à l'issue de l'étape b1') par trempage-retrait ;

- b3') on réalise une étape de soufflage du monolithe céramique ou métallique enduit obtenu à l'issue de l'étape b2');
- b4') optionnellement, on sèche du monolithe céramique ou métallique enduit obtenu à l'issue de l'étape b3') à une température comprise entre 80°C et 220°C ;
- 5 b5') on calcine du monolithe céramique ou métallique enduit obtenue à l'issue de l'étape b3'), optionnellement à l'issue de l'étape b4'), à une température comprise entre 250°C et 550°C.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel ledit support se présente sous la forme d'un monolithe métallique choisi parmi les monolithes en acier, inox, nickel, aluminium, fer, cuivre,
- 10 nickel-chrome, nickel-chrome-aluminium, fer-chrome-aluminium.
11. Procédé selon l'une des revendications 9, dans lequel ledit support se présente sous la forme d'un monolithe céramique choisi parmi les monolithes en alumine (Al_2O_3), silice-alumine, carbure de silicium (SiC), phosphore-alumine, magnésie (MgO), oxyde de zinc, oxyde de
- 15 zirconium (ZrO_2), cordiérite ($\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$).
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans lequel ledit support comprend un nombre de canaux par unité de longueur (CPSI) entre 300 et 1200.
- 20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans lequel la surface géométrique dudit catalyseur est comprise entre $1500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et $5000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel ledit support se présentant sous la forme d'un monolithe ou d'une mousse céramique ou métallique
- 25 approvisionné à l'étape d) est préalablement calciné sous air à une température comprise entre 300°C et 800°C pendant une durée comprise entre 2 et 8 heures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/069133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01J 21/04</i> (2006.01)i; <i>B01J 23/44</i> (2006.01)i; <i>B01J 35/04</i> (2006.01)i; <i>B01J 35/10</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/02</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/03</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/08</i> (2006.01)i; <i>C10G 45/40</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		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106610025 B (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP ET AL.) 26 March 2019 (2019-03-26)	1-14
Y	example 1	1-14
Y	FR 3115794 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 06 May 2022 (2022-05-06) paragraphs [0052] - [0061]	1-14
Y	FR 3117504 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 17 June 2022 (2022-06-17) paragraphs [0040] - [0047]	1-14
A	FR 2742679 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 June 1997 (1997-06-27) the whole document	1-14
A	ASPLUND STAFFAN ET AL. "Catalyst deactivation in liquid- and gas-phase hydrogenation of acetylene using a monolithic catalyst reactor" <i>CATALYSIS TODAY</i> , AMSTERDAM, NL, Vol. 24, No. 1-2, 01 June 1995 (1995-06-01), pages 181-187 DOI: 10.1016/0920-5861(95)00023-9 ISSN: 0920-5861, XP055832971 the whole document	1-14
<input 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 13 September 2023		Date of mailing of the international search report 22 September 2023
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 Zieba, Roman Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2023/069133

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	106610025	B	26 March 2019	NONE	
FR	3115794	A1	06 May 2022	CN 116648494 A	25 August 2023
				EP 4237516 A1	06 September 2023
				FR 3115794 A1	06 May 2022
				WO 2022090024 A1	05 May 2022
FR	3117504	A1	17 June 2022	CN 116583580 A	11 August 2023
				FR 3117504 A1	17 June 2022
				KR 20230117196 A	07 August 2023
				WO 2022122459 A1	16 June 2022
FR	2742679	A1	27 June 1997	DE 69615514 T2	25 April 2002
				EP 0780155 A1	25 June 1997
				ES 2164855 T3	01 March 2002
				FR 2742679 A1	27 June 1997
				JP H09173843 A	08 July 1997
				KR 970033027 A	22 July 1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2023/069133

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV.	B01J21/04	B01J23/44
	B01J37/03	B01J37/08
		C10G45/40
	B01J35/04	B01J35/10
		B01J37/02
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		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 106 610 025 B (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP ET AL.) 26 mars 2019 (2019-03-26)	1-14
Y	exemple 1	1-14
Y	FR 3 115 794 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 6 mai 2022 (2022-05-06) alinéas [0052] - [0061]	1-14
Y	FR 3 117 504 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 17 juin 2022 (2022-06-17) alinéas [0040] - [0047]	1-14
A	FR 2 742 679 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 juin 1997 (1997-06-27) le document en entier	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	"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	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"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	
"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)	"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	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
13 septembre 2023	22/09/2023	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Zieba, Roman	

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>ASPLUND STAFFAN ET AL: "Catalyst deactivation in liquid- and gas-phase hydrogenation of acetylene using a monolithic catalyst reactor", CATALYSIS TODAY, vol. 24, no. 1-2, 1 juin 1995 (1995-06-01) , pages 181-187, XP055832971, AMSTERDAM, NL ISSN: 0920-5861, DOI: 10.1016/0920-5861(95)00023-9 le document en entier -----</p>	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2023/069133

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 106610025	B	26-03-2019	AUCUN	
FR 3115794	A1	06-05-2022	CN 116648494 A	25-08-2023
			EP 4237516 A1	06-09-2023
			FR 3115794 A1	06-05-2022
			WO 2022090024 A1	05-05-2022
FR 3117504	A1	17-06-2022	CN 116583580 A	11-08-2023
			FR 3117504 A1	17-06-2022
			KR 20230117196 A	07-08-2023
			WO 2022122459 A1	16-06-2022
FR 2742679	A1	27-06-1997	DE 69615514 T2	25-04-2002
			EP 0780155 A1	25-06-1997
			ES 2164855 T3	01-03-2002
			FR 2742679 A1	27-06-1997
			JP H09173843 A	08-07-1997
			KR 970033027 A	22-07-1997