

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 142 914**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **22 13276**

⑤① Int Cl⁸ : **B 01 J 21/06 (2023.01), B 01 J 23/70, 35/60**

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 13.12.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.06.24 Bulletin 24/24.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : FAIRBRICS SAS — FR.

⑦② Inventeur(s) : ABDELLAH Ibrahim, NASRALLAH Ali
et NASR ALLAH Tawfiq.

⑦③ Titulaire(s) : FAIRBRICS SAS.

⑦④ Mandataire(s) : GROSSET FOURNIER ET DEMA-
CHY.

⑤④ Nouveau catalyseur hétérogène bimétallique, son procédé de préparation et son utilisation.

⑤⑦ La présente invention concerne un nouveau cataly-
seur supporté bimétallique comprenant du cuivre et du co-
balt sur un support en dioxyde de zirconium, de formule
CoCu/ ZrO₂, son utilisation dans la mise en œuvre d'un pro-
cédé de préparation d'éthylène glycol à partir d'un composé
oxalate par une réaction d'hydrogénation dudit composé
oxalate par de l'hydrogène (H₂) pour obtenir l'éthylène gly-
col et son utilisation dans la dépolymérisation de la bio-
masse.

(Pas de figure)

FR 3 142 914 - A1



Description

Titre de l'invention : Nouveau catalyseur hétérogène bimétallique, son procédé de préparation et son utilisation

[0001] La présente invention concerne un nouveau catalyseur hétérogène bimétallique, son procédé de préparation et son utilisation, en particulier pour la synthèse d'éthylène glycol à partir de l'hydrogénation d'oxalate.

[0002] L'éthylène glycol est une matière importante dans l'industrie chimique, permettant diverses applications comme antigel ou fluide réfrigérant, mais surtout notamment la production de fibres textiles et de résines de polyesters. L'éthylène glycol peut être utilisé comme monomère dans la fabrication de polyester, et notamment le PET (Polytéréphtalate d'éthylène) en présence d'acide téréphtalique. Le PET est un polymère très utilisé dans l'industrie du textile, qui aujourd'hui est majoritairement produit à partir de produits pétrosourcés qui génèrent une grande quantité de gaz à effet de serre, entre autres le dioxyde de carbone.

[0003] Une méthode classique de fabrication de l'éthylène glycol est réalisée à partir du naphta et est schématisé ci-dessous :

[0004] [Chem.1]

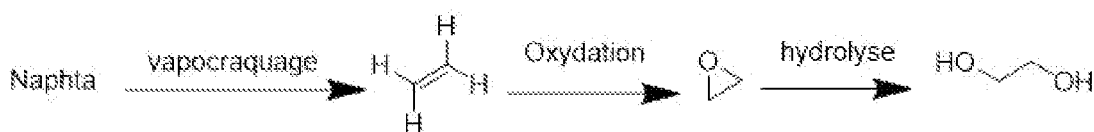


Schéma 1 : Méthode Classique de la fabrication de l'éthylène glycol

[0005] La valorisation du dioxyde de carbone CO_2 est un enjeu majeur pour diminuer les émissions de gaz à effet de serre. Une autre voie de synthèse de l'éthylène glycol est l'hydrogénation des oxalates ou des oxamides. Les oxalates sont des matières premières à forte valeur ajoutée dans l'industrie chimique. Ils sont utilisés à grande échelle pour produire divers colorants, médicaments, solvants, agents d'extraction et divers intermédiaires dans l'industrie de la chimie fine.

[0006] Ainsi la consommation de CO_2 peut être réalisée lors de la synthèse des oxalates, qui sont des précurseurs pour produire de l'éthylène glycol *via* une réaction d'hydrogénation catalysée avec des métaux de transition, comme catalyseurs homogènes ou hétérogènes, comme schématisé ci-dessous :

[0007] [Chem.2]

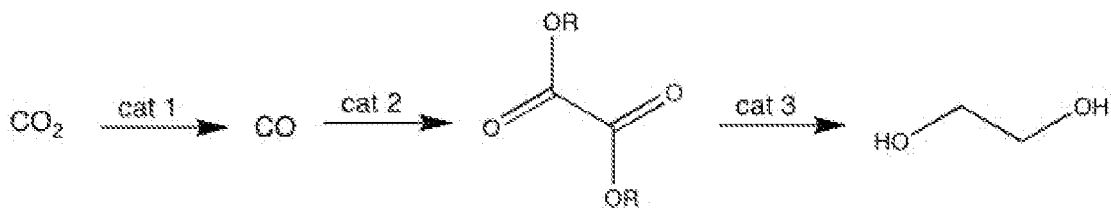


Schéma : Fabrication de l'éthylène glycol à partir du CO₂

- [0008] On désigne par catalyseur homogène à base de métaux de transition un catalyseur soluble dans le solvant de la réaction, formant une seule phase.
- [0009] Un catalyseur hétérogène à base de métaux de transition est un catalyseur qui n'est pas soluble impliquant une réaction impliquant deux phases, par exemple liquide-solide.
- [0010] De manière générale, la réaction d'hydrogénation de l'oxalate vers l'éthylène glycol est catalysée par un catalyseur comprenant un métal. Par exemple, l'étape d'hydrogénation est réalisée avec un catalyseur à base de cuivre.
- [0011] Depuis de nombreuses années, il existe un besoin d'une voie de préparation d'éthylène glycol à faible coût et respectueuse de l'environnement.
- [0012] À ce jour, il est recherché un catalyseur hétérogène, de préparation aisée, permettant une synthèse efficace d'éthylène glycol propre pour l'environnement à partir d'oxalate, facilement industrialisable et sécurisée.
- [0013] L'éthylène glycol représente aussi un composé modèle pour le clivage par action de l'hydrogène, à savoir l'hydrogénolyse, des liaisons C-C et/ou C-O des groupements diols -CHOH-CHOH- présents dans les molécules carbohydrates (polyols) contenues dans la biomasse. Ainsi un catalyseur permettant par hydrogénolyse le clivage des liaisons C-C et C-O de l'éthylène glycol permettrait une dépolymérisation de la biomasse par clivage des liaisons C-C et/ou C-O des groupements diols présents dans la biomasse.
- [0014] L'un des buts de l'invention est de proposer un procédé de préparation de l'éthylène glycol, à partir d'oxalate par une réaction utilisant un catalyseur bimétallique hétérogène, en particulier à base de cuivre et de cobalt.
- [0015] Un autre but de l'invention est un procédé de préparation de l'éthylène glycol présentant des rendements efficaces et une sélectivité importante.
- [0016] Un autre but de l'invention est la préparation d'éthylène glycol ne mettant pas en œuvre de réactifs toxiques.
- [0017] Un autre but de l'invention est la préparation d'éthylène glycol, utilisant des réactifs recyclables ou recyclés et un catalyseur hétérogène efficace et réutilisable.
- [0018] Un autre but de l'invention est de proposer un procédé d'hydrogénolyse de l'éthylène

glycol utilisant un catalyseur bimétallique hétérogène.

[0019] Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de dépolymérisation de la biomasse utilisant un catalyseur bimétallique hétérogène.

[0020] Un autre but de l'invention est de proposer un nouveau catalyseur bimétallique hétérogène sur support.

[0021] Un autre but de l'invention est de proposer un catalyseur hétérogène utilisable dans un procédé en flux continu.

[0022] Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation simple, industrialisable et optimisé de ce catalyseur.

Utilisation

[0023] Un premier objet de la présente invention est l'utilisation d'un catalyseur supporté bimétallique de formule CoCu / Support, comprenant du cobalt et du cuivre sur un support, dans la mise en œuvre d'un procédé de préparation d'éthylène glycol à partir d'un composé oxalate par une réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par de l'hydrogène (H_2) pour obtenir l'éthylène glycol.

[0024] On comprend que le catalyseur CoCu / Support est un catalyseur hétérogène, le catalyseur étant en phase solide et les réactifs étant sous forme liquide ou gazeux.

[0025] L'utilisation d'un catalyseur hétérogène a pour avantage de faciliter la séparation du catalyseur des autres espèces impliquées dans la réaction, permettant aisément de récupérer et de réutiliser le catalyseur et de limiter la contamination du produit avec les métaux de transition.

[0026] L'utilisation d'un catalyseur hétérogène a aussi pour avantage de permettre de fixer, dans le réacteur, le catalyseur dans une enceinte telle qu'une cartouche lorsqu'on opère sous flux continu et ainsi d'obtenir des produits en sortie du réacteur exempts de catalyseur.

[0027] Au sens de la présente invention, on entend par « catalyseur » ou « catalyseur supporté », un matériau constitué d'un support sur lequel sont situés des sites catalytiques. On comprend que le catalyseur bimétallique de cobalt et cuivre comprend un support et des atomes des éléments de cobalt et de cuivre. Le poids total du catalyseur correspond au poids du support et de celui des éléments cobalt et cuivre

[0028] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation d'un catalyseur supporté bimétallique CoCu / Support, comprenant du cuivre et du cobalt sur un support, dans la mise en œuvre d'un procédé de préparation d'éthylène glycol à partir d'un composé oxalate par une réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par de l'hydrogène (H_2) pour obtenir l'éthylène glycol, dans laquelle ledit support est choisi parmi le dioxyde de zirconium (ZrO_2), une silice (SiO_2) ou une alumine (Al_2O_3), en particulier le dioxyde de zirconium (ZrO_2)

[0029] *Utilisation avec un catalyseur CoCu / ZrO_2*

- [0030] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation d'un catalyseur supporté bimétallique comprenant du cobalt et du cuivre sur un support en dioxyde de zirconium, de formule $\text{CoCu} / \text{ZrO}_2$, dans la mise en œuvre d'un procédé de préparation d'éthylène glycol à partir d'un composé oxalate par une réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par de l'hydrogène (H_2) pour obtenir l'éthylène glycol.
- [0031] Les inventeurs ont observé de façon inattendue, un effet synergique entre le cuivre et le cobalt dans un catalyseur supporté bimétallique hétérogène permettant d'augmenter de façon significative le rendement et la sélectivité de la réaction d'hydrogénation des oxalates en éthylène glycol. En effet, ils ont constaté un rendement de l'ordre de 12% avec une sélectivité de 13% en mettant en œuvre un catalyseur monométallique de cuivre et des catalyseurs monométalliques à base de cobalt qui sont inactifs. L'utilisation d'un catalyseur bimétallique de cobalt et de cuivre sur support oxyde selon l'invention permet d'atteindre un rendement de 84% et une sélectivité de 95%.
- [0032] Les inventeurs ont aussi observé qu'un support en dioxyde de zirconium ZrO_2 permettait d'obtenir de meilleurs résultats par rapport à d'autres supports en oxydes tels que la silice (SiO_2), le dioxyde de cérium (CeO_2) ou l'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).
- [0033] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation d'un catalyseur supporté bimétallique comprenant du cobalt et du cuivre sur un support en dioxyde de zirconium, de formule $\text{CoCu} / \text{ZrO}_2$, dans la mise en œuvre d'un procédé de préparation d'éthylène glycol à partir d'un composé oxalate par une réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par de l'hydrogène (H_2) pour obtenir l'éthylène glycol.
- [0034] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit oxalate est choisi parmi le diméthyloxale, le diéthyloxalate, le dibenzyloxalate, le diterbutyloxalate, le diisopropyloxalate, le diphényloxalate, en particulier choisi parmi le diméthyloxale ou le diéthyloxalate, de préférence le diéthyloxalate.
- [0035] Avantageusement les oxalates utilisés peuvent être obtenus par une réaction de carbonylation d'un alcool en présence de CO et d'oxygène.
- [0036] Avantageusement le monoxyde de carbone CO pour la préparation de l'oxalate est issu de l'électrolyse du dioxyde de carbone CO_2 en monoxyde de carbone CO.
- [0037] Ainsi avantageusement la synthèse de l'éthylène glycol est réalisée à partir de la valorisation du CO_2 et d'un alcool.
- [0038] *Utilisation avec préparation du catalyseur par chimie douce*
- [0039] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur est préparé par un mélange du support sous forme de poudre et d'une solution aqueuse de sels de cuivre et de cobalt, suivi

d'un séchage et d'une calcination.

- [0040] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur est préparé par un mélange du support sous forme de poudre et d'une solution aqueuse de sels de cuivre et de cobalt, dépourvue d'additif ou de surfactant, notamment dépourvue d'une solution d'ammoniaque, suivi d'un séchage du matériau obtenu et d'une calcination de celui-ci.
- [0041] On comprend que le mélange du support sous forme de poudre et d'une solution aqueuse de sels de cuivre et de cobalt consiste en la mise en contact d'une solution de sels de cobalt et de cuivre avec un support et donc à une imprégnation du support par les sels de cobalts et de cuivre, à savoir le dépôt des atomes de cobalt et de cuivre à la surface du support.
- [0042] On entend par « séchage » une opération consistant à chauffer le matériau à l'air ambiant dans une enceinte fermée à une température de l'ordre de 60 à 100°C pendant de 10 à 24 heures afin de sécher le matériau, à savoir à éliminer les molécules d'eau, à savoir l'eau libre, adsorbée en surface ou interstitielle.
- [0043] On entend par « calcination » une opération consistant à chauffer le matériau solide à l'air ambiant dans une enceinte fermée à une température élevée de l'ordre de 400 à 1 000°C afin de l'activer ou de modifier les caractéristiques physiques du support et éliminer l'eau de constitution et les sels des précurseurs métalliques tels que les nitrates et les acétates. Après calcination, ledit matériau est dépourvu d'eau.
- [0044] Avantagusement le catalyseur utilisé est préparé comme suit avec un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- une étape A d'imprégnation d'un sel de cobalt et d'un sel de cuivre, dissous dans une solution aqueuse, dans un volume d'eau de 5 à 10 mL, sur un support en dioxyde de zirconium sous forme de poudre, avec un rapport masse de la solution / masse de support compris de 0,6 à 1,0 ;
- [0045] pour obtenir le catalyseur CoCu/ZrO₂ sous forme d'un mélange homogène,
- une étape B de séchage dudit mélange homogène, pour obtenir le catalyseur CoCu/ZrO₂ sous forme d'un mélange homogène sec,
 - une étape C d'activation, comprenant une calcination dudit mélange homogène sec pour obtenir ledit catalyseur.
- [0046] Au sens de la présente invention, on entend par « mélange homogène », le matériau homogène obtenu par le mélange d'une solution aqueuse de sels métalliques avec le support sous forme d'une poudre solide, ladite solution aqueuse de sels métalliques étant répartie de façon homogène à la surface des particules constituant le support et dans les interstices desdites particules.
- [0047] Par « mélange homogène sec » on entend un mélange homogène dans lequel la majorité des molécules d'eau libre, adsorbé en surface ou dans les interstices des

particules du support sont éliminées, par exemple par un séchage de 60 à 100°C, en particulier 80°C pour obtenir une poudre. La préparation du catalyseur entraîne la formation des oxydes métalliques non solubles correspondants car les sels métalliques des métaux tels que le nitrate, sont totalement éliminés après l'étape de calcination à 600°C.

- [0048] Avantageusement dans l'étape A d'imprégnation ladite solution aqueuse contenant les sels de cobalt et de cuivre est dépourvue d'additif et de surfactant. En d'autres termes, ladite solution aqueuse d'imprégnation consiste en une solution déminéralisée d'eau dans laquelle sont dissous les sels de cobalt et de cuivre.
- [0049] Avantageusement le sel de cobalt est du nitrate de cobalt et le sel de cuivre est du nitrate de cuivre.
- [0050] L'utilisation selon l'invention est donc mise en œuvre avec un catalyseur préparé avec une solution aqueuse, un solvant vert sans dangerosité en comparaison des solvants organiques, mis en œuvre dans l'art antérieur. Avantageusement des additifs supplémentaires et des surfactants dans la synthèse du catalyseur ne sont pas nécessaires, ce qui le rend plus industrialisable à moindre coût.
- [0051] On entend par « solvant vert » un solvant de substitution non toxique biodégradable ou agrosourcé qui possède les mêmes propriétés que les solvants toxiques qu'il remplace.
- [0052] *Utilisation avec un catalyseur présentant une caractéristique relative à la surface spécifique.*
- [0053] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 250 m²/g.
- [0054] La gamme de 1 à 250 m²/g comprend les gammes suivantes ; de 1 à 25 m²/g ; de 25 à 50 m²/g ; de 50 à 75 m²/g ; de 75 à 100 m²/g ; de 100 à 125 m²/g ; de 125 à 150 m²/g ; de 150 à 175 m²/g ; de 175 à 200 m²/g ; de 200 à 225 m²/g ; de 225 à 250 m²/g.
- [0055] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 50 m²/g.
- [0056] La gamme de 1 à 50 m²/g comprend les gammes suivantes : de 1 à 10 m²/g ; de 10 à 20 m²/g ; de 20 à 30 m²/g ; de 30 à 40 m²/g ; de 40 à 50 m²/g.
- [0057] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 10 m²/g, de préférence environ 5 m²/g.
- [0058] La gamme de 1 à 10 m²/g comprend les gammes suivantes : de 1 à 2 m²/g ; de 2 à 3 m²/g ; de 3 à 4 m²/g ; de 4 à 5 m²/g ; de 5 à 6 m²/g ; de 6 à 7 m²/g ; de 7 à 8 m²/g ; de 8 à 9 m²/g, de 9 à 10 m²/g, en particulier environ 5 m²/g.

- [0059] Les inventeurs ont constaté de façon inattendue, qu'un catalyseur bimétallique CoCu/ZrO₂ de faible surface spécifique de 1 à 50 m²/g, en particulier de 1 à 10 m²/g, préparé avec un support en ZrO₂ ayant une surface spécifique de 5 à 7 m²/g permettait des rendements et des sélectivités améliorées de la réaction d'hydrogénation des oxalates en éthylène glycol, par rapport à un catalyseur CoCu/ZrO₂ de même teneur en cobalt et en cuivre préparé avec un support ZrO₂ présentant une surface spécifique supérieure à 50 m²/g, analysée par BET. Ainsi de façon inattendue un catalyseur de faible surface spécifique d'environ 5 m²/g est plus efficace qu'un catalyseur présentant une surface spécifique supérieure à 50 m²/g en termes de rendement et de sélectivité pour la réaction d'hydrogénation des oxalates en éthylène glycol. Il serait plutôt attendu qu'un catalyseur présentant une plus grande surface spécifique soit plus favorable en termes de catalyse car favorisant les échanges.
- [0060] *Utilisation avec un catalyseur présentant une structure cristalline spécifique*
- [0061] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur comporte une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique.
- [0062] Par « système cristallin monoclinique », on désigne un système ayant pour groupe ponctuel de symétrie l'un des groupes ponctuels suivant : 2, m ou 2/m.
- [0063] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ladite phase cristalline représente de 50 à 90% en poids total du catalyseur.
- [0064] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ladite phase cristalline est de la baddeleyite.
- [0065] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle le support du catalyseur est du dioxyde de zirconium (ZrO₂) naturel cristallisant dans la baddeleyite monoclinique.
- [0066] Au sens de la présente invention, on entend par « baddeleyite » un oxyde de zirconium naturel de formule ZrO₂, contenant de 0,1% à 5 % d'oxyde d'hafnium, et cristallisant dans un système cristallin monoclinique. Les caractéristiques de la baddeleyite telles que la composition et la structure cristallographique notamment le groupe d'espace avec les dimensions de la maille cristalline sont reportées et accessibles dans l'art antérieur et connues de l'Homme du métier tels que dans Kudoh, Y. et al., (Phys Chem Minerals 13, 233–237 (1986)) ou McCullough J D. et al. (Acta Crystallographica 12 (1959) 507-511).
- [0067] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle le support du catalyseur en dioxyde de zirconium ZrO₂ comprend des impuretés telles que des atomes d'Hafnium (Hf), de Rhénium (Re) et du Silicium (Si).

- [0068] Avantageusement le ratio en pourcentage massique entre les atomes d'Hafnium et les atomes de zirconium (Hf / Zr) est inférieur à 5 %.
- [0069] Avantageusement le ratio en pourcentage massique entre les atomes de Rhénium et les atomes de zirconium (Re / Zr) est inférieur à 5 %.
- [0070] Avantageusement le ratio en pourcentage massique entre les atomes de Silicium et les atomes de zirconium (Si / Zr) est inférieur à 2 %.
- [0071] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur a une microstructure dont la taille des cristallites est de 15 à 100 nm, de préférence de 15 à 50 nm.
- [0072] La structure cristalline du catalyseur peut être analysée par diffraction des RX sur poudre. L'analyse des phases présentes et celle de leur structure sont réalisées par l'attribution des pics de diffraction présents dans le diagramme de diffraction obtenu en comparaison avec des fichiers de référence.
- [0073] La phase cristalline de la baddeleyite du dioxyde de zirconium ZrO_2 est par exemple indiquée dans le fichier de référence ICDD n° 00-037-1484.
- [0074] A partir du diagramme de diffraction, la taille des cristallites peut être évaluée selon la formule de Scherrer suivante :
- [0075] [Math.1]

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta}$$

t = taille des cristallites
k = facteur de correction = 0,89
 λ = longueur d'onde de la source
H = largeur à mi-hauteur du pic (en radian)
 θ = angle de diffraction

- [0076] La gamme « de 15 à 100 nanomètres » comprend les gammes suivantes : de 15 à 20 nm ; de 20 à 30 nm ; de 30 à 40 nm ; de 40 à 50 nm ; de 50 à 60 nm ; de 60 à 70 nm ; de 70 à 80 nm ; de 80 à 90 nm ; de 90 à 100 nm.
- [0077] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle :
- ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 250 m^2/g , en particulier de 1 à 50 m^2/g ,
 - et ledit catalyseur comporte une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique.
- [0078] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle :
- ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 10 m^2/g ,
 - et ledit catalyseur comporte une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans la baddeleyite monoclinique, dont la taille des cristallites

- est de préférence de 15 à 100 nm, et
 - éventuellement comprenant des impuretés telles que des atomes d'Hafnium (Hf), de Rhénium (Re) et du Silicium (Si).
- [0079] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 250 m²/g, en particulier de 1 à 50 m²/g, de préférence de 1 à 10 m²/g, notamment d'environ 5 m²/g,
- [0080] éventuellement dans laquelle ledit catalyseur comporte une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique, en particulier ladite phase cristalline représente de 50 à 90% en poids total du catalyseur, de préférence ladite phase cristalline est de la baddeleyite et dont la taille des cristallites est de préférence de 15 à 100 nm.
- [0081] *Utilisation avec un catalyseur présentant des teneurs en Cu et Co particulières*
- [0082] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la teneur totale des éléments bimétalliques cuivre et cobalt est de 0,5 à 25% en poids total du catalyseur.
- [0083] Le poids total du catalyseur comprend la masse du support et la masse des éléments bimétalliques cobalt et cuivre.
- [0084] La gamme de 0,5 à 25 % comprend les gammes suivantes : de 0,5 à 5% ; de 5 à 10% ; de 10 à 15% ; de 15 à 20% ; de 20 à 25%
- [0085] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la teneur totale des éléments bimétallique cuivre et cobalt est de 5 à 20% en poids total du catalyseur.
- [0086] Par « teneur totale des éléments bimétalliques cuivre et cobalt », on entend une teneur correspondant à l'addition des éléments cuivre et cobalt dans le catalyseur.
- [0087] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la teneur totale de l'élément cuivre est de 1 à 25% en poids total du catalyseur, en particulier de 1 à 10% en poids total du catalyseur.
- [0088] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la teneur totale de l'élément cobalt est de 1 à 25% en poids total du catalyseur, en particulier de 1 à 10% en poids total du catalyseur.
- [0089] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle :
- la teneur totale de l'élément cuivre est de 1 à 25% en poids total du catalyseur, en particulier de 1 à 10% en poids total du catalyseur,
 - et la teneur totale de l'élément cobalt est de 1 à 25% en poids total du catalyseur, en particulier de 1 à 10% en poids total du catalyseur.
- [0090] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que

définie ci-dessus, dans laquelle la quantité massique du cuivre est supérieure à celle du cobalt.

- [0091] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la quantité massique du cobalt est supérieure à celle du cuivre.
- [0092] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle le ratio en poids entre le cobalt et le cuivre varie de 1 : 1 à 1 : 10.
- [0093] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle le ratio en poids entre le cobalt et le cuivre varie de 1 : 1 à 1 : 5.
- [0094] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle :
- [0095] - le ratio en poids entre le cobalt et le cuivre varie de 1 : 1 à 1 : 5 ,
- [0096] - la teneur du cuivre est de 10% en poids total du catalyseur
- [0097] - et la teneur du cobalt est supérieure ou égale à 2% en poids total du catalyseur.
- [0098] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle
 - le ratio en poids entre le cobalt et le cuivre varie de 1 : 2 à 1 : 5 ,
 - la teneur du cuivre est de 10% en poids total du catalyseur,
 - et la teneur du cobalt est supérieure ou égale à 2% en poids total du catalyseur.
- [0099] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle :
- [0100] - le ratio en poids entre le cobalt et le cuivre varie de 1 : 2 à 1 : 5,
- [0101] - la teneur du cuivre est de 10% en poids total du catalyseur,
- [0102] - la teneur du cobalt est supérieure ou égale à 2% en poids total du catalyseur
- [0103] - et la surface spécifique mesurée par BET est de 1 à 10 m²/g.
- [0104] Les inventeurs ont observé de façon surprenante que lorsque le catalyseur CoCu / ZrO₂ comprend une quantité massique de cuivre supérieure à la quantité massique de cobalt, en particulier avec un ratio en poids entre le cobalt et le cuivre variant de 1 : 1 à 1 : 5 et lorsque la teneur du cuivre est de 10% en poids total du catalyseur et lorsque la teneur du cobalt est supérieure ou égale à 2% en poids total du catalyseur, le rendement de la réaction d'hydrogénation et sa sélectivité sont améliorés, avec des valeurs respectivement supérieures à 50% en rendement et supérieures à 70% en sélectivité.
- [0105] Lorsque le catalyseur CoCu/ ZrO₂ comprend une quantité massique de cuivre supérieure à la quantité massique de cobalt, en particulier avec un ratio en poids entre le cobalt et le cuivre variant de 1 : 2 à 1 : 5 et lorsque la teneur du cuivre est de 10% en

poids total du catalyseur et la teneur en cobalt est supérieure ou égale à 2% en poids total du catalyseur et que la surface spécifique du catalyseur est de 1 à 10 m²/g, le rendement de la réaction d'hydrogénation et sa sélectivité sont améliorés, avec des valeurs respectivement supérieure à 70% en rendement et supérieure à 80% en sélectivité.

- [0106] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur est choisie parmi :
- [0107] - Co(2%)Cu(10%) ;
- [0108] - Co(5%)Cu(10%),
- [0109] - Co(5%)Cu(5%),
- [0110] - et Co(10%)Cu(10%),
- [0111] de préférence Co(2%)Cu(10%) ; Co(5%)Cu(10%),
- [0112] plus préférentiellement Co(5%)Cu(10%).
- [0113] La composition en masse Co(5%)Cu(10%) correspond à une teneur de 5% de Co en poids total du catalyseur et de 10% de Cu en poids total du catalyseur, soit un ratio massique entre le cobalt et le cuivre de 1 : 2.
- [0114] La composition en masse Co(5%)Cu(5%) correspond à une teneur de 5% en poids de Co et de 5% en poids de Cu, soit un ratio entre le cobalt et le cuivre de 1 : 1 avec une teneur de 5% de Co en poids total du catalyseur et une teneur de 5% de Cu en poids total du catalyseur.
- [0115] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur est choisie parmi Co(2%)Cu(10%) ; Co(5%)Cu(10%), plus préférentiellement Co(5%)Cu(10%), dans lesquelles la teneur en masse de cuivre est supérieure à la teneur en masse de cobalt.
- [0116] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur est Co(5%)Cu(10%) et la surface spécifique est de 1 à 10 m²/g.
- [0117] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur varie de Co(2%)Cu(10%) à Co(10%)Cu(10%).
- [0118] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle :
 - la teneur totale de l'élément cuivre est de 5 à 10% en poids total du catalyseur, en particulier de 10% en poids total du catalyseur,
 - et la teneur totale de l'élément cobalt est de 2 à 10% en poids total du catalyseur, en particulier de 5 % en poids total du catalyseur.

- [0119] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur varie de Co(2%)Cu(10%) à Co(5%)Cu(10%).
- [0120] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle :
- la teneur totale de l'élément cuivre est de 10% en poids total du catalyseur,
 - et la teneur totale de l'élément cobalt est de 2 à 5% en poids total du catalyseur, en particulier de 5 % en poids total du catalyseur.
- [0121] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle :
- la teneur totale de l'élément cuivre est de 10% en poids total du catalyseur,
 - la teneur totale de l'élément cobalt est de 2 à 5% en poids total du catalyseur, en particulier de 5 % en poids total du catalyseur,
 - et la surface spécifique du catalyseur est de 1 à 50 m²/g, de préférence de 1 à 10 m²/g, analysée par BET.
- [0122] *Utilisation avec un catalyseur présentant une caractéristique de surface sur Cu et Co*
- [0123] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur possède une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et/ou d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II).
- [0124] Les inventeurs ont de façon inattendue constaté que pour la réaction d'hydrogénation des oxalates en éthylène glycol, les catalyseurs bimétalliques CoCu /ZrO₂ pouvaient être directement utilisés après préparation par calcination sous air sans étape préalable de réduction sous hydrogène des atomes de cuivre et de cobalt avant utilisation du catalyseur dans la réaction d'hydrogénation.
- [0125] Avantagusement, dans certains cas l'utilisation d'un catalyseur dans lequel une majorité des éléments cuivre et cobalt sont déjà présents à l'état oxydé permet éventuellement d'utiliser ledit catalyseur sans réduction préalable des éléments cuivre et cobalt du catalyseur avant la mise en œuvre de la réaction d'hydrogénation des oxalates en éthylène glycol. Ceci permet aussi de s'affranchir du stockage des catalyseurs dans une atmosphère inerte pour éviter l'oxydation des atomes de cuivre et de cobalt.
- [0126] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur possède une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et de plus de 50% d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II).
- [0127] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur possède une quantité de plus de 70%

molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et de plus de 65% d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II).

[0128] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur possède une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) sous forme de CuO et de plus de 50% d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II) sous forme de Co_2O_3 ou $\text{Co}(\text{OH})_2$.

[0129] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur possède une quantité supérieure à 70% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) sous forme de CuO et une quantité supérieure à 65% molaire d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II) sous forme de Co_2O_3 ou $\text{Co}(\text{OH})_2$.

[0130] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur possède :

[0131] - une quantité de 10 à 30% molaire d'élément cuivre à l'état métallique à un degré d'oxydation (0) ou à un degré d'oxydation (I) sous forme de Cu_2O

[0132] -et une quantité de 10 à 35% molaire d'élément cobalt à l'état métallique à un degré d'oxydation (0).

[0133] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur possède :

- une quantité supérieure à 70% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) sous forme de CuO ,
- une quantité de 10 à 30% molaire d'élément cuivre à l'état métallique à un degré d'oxydation (0) ou à un degré d'oxydation (I) sous forme de Cu_2O
- une quantité de 10 à 35% molaire d'élément cobalt à l'état métallique à un degré d'oxydation (0),
- et une quantité supérieure à 65% molaire d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II) sous forme de Co_2O_3 ou $\text{Co}(\text{OH})_2$.

[0134] *Utilisation avec un catalyseur de morphologie particulière*

[0135] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur est sous forme d'une population de particules micrométriques de 1 à 500 μm .

[0136] La gamme de 1 à 500 μm comprend les gammes suivantes : de 1 à 50 μm ; de 50 à 100 μm ; de 100 à 200 μm ; de 200 à 300 μm , de 300 à 400 μm .

[0137] Par « particules », on entend des amas distincts ayant une cohérence soit visuelle soit mécanique.

[0138] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit catalyseur est sous forme d'une population de particules de morphologie arrondie.

- [0139] Au sens de la présente invention, on entend par « particules arrondies », des particules ne présentant pas d'arête, d'angle ou de bord en biseau.
- [0140] *Utilisation avec la sélectivité de la réaction d'hydrogénation*
- [0141] La sélectivité d'une réaction chimique spécifie la quantité du produit désiré formé par rapport au nombre de moles consommées du réactif limitant. Elle indique si plusieurs réactions se produisent en parallèle, conduisant à des sous-produits non désirés, ou si la réaction effectuée est la seule à consommer du réactif.
- [0142] Dans le cas de l'étape d'hydrogénation, la sélectivité est définie comme la quantité d'éthylène glycol obtenue par rapport à la quantité totale de produits qui ont été obtenus comprenant l'éthylène glycol et les sous-produits secondaires, issus de la transformation du composé oxalate.
- [0143] L'expression « réaction sélective » désigne une réaction permettant d'obtenir le produit visé, l'éthylène glycol, avec une sélectivité de plus de 50%.
- [0144] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par l'hydrogène pour obtenir l'éthylène glycol est sélective, avec une sélectivité de plus de 70%.
- [0145] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par l'hydrogène pour obtenir l'éthylène glycol est sélective, avec une sélectivité de plus de 80%.
- [0146] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par l'hydrogène pour obtenir l'éthylène glycol est sélective, avec une sélectivité de plus de 90%.
- [0147] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par l'hydrogène pour obtenir l'éthylène glycol est sélective, avec une sélectivité supérieure ou égale à 95%.
- [0148] *Utilisation avec le rendement de la réaction d'hydrogénation*
- [0149] Le rendement chimique rend compte de l'efficacité de la réaction chimique étudiée. Le rendement désigne le rapport entre la quantité de produit obtenue et la quantité maximale qui serait obtenue si la réaction était totale.
- [0150] Le rendement de la réaction d'hydrogénation de l'oxalate en éthylène glycol selon l'invention est déterminé en pourcentage de moles d'éthylène glycol obtenues par mole d'oxalate.
- [0151] Le rendement de la réaction d'hydrogénation de l'oxalate en éthylène glycol peut notamment être déterminé à l'aide de la chromatographie gazeuse couplée avec un

spectromètre de masse (GC-MS) dans laquelle le mésitylène est utilisé comme étalon interne.

[0152] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par l'hydrogène pour obtenir l'éthylène glycol a un rendement de plus de 50%, en particulier de plus de 70%, de préférence de plus de 80 %.

[0153] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par l'hydrogène pour obtenir l'éthylène glycol est sélective, avec une sélectivité de plus de 70%, de préférence de plus de 90%, préférentiellement supérieure ou égale à 95 %

[0154] et/ou dans laquelle la réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par l'hydrogène pour obtenir l'éthylène glycol a un rendement de plus de plus de 70%, de préférence de plus de 80%.

Catalyseur

[0155] Un deuxième objet de l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique comprenant du cuivre et du cobalt sur un support en dioxyde de zirconium, de formule CoCu/ZrO_2 ,

[0156] dans lequel ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 250 m^2/g ,

[0157] et dans lequel ledit catalyseur comporte une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique.

[0158] *Surface spécifique*

[0159] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 50 m^2/g .

[0160] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 10 m^2/g , de préférence environ 5 m^2/g .

[0161] *Structure*

[0162] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel ladite phase cristalline représente de 50 à 90% en poids total du catalyseur.

[0163] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel ladite phase cristalline est de la Baddeleyite.

[0164] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel le support du catalyseur en dioxyde de zirconium ZrO_2 comprend des impuretés telles que des atomes d'Hafnium (Hf), de

Rhénium (Re) et du Silicium (Si).

- [0165] Avantageusement le ratio en pourcentage massique entre les atomes d'Hafnium et les atomes de zirconium (Hf / Zr) est inférieur à 5 %.
- [0166] Avantageusement le ratio en pourcentage massique entre les atomes de Rhénium et les atomes de zirconium (Re / Zr) est inférieur à 5 %.
- [0167] Avantageusement le ratio en pourcentage massique entre les atomes de Silicium et les atomes de zirconium (Si / Zr) est inférieur à 2 %.
- [0168] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur a une microstructure dont la taille des cristallites est de 15 à 100 nm, de préférence de 15 à 50 nm.
- [0169] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel :
 - ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 250 m²/g, en particulier de 1 à 50 m²/g, de préférence de 1 à 10 m²/g,
 - et ledit catalyseur comporte une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique.
- [0170] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel :
 - ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 10 m²/g,
 - et ledit catalyseur comporte une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans la baddeleyite monoclinique dont la taille des cristallites est de 15 à 100 nm, de préférence de 15 à 50 nm.
 - et comprenant des impuretés telles que des atomes d'Hafnium (Hf), de Rhénium (Re) et du Silicium (Si).
- [0171] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, comprenant du cuivre et du cobalt sur un support en dioxyde de zirconium, de formule CoCu/ ZrO₂,
- [0172] dans lequel ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 250 m²/g, de préférence de 1 à 50 m²/g, préférentiellement de 1 à 10 m²/g, notamment d'environ 5 m²/g
- [0173] et dans lequel ledit catalyseur comporte une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique, en particulier ladite phase cristalline représente de 50 à 90% en poids total du catalyseur, de préférence ladite phase cristalline est de la baddeleyite et de préférence comprenant une taille des cristallites de 15 à 100 nm.
- [0174] *Composition*
- [0175] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur comprend une teneur

totale des éléments bimétallique cuivre et cobalt de 0,5 à 25% en poids total du catalyseur.

- [0176] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur comprend une teneur totale des éléments bimétallique cuivre et cobalt de 5 à 20%.
- [0177] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel la teneur totale de l'élément cuivre est de 1 à 25% en poids total du catalyseur, de préférence de 1 à 10% en poids total du catalyseur.
- [0178] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel la teneur totale de l'élément cobalt est de 1 à 25% en poids total du catalyseur, de préférence de 1 à 10% en poids total du catalyseur.
- [0179] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel le ratio en poids entre le cobalt et le cuivre varie de 1 : 1 à 1 : 10.
- [0180] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel le ratio en poids entre le cobalt et le cuivre varie de 2 : 10 à 5 : 10.
- [0181] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur est choisie parmi :
- [0182] - Co(2%)Cu(10%) ;
- [0183] - Co(5%)Cu(10%),
- [0184] - Co(5%)Cu(5%),
- [0185] - et Co(10%)Cu(10%),
- [0186] de préférence Co(2%)Cu(10%) ; Co(5%)Cu(10%),
- [0187] plus préférentiellement Co(5%)Cu(10%).
- [0188] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur est choisie parmi Co(2%)Cu(10%) ; Co(5%)Cu(10%), plus préférentiellement Co(5%)Cu(10%), dans lesquelles la teneur en masse de cuivre est supérieure à la teneur en masse de cobalt.
- [0189] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur est Co(5%)Cu(10%) et la surface spécifique est de 1 à 10 m²/g.
- [0190] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition en masse de cobalt et

de cuivre du catalyseur varie de Co(2%)Cu(10%) à Co(10%)Cu(10%).

- [0191] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel
- la teneur totale de l'élément cuivre est de 5 à 10% en poids total du catalyseur, en particulier de 10% en poids total du catalyseur,
 - et la teneur totale de l'élément cobalt est de 2 à 10% en poids total du catalyseur, en particulier de 5 % en poids total du catalyseur.
- [0192] Selon un mode de réalisation particulier l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur varie de Co(2%)Cu(10%) à Co(5%)Cu(10%).
- [0193] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel :
- la teneur totale de l'élément cuivre est de 10% en poids total du catalyseur,
 - et la teneur totale de l'élément cobalt est de 2 à 5% en poids total du catalyseur, en particulier de 5 % en poids total du catalyseur.
- [0194] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel :
- la teneur totale de l'élément cobalt est de 2 à 5% en poids total du catalyseur, en particulier de 5 % en poids total du catalyseur,
 - et la surface spécifique du catalyseur est de 1 à 50 m²/g, de préférence de 1 à 10 m²/g, analysée par BET.
- [0195] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel :
- la teneur totale de l'élément cobalt est de 2 à 5% en poids total du catalyseur, en particulier de 5 % en poids total du catalyseur,
 - la surface spécifique du catalyseur est de 1 à 50 m²/g, de préférence de 1 à 10 m²/g, analysée par BET,
 - et comprend une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique, notamment de la baddeleyite, dont la taille des cristallites est de préférence de 15 à 100 nm, de préférence de 15 à 50 nm et en particulier comprenant des impuretés d'Hafnium, de Rhénium et de Silicium.
- [0196] *Degré d'oxydation du Co et Cu en surface*
- [0197] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et/ou d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II).
- [0198] Avantagusement un catalyseur bimétallique dans lequel la majorité des éléments

cuire et cobalt sont déjà présents à l'état oxydé permet d'utiliser ledit catalyseur sans réduction préalable des éléments cuivre et cobalt du catalyseur avant la mise en œuvre de la réaction d'hydrogénation des oxalates en éthylène glycol. Ceci permet aussi de s'affranchir du stockage des catalyseurs dans une atmosphère inerte pour éviter l'oxydation des atomes de cuivre et de cobalt.

- [0199] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et de plus de 50% d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II).
- [0200] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une quantité de plus de 70% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et de plus de 65% d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II).
- [0201] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) sous forme de CuO et de plus de 50% d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II) sous forme de Co_2O_3 ou $\text{Co}(\text{OH})_2$.
- [0202] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une quantité supérieure à 70% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) sous forme de CuO et une quantité supérieure à 65% molaire d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II) sous forme de Co_2O_3 ou $\text{Co}(\text{OH})_2$.
- [0203] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède :
- [0204] - une quantité de 10 à 30% molaire d'élément cuivre à l'état métallique à un degré d'oxydation (0) ou à un degré d'oxydation (I) sous forme de Cu_2O
- [0205] -et une quantité de 10 à 35% molaire d'élément cobalt à l'état métallique à un degré d'oxydation (0).
- [0206] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède :
 - une quantité supérieure à 70% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) sous forme de CuO ,
 - une quantité de 10 à 30% molaire d'élément cuivre à l'état métallique à un degré d'oxydation (0) ou à un degré d'oxydation (I) sous forme de Cu_2O
 - une quantité de 10 à 35% molaire d'élément cobalt à l'état métallique à un degré d'oxydation (0),
 - et une quantité supérieure à 65% molaire d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II) sous forme de Co_2O_3 ou $\text{Co}(\text{OH})_2$.

- [0207] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède :
- [0208] - une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et de plus de 50% d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II),
- [0209] - une surface spécifique de 1 à 50 m²/g
- [0210] - une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique.
- [0211] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède :
- une quantité supérieure à 70% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) sous forme de CuO,
 - une quantité de 10 à 30% molaire d'élément cuivre à l'état métallique à un degré d'oxydation (0) ou à un degré d'oxydation (I) sous forme de Cu₂O
 - une quantité de 10 à 35% molaire d'élément cobalt à l'état métallique à un degré d'oxydation (0),
 - une quantité supérieure à 65% molaire d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II) sous forme de Co₂O₃ ou Co(OH)₂.
 - une surface spécifique de 1 à 50 m²/g, en particulier de 1 à 10 m²/g analysée par BET,
 - et une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique, notamment de la baddeleyite, en particulier comprenant des impuretés d'Hafnium, de Rhénium et de Silicium.
- [0212] Avantagement dans ledit catalyseur tel que défini:
- [0213] - le ratio en pourcentage massique entre les atomes d'Hafnium et les atomes de zirconium (Hf / Zr) est inférieur à 5 %,
- [0214] - le ratio en pourcentage massique entre les atomes de Rhénium et les atomes de zirconium (Re / Zr) est inférieur à 5 %,
- [0215] - et le ratio en pourcentage massique entre les atomes de Silicium et les atomes de zirconium (Si / Zr) est inférieur à 2 %.
- [0216] *Morphologie*
- [0217] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur est sous forme de particules micrométriques de 1 à 500 μm.
- [0218] A titre d'exemple non limitatif, la morphologie et la taille moyenne peuvent être évaluées par microscopie électronique à balayage (MEB).
- [0219] Des tailles micrométriques permettent une manipulation plus aisée du catalyseur.
- [0220] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un catalyseur supporté bimétallique tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur comprend une teneur

totale des éléments bimétallique cuivre et cobalt de 0,5 à 25% en poids total du catalyseur, de préférence le ratio en poids entre le cobalt et le cuivre varie de 1 : 1 à 1 : 10, préférentiellement de 1 : 1 à 1 : 5,

[0221] en particulier la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur est choisie parmi :

[0222] - Co(2%)Cu(10%) ;

[0223] - Co(5%)Cu(10%),

[0224] - Co(5%)Cu(5%),

[0225] - et Co(10%)Cu(10%),

[0226] de préférence Co(2%)Cu(10%) ; Co(5%)Cu(10%),

[0227] plus préférentiellement Co(5%)Cu(10%),

[0228] et/ou dans lequel ledit catalyseur possède une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et/ou d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II),

[0229] et/ou dans lequel ledit catalyseur est sous forme d'une population de particules micrométriques de 1 à 500 μm , de préférence sous forme d'une population de particules de morphologie arrondie.

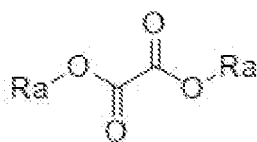
Procédé de préparation de l'éthylène glycol

[0230] Un troisième objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol comprenant :

- une étape d'hydrogénation par de l'hydrogène d'un composé oxalate, en éthylène glycol, en présence d'un catalyseur supporté bimétallique comprenant du cuivre et du cobalt sur un support en dioxyde de zirconium, de formule $\text{CoCu} / \text{ZrO}_2$.

[0231] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit composé oxalate est de Formule 1 suivante :

[0232] [Chem.3]



Formule 1

[0233] dans laquelle R_a représente :

- un groupement alkyle en C_1 à C_{20} , linéaire ou ramifié,
- un groupement cycloalkyle en C_3 à C_{10} ,
- un groupement aryle ou hétéroaryle en C_3 à C_{20}

- un groupement alkyl-aryle ou alkyl-hétéroaryle en C₅ à C₂₀.
- [0234] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus dans lequel ledit composé oxalate est choisi parmi le diméthyloxalate, le diéthyloxalate, le diphényloxalate, le dibenzoyloxalate, l'isopropyloxalate et le diterbutyloxalate.
- [0235] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel :
- l'étape d'hydrogénation comprend
 - la mise en contact :
 - dudit composé oxalate,
 - du dihydrogène,
 - dudit catalyseur supporté de formule CoCu /ZrO₂,comprenant du cobalt et du cuivre sur un support en dioxyde de zirconium,
 - éventuellement d'un solvant,
- [0236] pour obtenir un milieu réactionnel éventuellement mis sous pression,
- éventuellement un chauffage dudit milieu réactionnel,
- [0237] pour obtenir l'éthylène glycol.
- [0238] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel :
- l'étape d'hydrogénation comprend
 - la mise en contact :
 - dudit composé oxalate,
 - du dihydrogène,
 - dudit catalyseur supporté de formule CoCu /ZrO₂,comprenant du cobalt et du cuivre sur un support en dioxyde de zirconium,
 - d'un solvant,
- [0239] pour obtenir un milieu réactionnel,
- éventuellement un chauffage dudit milieu réactionnel,
- [0240] pour obtenir l'éthylène glycol.
- [0241] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel :
- l'étape d'hydrogénation comprend
 - la mise en contact :
 - dudit composé oxalate,
 - du dihydrogène,
 - dudit catalyseur supporté de formule CoCu/ZrO₂,comprenant du cobalt et du cuivre sur un support en dioxyde de zirconium,
 - d'un solvant,

- [0242] pour obtenir un milieu réactionnel,
- un chauffage dudit milieu réactionnel,
- [0243] pour obtenir l'éthylène glycol.
- [0244] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel :
- l'étape d'hydrogénation comprend
 - la mise en contact :
 - dudit composé oxalate,
 - du dihydrogène,
 - dudit catalyseur supporté de formule CoCu/ZrO_2 , comprenant du cuivre et du cobalt sur un support en dioxyde de zirconium,
 - d'un solvant,
- [0245] pour obtenir un milieu réactionnel mis sous une pression,
- le chauffage dudit milieu réactionnel
- [0246] pour obtenir l'éthylène glycol.
- [0247] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit oxalate est choisi parmi le diméthyloxalate, le diéthyloxalate, le dibenzyloxalate, le diterbutyloxalate, le diisopropyloxalate, le diphényloxalate.
- [0248] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit oxalate est choisi parmi le diméthyloxalate et le diéthyloxalate, de préférence le diéthyloxalate.
- [0249] Avantageusement les oxalates utilisés peuvent être obtenus par une réaction de carbonylation d'un alcool en présence de CO et d'oxygène.
- [0250] Avantageusement le monoxyde de carbone CO pour la préparation de l'oxalate est issu de l'électrolyse du dioxyde de carbone CO_2 en monoxyde de carbone CO.
- [0251] Ainsi avantageusement la synthèse de l'éthylène glycol est réalisée à partir de la valorisation du CO_2 et d'un alcool.
- [0252] *Procédé de préparation de l'éthylène glycol avec des conditions sur le catalyseur utilisé*
- [0253] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur est selon le catalyseur de l'invention tel que défini ci-dessus.
- [0254] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur est préparé par un mélange du support sous forme de poudre et d'une solution aqueuse de sels de cuivre et de cobalt, suivi d'une calcination.
- [0255] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de pré-

paration d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur est préparé par un mélange du support sous forme de poudre et d'une solution aqueuse de sels de cuivre et de cobalt, sans ajout d'additif ou de surfactants, suivi d'une calcination.

[0256] Avantageusement le catalyseur utilisé dans le procédé tel que défini ci-dessus, est préparé selon un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

- une étape A d'imprégnation d'un sel de cobalt et d'un sel de cuivre, dissous dans une solution aqueuse, dans un volume d'eau de 5 à 10 mL, sur un support en dioxyde de zirconium sous forme de poudre, avec un rapport masse de la solution / masse de support compris de 0,6 à 1,0 ;

[0257] pour obtenir le catalyseur CoCu/ZrO₂ sous forme d'un mélange homogène,

- une étape B de séchage dudit mélange homogène, pour obtenir le catalyseur CoCu/ZrO₂ sous forme d'un mélange homogène sec,
- une étape C d'activation, comprenant une calcination dudit mélange homogène sec pour obtenir ledit catalyseur.

[0258] Avantageusement dans l'étape A d'imprégnation ladite solution aqueuse contenant les sels de cobalt et de cuivre est dépourvue d'additif et de surfactant. En d'autres termes, ladite solution aqueuse d'imprégnation consiste en une solution déminéralisée d'eau dans laquelle sont dissous les sels de cobalt et de cuivre.

[0259] Avantageusement le sel de cobalt est du nitrate de cobalt et le sel de cuivre est du nitrate de cuivre.

[0260] Le procédé de préparation de l'éthylène glycol tel que défini ci-dessus selon l'invention est donc mis en œuvre avec un catalyseur préparé avec une solution aqueuse, avantageusement dépourvue d'additif et de surfactant, ce qui le rend plus industrialisable et à moindre coût.

[0261] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 250 m²/g.

[0262] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 50 m²/g.

[0263] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 10 m²/g, de préférence environ 5 m²/g.

[0264] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur comporte une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique.

- [0265] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ladite phase cristalline du catalyseur représente de 50 à 90% en poids total du catalyseur.
- [0266] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ladite phase cristalline est de la baddeleyite.
- [0267] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel la taille des cristallites de ladite phase cristalline est de 15 à 40 nm.
- [0268] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur comprend une teneur totale des éléments bimétalliques cuivre et cobalt de 0,5 à 25% en poids total du catalyseur.
- [0269] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur comprend une teneur totale des éléments bimétalliques cuivre et cobalt de 5 à 20%.
- [0270] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel la teneur totale de l'élément cuivre est de 1 à 25% en poids total du catalyseur, de préférence de 1 à 10% en poids total du catalyseur.
- [0271] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel la teneur totale de l'élément cobalt est de 1 à 25% en poids total du catalyseur, de préférence de 1 à 10% en poids total du catalyseur.
- [0272] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur a un ratio en poids entre le cobalt et le cuivre variant de 1 : 1 à 1 : 10.
- [0273] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur a un ratio en poids entre le cobalt et le cuivre variant de 2 : 10 à 5 : 10
- [0274] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur est choisie parmi :
- [0275] - Co(2%)Cu(10%) ;
- [0276] - Co(5%)Cu(10%),
- [0277] - Co(5%)Cu(5%),
- [0278] - et Co(10%)Cu(10%),
- [0279] de préférence Co(2%)Cu(10%) ; Co(5%)Cu(10%),

- [0280] plus préférentiellement Co(5%)Cu(10%).
- [0281] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur est choisie parmi Co(2%)Cu(10%) ou Co(5%)Cu(10%), plus préférentiellement Co(5%)Cu(10%), dans lesquelles la teneur en masse de cuivre est supérieure à la teneur en masse de cobalt.
- [0282] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur est Co(5%)Cu(10%) et la surface spécifique est de 1 à 10 m²/g.
- [0283] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur varie de Co(2%)Cu(10%) à Co(10%)Cu(10%).
- [0284] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel dans ledit catalyseur :
- la teneur totale de l'élément cuivre est de 5 à 10% en poids total du catalyseur, en particulier de 10% en poids total du catalyseur,
 - et la teneur totale de l'élément cobalt est de 2 à 10% en poids total du catalyseur, en particulier de 5 % en poids total du catalyseur.
- [0285] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur varie de Co(2%)Cu(10%) à Co(5%)Cu(10%).
- [0286] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel dans ledit catalyseur :
- la teneur totale de l'élément cuivre est de 10% en poids total du catalyseur,
 - et la teneur totale de l'élément cobalt est de 2 à 5% en poids total du catalyseur, en particulier de 5 % en poids total du catalyseur.
- [0287] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel dans ledit catalyseur :
- la teneur totale de l'élément cobalt est de 2 à 5% en poids total du catalyseur, en particulier de 5 % en poids total du catalyseur,
 - et la surface spécifique du catalyseur est de 1 à 50 m²/g, de préférence de 1 à 10 m²/g, analysée par BET.
- [0288] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel dans ledit catalyseur :
- la teneur totale de l'élément cobalt est de 2 à 5% en poids total du catalyseur,

- en particulier de 5 % en poids total du catalyseur,
 - la surface spécifique du catalyseur est de 1 à 50 m²/g, de préférence de 1 à 10 m²/g, analysée par BET,
 - et ledit catalyseur comprend une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique, notamment de la baddeleyite, dont la taille des cristallites est de préférence de 15 à 100 nm, en particulier de 15 à 50 nm, en particulier comprenant des impuretés d'Hafnium, de Rhénium et de Silicium.
- [0289] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et/ou d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II).
- [0290] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et de plus de 50% d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II).
- [0291] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une quantité de plus de 70% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et de plus de 65% d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II).
- [0292] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) sous forme de CuO et de plus de 50% d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II) sous forme de Co₂O₃ ou Co(OH)₂.
- [0293] Selon un mode de réalisation particulier l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède une quantité supérieure à 70% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) sous forme de CuO et une quantité supérieure à 65% molaire d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II) sous forme de Co₂O₃ ou Co(OH)₂.
- [0294] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède :
- [0295] - une quantité de 10 à 30% molaire d'élément cuivre à l'état métallique à un degré d'oxydation (0) ou à un degré d'oxydation (I) sous forme de Cu₂O
- [0296] -et une quantité de 10 à 35% molaire d'élément cobalt à l'état métallique à un degré d'oxydation (0).
- [0297] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de pré-

paration d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède :

- une quantité supérieure à 70% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) sous forme de CuO ,
- une quantité de 10 à 30% molaire d'élément cuivre à l'état métallique à un degré d'oxydation (0) ou à un degré d'oxydation (I) sous forme de Cu_2O
- une quantité de 10 à 35% molaire d'élément cobalt à l'état métallique à un degré d'oxydation (0),
- et une quantité supérieure à 65% molaire d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II) sous forme de Co_2O_3 ou $\text{Co}(\text{OH})_2$.

[0298] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède :

[0299] - une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et de plus de 50% d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II),

[0300] - une surface spécifique de 1 à 50 m^2/g

[0301] - une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique.

[0302] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur possède :

- une quantité supérieure à 70% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) sous forme de CuO ,
- une quantité de 10 à 30% molaire d'élément cuivre à l'état métallique à un degré d'oxydation (0) ou à un degré d'oxydation (I) sous forme de Cu_2O
- une quantité de 10 à 35% molaire d'élément cobalt à l'état métallique à un degré d'oxydation (0),
- une quantité supérieure à 65% molaire d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II) sous forme de Co_2O_3 ou $\text{Co}(\text{OH})_2$.
- une surface spécifique de 1 à 50 m^2/g , en particulier de 1 à 10 m^2/g analysée par BET,
- et une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique, notamment de la baddeleyite, en particulier comprenant des impuretés d'Hafnium, de Rhénium et de Silicium.

[0303] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur est sous forme de particules micrométriques de 1 à 500 μm .

[0304] *Conditions du procédé de préparation de l'éthylène glycol*

- [0305] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel ledit catalyseur est utilisé à raison de 0,1 à 10 mmol en cuivre, en particulier à raison de 4 mmol en Cu.
- [0306] La gamme de 0,1 à 10 mmol comprend les gammes suivantes : de 0,1 à 0,5 mmol, de 0,5 à 1 mmol, de 1 à 2 mmol, de 2 à 3 mmol, de 3 à 4 mmol.
- [0307] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel le composé oxalate est utilisé à raison de 2 à 400 équivalents molaires, en particulier à raison de 5 équivalents, par rapport au métal Cu.
- [0308] La gamme de 2 à 400 équivalents molaires (eq.) comprend les gammes suivantes : de 2 à 3 eq., de 3 à 4 eq., de 4 à 5 eq., de 5 à 10 eq., de 10 à 50 eq., de 50 à 100 eq., de 100 à 200 eq., de 200 à 300 eq., de 300 à 400 eq.
- [0309] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel le dihydrogène est utilisé sous une pression de 2 à 10 MPa, notamment 5 MPa.
- [0310] L'expression MPa correspond à 10^6 Pascal et est équivalente à 10 bars.
- [0311] L'expression « de 2,0 à 10,0 MPa » correspond aux gammes : de 2,0 à 2,5 MPa ; de 2,5 à 3,0 MPa ; de 3,0 à 3,5 MPa ; de 3,5 à 4,0 MPa ; de 4,0 à 4,5 MPa ; de 4,5 à 5,0 MPa ; de 5,0 à 5,5 MPa ; de 5,5 à 6,0 MPa ; de 6,0 à 6,5 MPa ; de 6,5 à 7,0 MPa ; de 7,0 à 7,5 MPa ; de 7,5 à 8,0 MPa ; de 8,0 à 8,5 MPa ; de 8,5 à 9,0 MPa ; de 9,0 à 9,5 MPa ; de 9,5 à 10 MPa.
- [0312] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel le solvant est choisi parmi l'éthanol, le méthanol, l'isopropanol, le tétrahydrofurane (THF), le 2-méthyltétrahydrofurane, le toluène et le dioxane, en particulier l'éthanol.
- [0313] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel le solvant est l'éthanol et l'oxalate est le diéthylloxalate.
- [0314] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel le milieu réactionnel est mis sous une pression de 2 à 10 MPa, en particulier 5 MPa.
- [0315] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel le milieu réactionnel est chauffé à une température comprise de 100 à 250 °C, en particulier de 200 à 220°C.
- [0316] La gamme de 100 à 250°C comprend les gammes suivantes : de 100 à 150°C, de 150 à 200°C et de 200 à 250°C.
- [0317] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel le milieu réactionnel est

chauffé pendant 5 à 24 heures, en particulier de 8 ou 16 heures.

[0318] *Sélectivité et rendement.*

[0319] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel la réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par l'hydrogène pour obtenir l'éthylène glycol est sélective, avec une sélectivité de plus de 70%, en particulier de plus de 80%, de préférence de plus de 90%, préférentiellement supérieure ou égale à 95%.

[0320] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel la réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par l'hydrogène pour obtenir l'éthylène glycol a un rendement de plus de 50%, en particulier de plus de 70%, de préférence de plus de 80%.

[0321] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation tel que défini ci-dessus, de l'éthylène glycol, dans lequel le catalyseur est récupéré en fin d'une étape réactionnelle d'hydrogénation et est réutilisé comme catalyseur dans une autre étape réactionnelle catalysée.

[0322] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation tel que défini ci-dessus, de l'éthylène glycol, dans lequel le catalyseur est récupéré en fin d'une étape réactionnelle d'hydrogénation et est réutilisé comme catalyseur dans une autre étape réactionnelle d'hydrogénation subséquente.

[0323] Avantageusement le catalyseur récupéré à la fin d'une étape réactionnelle d'hydrogénation peut être utilisée pendant plusieurs cycles successifs d'étapes réactionnelles d'hydrogénation.

[0324] *Conditions procédé en flux*

[0325] À titre non limitatif, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre dans un appareil de chimie en flux, par exemple dans les réacteurs commerciaux tels que «H-Cube Pro®» ou «Phoenix®» de la société ThalesNano INC. (7 Zahony Street, Graphisoft Park, Building D, H-1031 Budapest, Hongrie) ou tels que les réacteurs «E-Series» ou «R-Series flow chemistry systems» de la société Vapourtec Ltd (Unit 21/Park Farm Business Centre/Fornham Pk, Bury Saint Edmunds IP28 6TS, Royaume-Uni).

[0326] Avantageusement le procédé en flux continu est réalisé à une température de 100°C à 250°C.

[0327] Avantageusement, le procédé en flux continu est réalisé à une pression de 0,1 MPa à 10 MPa, de préférence 5 MPa.

[0328] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé en flux continu est réalisé dans un réacteur dans lequel les gaz représentent 10 à 90% du volume du réacteur.

[0329] L'expression de « 10 à 90% » correspond aux gammes suivantes : de 10 à 20% ; de

20 à 30% ; de 30 à 40% ; de 40 à 50% ; de 50 à 60% ; de 60 à 70% ; de 70 à 80% ; de 80 à 90%.

[0330] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé en flux continu est réalisé par des moyens permettant un temps de contact entre les réactifs de 1 seconde à 2 heures, en particulier de 1 seconde à 2 minutes.

[0331] L'expression de « 1 seconde à 2 heures » correspond aux gammes : de 1 à 15 secondes ; de 15 à 30 secondes ; de 30 secondes à 1 minute ; de 1 à 2 minutes ; de 2 à 15 minutes ; de 15 à 30 minutes ; de 30 minutes à 1 heure ; de 1 à 2 heures.

[0332] Selon un mode de réalisation particulier, l'étape réactionnelle d'hydrogénation du procédé est réalisée en flux continu et comprend des moyens permettant d'introduire dans le réacteur le flux d'hydrogène en contact avec le substrat (oxalate).

[0333] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, dans lequel l'oxalate circule sous flux et/ou le dihydrogène circule sous flux, à travers ou en contact avec ledit catalyseur.

Procédé de préparation du catalyseur

[0334] Un quatrième objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur CoCu/ZrO₂ selon le catalyseur de l'invention tel que défini ci-dessus comprenant :

- une étape A d'imprégnation d'un sel de cobalt et d'un sel de cuivre, dissous dans une solution aqueuse, dépourvue d'additif et de surfactant, dans un volume d'eau de 5 à 10 mL, sur un support en dioxyde de zirconium sous forme de poudre, avec un rapport masse de la solution / masse de support compris de 0,6 à 1,0 ;

[0335] pour obtenir le catalyseur CoCu/ZrO₂ sous forme d'un mélange homogène,

[0336] ledit support

[0337] ayant une aire de surface de 1 à 250 m²/g, en particulier de 1 à 50 m²/g, de préférence de 1 à 5 m²/g

[0338] et comportant une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique,

- une étape B de séchage dudit matériau homogène, à une température de 60 à 100°C, pendant une durée de 10 à 24 heures, pour obtenir le catalyseur CoCu/ZrO₂ sous forme d'un mélange homogène sec,
- une étape C d'activation, comprenant une calcination sous air dudit mélange homogène sec à une température de 200 à 1000°C, pendant une durée de 1 à 15 heures, pour obtenir ledit catalyseur.

[0339] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans

l'étape A , ledit sel de cobalt est du nitrate de cobalt et/ou ledit sel de cuivre est du nitrate de cuivre.

[0340] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A , ledit support est utilisé à raison de 1 à 50 gammes.

[0341] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A , ledit support utilisé a une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 50 m²/g.

[0342] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A , ledit support utilisé du catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 10 m²/g, de préférence de 5 à 7 m²/g.

[0343] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A , ledit support utilisé a une phase cristalline représente de 50 à 90% en poids total du catalyseur.

[0344] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A , ledit support utilisé comporte de la baddeleyite.

[0345] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A , ledit support utilisé comporte de la baddeleyite dont la taille des cristallites est de 15 à 100 nm, de préférence de 15 à 50 nm, et éventuellement comprenant des impuretés d'Hafnium (Hf), de Rhénium (Re) et de silicium (Si).

[0346] Avantageusement le ratio en pourcentage massique entre les atomes d'Hafnium et les atomes de zirconium (Hf / Zr) est inférieur à 5 % dans ledit support utilisé.

[0347] Avantageusement le ratio en pourcentage massique entre les atomes de Rhénium et les atomes de zirconium (Re / Zr) est inférieur à 5 % dans ledit support utilisé.

[0348] Avantageusement le ratio en pourcentage massique entre les atomes de Silicium et les atomes de zirconium (Si / Zr) est inférieur à 2 % dans ledit support utilisé.

[0349] Avantageusement dans ledit support de ZrO₂ :

[0350] - le ratio en pourcentage massique entre les atomes d'Hafnium et les atomes de zirconium (Hf / Zr) est inférieur à 5 %,

[0351] - le ratio en pourcentage massique entre les atomes de Rhénium et les atomes de zirconium (Re / Zr) est inférieur à 5 %,

[0352] - le ratio en pourcentage massique entre les atomes de Silicium et les atomes de zirconium (Si / Zr) est inférieur à 2 %.

[0353] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que

défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A, la teneur totale en masse des éléments bimétalliques cuivre et cobalt est de 0,5 à 25% en poids total du catalyseur.

[0354] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A, la teneur totale en masse des éléments bimétalliques cuivre et cobalt est de 5 à 20% en poids total du catalyseur.

[0355] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A, la teneur totale en masse de l'élément cuivre est de 1 à 25% en poids total du catalyseur, de préférence de 1 à 10 % en poids total du catalyseur.

[0356] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A, la teneur totale en masse de l'élément cobalt est de 1 à 25% en poids total du catalyseur, de préférence de 1 à 10 % en poids total du catalyseur.

[0357] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A, le ratio en poids entre le cobalt et le cuivre varie de 1 : 1 à 1 : 10.

[0358] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A, le ratio en poids entre le cobalt et le cuivre varie de 2 : 10 à 5 : 10.

[0359] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape A, le support est sous forme de particules micrométriques de 1 à 500 μm .

[0360] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape B, ledit mélange homogène est séché à 80°C pendant 16h.

[0361] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus de préparation d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel dans l'étape C, ledit mélange homogène sec est calciné à 600°C pendant 2 heures.

[0362] **Catalyseur préparé selon le procédé de l'invention**

[0363] Un cinquième objet de la présente invention concerne un catalyseur supporté bimétallique comprenant du cuivre et du cobalt sur un support en dioxyde de zirconium, de formule $\text{CoCu} / \text{ZrO}_2$, susceptible d'être obtenu par le procédé de préparation d'un catalyseur tel que défini ci-dessus.

[0364] **Utilisation du catalyseur pour l'hydrogénolyse de l'éthylène glycol ou pour dépolymériser la biomasse**

[0365] Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'un catalyseur $\text{CoCu} /$

ZrO₂ selon l'invention tel que défini ci-dessus, pour l'hydrogénolyse de l'éthylène glycol.

[0366] Les inventeurs ont de façon surprenante observé qu'après la réaction d'hydrogénation des oxalates en éthylène glycol, lorsque l'oxalate n'est plus présent comme substrat dans le milieu, un contact prolongé de l'éthylène glycol avec le catalyseur CoCu / ZrO₂ selon l'invention, entraîne une hydrogénolyse de l'éthylène glycol. Avantageusement la réaction d'hydrogénation de l'oxalate en éthylène glycol et la réaction d'hydrogénolyse de l'éthylène glycol sont subséquentes et peuvent être séparées.

[0367] Au sens de la présente invention, on entend par « hydrogénolyse » la réaction de clivage d'au moins une liaison covalente carbone-carbone C-C ou carbone-hétéroatome telle que la liaison carbone-oxygène, par action d'hydrogène.

[0368] Un autre objet de la présente invention concerne un procédé d'hydrogénolyse de l'éthylène glycol comprenant :

- une étape de mise en contact de l'éthylène glycol en présence d'hydrogène et d'un catalyseur supporté bimétallique hétérogène comprenant du cuivre et du cobalt sur un support en dioxyde de zirconium, de formule CoCu / ZrO₂ tel que défini ci-dessus.

[0369] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé d'hydrogénolyse de l'éthylène glycol tel que défini ci-dessus, comprenant :

- la mise en contact :
 - de l'éthylène glycol,
 - du dihydrogène, en particulier de 20 à 100 bars, de préférence à 60 bars
 - dudit catalyseur supporté de formule CoCu /ZrO₂, comprenant du cobalt et du cuivre sur un support en dioxyde de zirconium,
 - éventuellement d'un solvant, en particulier le tétrahydrofurane (THF),
 - éventuellement d'une base, en particulier le ter-butylate de potassium (KOtBu),

[0370] pour obtenir un milieu réactionnel éventuellement mis sous pression,

- éventuellement un chauffage dudit milieu réactionnel,

[0371] pour obtenir une dégradation de l'éthylène glycol par un clivage d'au moins une liaison covalente carbone-carbone ou carbone-oxygène.

[0372] Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'un catalyseur CoCu / ZrO₂ selon l'invention tel que défini ci-dessus pour dépolymériser la biomasse.

[0373] Les inventeurs ont de façon surprenante observé que le catalyseur CoCu / ZrO₂ selon l'invention pouvait catalyser la réaction d'hydrogénolyse des groupements diols présents dans les molécules carbohydrates contenues dans la biomasse en clivant les liaisons carbone-carbone C-C ou carbone-oxygène C-O.

- [0374] Au sens de la présente invention, on entend par « biomasse » la matière organique d'origine végétale (microalgues incluses), animale, bactérienne ou fongique (champignons), utilisable comme source d'énergie (bioénergie). La biomasse comprend notamment des molécules carbohydrates ou des polyols, dans lesquelles sont présents des groupements diols -CHOH-CHOH-, contenant des liaisons covalentes C-C et C-O.
- [0375] Au sens de la présente invention, on entend par « dépolymériser la biomasse » l'action de cliver des liaisons covalentes carbone-carbone C-C ou carbone-hétéroatome C-X telle que la liaison carbone-oxygène C-O, des molécules carbohydrates contenues dans la biomasse.
- [0376] Un autre objet de l'invention concerne un procédé de dégradation de la biomasse comprenant :
- une étape d'hydrogénolyse des liaisons C-C et C-O dans les groupements diols contenues dans les molécules carbohydrate contenues dans la biomasse, en présence d'un catalyseur supporté bimétallique comprenant du cuivre et du cobalt sur un support en dioxyde de zirconium, de formule $\text{CoCu} / \text{ZrO}_2$ tel que défini ci-dessus.
- [0377] Les exemples et figures suivants illustrent l'invention, sans en limiter la portée.
- [0378] [Fig.1] représente le diffractogramme RX sur poudre d'un catalyseur $\text{Cu}(10\%)\text{Co}(5\%)/\text{ZrO}_2(\text{A})$, de surface spécifique d'environ $5\text{m}^2/\text{g}$ préparé avec un support $\text{ZrO}_2(\text{A})$.
- [0379] [Fig.2] représente le diffractogramme RX sur poudre d'un support $\text{ZrO}_2(\text{A})$ qui a été calciné à 600°C pendant 2 heures.
- [0380] [Fig.3] représente le diffractogramme RX sur poudre d'un catalyseur $\text{Cu}(10\%)\text{Co}(5\%)/\text{ZrO}_2(\text{B})$, de surface spécifique de $59\text{m}^2/\text{g}$.
- [0381] [Fig.4] représente des images de microscopie électronique à balayage d'un catalyseur $\text{Cu}(10\%)\text{Co}(5\%)/\text{ZrO}_2(\text{A})$, de surface spécifique d'environ $5\text{m}^2/\text{g}$, calciné à 600°C pendant 2 heures
- [0382] [Fig.5] représente des images de microscopie électronique à balayage d'un support $\text{ZrO}_2(\text{A})$ calciné à 600°C pendant 2 heures.
- [0383] [Fig.6] représente des images de microscopie électronique à balayage d'un catalyseur $\text{Cu}(10\%)\text{Co}(5\%)/\text{ZrO}_2(\text{B})$, de surface spécifique de $59\text{m}^2/\text{g}$, calciné à 600°C pendant 2 heures,
- [0384] [Fig.7] représente le spectre en spectrométrie photoélectronique X d'un catalyseur $\text{Cu-Co}/\text{ZrO}_2(\text{A})$, calciné à 600°C pendant 2 heures, de composition Cu à 10% et Co à 5% en poids par rapport au poids total du catalyseur (spectre A) et le spectre en spectrométrie photoélectronique X du support utilisé $\text{ZrO}_2(\text{A})$ pour la préparation dudit catalyseur calciné à 600°C pendant 2 heures (spectre B).
- [0385] Exemple 1 –Matériel et méthodes

- [0386] Deux supports de dioxyde de zirconium $\text{ZrO}_2(\text{A})$ et $\text{ZrO}_2(\text{B})$ de surface spécifique différente, respectivement de 5 à 7 m^2/g pour $\text{ZrO}_2(\text{A})$ et de 85 m^2/g pour $\text{ZrO}_2(\text{B})$, ont été utilisés pour la préparation des catalyseurs.
- [0387] Le support de dioxyde de zirconium ZrO_2 , dénommé $\text{ZrO}_2(\text{A})$, présentant une surface spécifique de 5 à 7 m^2/g est fourni par Sterm Chemicals (15 Rue de l'Atome, 67800 Bischheim) de numéro de référence 93-4013.
- [0388] Le support de dioxyde de zirconium $\text{ZrO}_2(\text{A})$ fourni par Sterm Chemicals comprend en poids environ 97% de dioxyde de zirconium, 1,86 % de dioxyde d'Hafnium (HfO_2) et des traces de silice (SiO_2) et d'oxyde d'Yttrium (Y_2O_3).
- [0389] Le support de dioxyde de zirconium ZrO_2 , dénommé $\text{ZrO}_2(\text{B})$, présentant une surface spécifique supérieure à 85 m^2/g est fourni par Thermo Fisher Scientific (anciennement Alfa Aesar) de numéro de produit AA4381522.
- [0390] Les supports $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est fourni par Sterm Chemicals (15 Rue de l'Atome, 67800 Bischheim) de référence 13-2525.
- [0391] Le support SiO_2 (40-63 mm) a été fourni par VWR chemicals de référence 154425P.
- [0392] Le nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été fournis par Fischer.
- [0393] L'autoclave est fourni par la société Parr Instrument Compagny.
- [0394] Exemple 2 - Procédure générale pour la préparation de catalyseurs hétérogènes Co/ ZrO_2
- [0395] Le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été dissous dans un volume minimum d'eau déminéralisée, de 5 à 10 mL, formant une solution. Cette solution contenant les précurseurs métalliques a été ajoutée à la quantité appropriée de support de dioxyde de zirconium $\text{ZrO}_2(\text{A})$ (présentant 5 à 7 m^2/g de surface spécifique mesurée par BET) et la pâte obtenue de ZrO_2 a été mélangée à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un matériau homogène. Le matériau a été ensuite séché à 80°C pendant 16h, puis a été ensuite calciné à 600°C sous air pendant 2 heures pour obtenir le catalyseur.
- [0396] Exemple 3- Procédure générale pour la préparation de catalyseurs hétérogènes Cu/ ZrO_2
- [0397] Le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été dissous dans un volume minimum d'eau déminéralisée, de 5 à 10 mL, formant une solution. Cette solution contenant les précurseurs métalliques a été ajoutée à la quantité appropriée de support de dioxyde de zirconium $\text{ZrO}_2(\text{A})$ (présentant 5 à 7 m^2/g de surface spécifique mesurée par BET) et la pâte obtenue de ZrO_2 a été mélangée à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un matériau homogène. Le matériau a été ensuite séché à 80°C pendant 16h, puis a été ensuite calciné à 600°C sous air pendant 2 heures pour obtenir le catalyseur.
- [0398] Exemple 4- Procédure générale pour la préparation de catalyseurs hétérogènes Cu-

Co/ZrO₂(A)

- [0399] Le nitrate de cobalt Co(NO₃)₂.6H₂O et le nitrate de cuivre Cu(NO₃)₂.3H₂O ont été dissous dans un volume minimum d'eau déminéralisée, de 5 à 10 mL formant une solution. Cette solution contenant les précurseurs métalliques a été ajoutée à la quantité appropriée de support ZrO₂(A) présentant une surface spécifique de 5 à 7 m²/g, et a été mélangée à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un matériau homogène. Le matériau a ensuite été séché à 80°C pendant 16 h, puis a été calciné à 600 °C sous air pendant 2 heures pour obtenir le catalyseur.
- [0400] Exemple 5 - Préparation de catalyseurs hétérogènes mono- et bimétalliques Co/ZrO₂, Cu/ZrO₂, Cu-Co/ZrO₂ dans lesquels le dioxyde de zirconium présente une surface spécifique de 5 à 7 m²/g.
- [0401] Le tableau 1 ci-dessous reporte les conditions de préparation des catalyseurs Co/ZrO₂, Cu/ZrO₂ et Cu-Co/ZrO₂ préparés selon les exemples 2, 3 et 4 avec un support.
- [0402] [Tableaux1]

Catalyseur	Support (g)	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (mg)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (mg)
Cu(10%)/ ZrO ₂ (A)	10g	0	3802
Co(5%) / ZrO ₂ (A)	5 g	1250	0
Co(10%) / ZrO ₂ (A)	5 g	2500	0
Co(5%)-Cu(10%) / ZrO ₂ (A)	40 g	10000	15200
Co(1%)-Cu(10%) / ZrO ₂ (A)	5 g	250	1900
Co(2%)-Cu(10%) / ZrO ₂ (A)	5 g	500	1900
Co(5%)-Cu(10%) / ZrO ₂ (A)	5 g	1250	1900
Co(10%)-Cu(10%) / ZrO ₂ (A)	5 g	2500	1900
Co(5%)-Cu(5%) / ZrO ₂ (A)	5 g	1250	950
Co(5%)-Cu(2%) / ZrO ₂ (A)	5 g	1250	380

[0403] Tableau 1 : Catalyseurs Co/ZrO₂, Cu/ZrO₂ et Cu-Co/ZrO₂ préparés avec ZrO₂(A) présentant une surface spécifique de 5 à 7 m²/g.

[0404] Exemple 6 - Procédure générale pour la préparation de catalyseurs hétérogènes Cu-Co/Support

[0405] Le nitrate de cobalt Co(NO₃)₂.6H₂O et le nitrate de cuivre Cu(NO₃)₂.3H₂O ont été dissous dans un volume minimum d'eau déminéralisée, de 5 à 10 mL formant une solution. Cette solution contenant les précurseurs métalliques a été ajoutée à la quantité appropriée de support (ZrO₂(B) présentant une surface spécifique supérieure à 85 m²/g, SiO₂, CeO₂ ou γ -Al₂O₃) et a été mélangée à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un matériau homogène. Le matériau a ensuite été séché à 80°C pendant 16 h, puis a été calciné à 600 °C sous air pendant 2 heures pour obtenir le catalyseur.

[0406] Le tableau 2 ci-dessous reporte les conditions de préparation d'un catalyseur Cu-Co/Support préparé selon l'exemple 6.

[0407] [Tableaux2]

Catalyseur	Support (g)	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (mg)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (mg)
Co(5%)-Cu(10%) / ZrO ₂ (B)	5 g	1250	1900
Co(5%)-Cu(10%) / SiO ₂	5 g	1250	1900
Co(5%)-Cu(10%) / γ - Al ₂ O ₃	5 g	1250	1900

[0408] Tableau 2 : Catalyseur Co-Cu/Support préparé avec divers supports.

[0409] Exemple 7 – Procédure générale de catalyse hétérogène de l'hydrogénation de dialkyle oxalates dans un réacteur de 450 mL.

[0410] Dans un autoclave Parr de 450 mL, équipé d'un agitateur magnétique, ont été introduits un catalyseur hétérogène à base de cuivre (4 mmol Cu) ou à base de cobalt (4 mmol Cu) et de cobalt ou à base de cobalt (4 mmol Co), le diéthyle oxalate (20 mmol) et comme solvant l'éthanol (50 mL). Le réacteur a été scellé, et le mélange réactionnel a été purgé trois fois avec de l'azote (5 bars), et deux fois avec de l'hydrogène (5 bars).

[0411] L'autoclave a été ensuite pressurisé avec 50 bars d'hydrogène. Le milieu réactionnel a été ensuite porté sous agitation à 200°C pendant 16h ou à 220°C pendant 8h.

[0412] Une fois la réaction terminée, l'autoclave a été ramené à température ambiante avant d'être dépressurisé et purgé trois fois avec de l'azote (5 bars).

[0413] Le mélange final obtenu a été dilué dans l'éthanol ou méthanol puis un étalon interne a été ajouté (mésitylène), pour calculer le rendement à l'aide de la GC-MS.

[0414] Exemple 8 – Essais réalisés avec les catalyseurs Cu/ZrO₂(A), Co/ZrO₂(A) et CoCu / ZrO₂(A).

[0415] Le tableau 3 reporte les conditions des essais d'hydrogénation respectivement avec un catalyseur Cu/ZrO₂(A), Co/ZrO₂(A) ou CoCu / ZrO₂(A) préparé selon l'exemple 5, ainsi que le rendement (Rdt) et la sélectivité (selec). Le rendement d'hydrogénation et la sélectivité sont calculés à l'aide de la GC-MS, le mésitylène est utilisé comme étalon interne.

[0416] [Tableaux3]

Réaction	Cat	H ₂ (bar)	T, (°C)	Temps, (h)	n oxalate	V solvant	Rendement (Sélectivité)
A-1	Co(10%)-ZrO ₂ (A) (4 mmol) 20 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50 mL éthanol	12 % {selec : 13 %}
A-2	Co(5%)-ZrO ₂ (A) (4 mmol) 20 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50 mL éthanol	0 %
A-3	Co(10%)-ZrO ₂ (A) (4 mmol) 20 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50 mL éthanol	0 %
A-4	Co(1%) - Cu(10%)-ZrO ₂ (A) (4 mmol) 20 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50 mL éthanol	14 % {selec : 12 %}
A-5	Co(2%) - Cu(10%)-ZrO ₂ (A) (4 mmol) 20 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50 mL éthanol	79 % {selec : 95 %}
A-6	Co(10%) - Cu(10%)-ZrO ₂ (A) (4 mmol) 20 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50 mL éthanol	56 % {selec : 71 %}
A-7	Co(5%) - Cu(10%)-ZrO ₂ (A) (4 mmol) 20 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50 mL éthanol	84 % {selec : 95 %}
A-8	Co(5%) - Cu(10%)-ZrO ₂ (A) (4 mmol) 20 mol%	50	200	24	20 mmol DEO	50 mL éthanol	50 %
A-9	Co(5%) - Cu(10%)-ZrO ₂ (A) (4 mmol) 20 mol%	50	220	8	20 mmol DEO	50 mL éthanol	74 % {selec : 85 %}
A-10	Co(5%)-Cu(5%)- ZrO ₂ (A) (4 mmol) 20 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50 mL éthanol	42 % {selec : 46 %}
A-7/2	Co(5%) - Cu(10%)-ZrO ₂ (2 mmol) 10 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50 mL éthanol	70%

[0417] Tableau 3 : Conditions des essais d'hydrogénation avec un catalyseur Cu/ZrO₂(A), Co/ZrO₂(A) ou CoCu / ZrO₂(A) et les résultats obtenus.

[0418] Exemple 9 – Essais réalisés avec les catalyseurs CoCu sur divers supports préparés

selon l'exemple 6.

[0419] Le tableau 4 reporte les conditions des essais d'hydrogénation respectivement avec un catalyseur CoCu sur divers supports, préparé selon l'exemple 6, ainsi que le rendement (Rdt) et la sélectivité (selec). Le rendement d'hydrogénation et la sélectivité sont calculés à l'aide de la GC-MS, le mésitylène est utilisé comme étalon interne.

[0420] [Tableaux4]

Essai	Catalyseur	H ₂ (bar)	T, (°C)	Temps, (h)	n oxalate	V solvant	Rendement (sélectivité)
A-11	Co(5%)- Cu(10%)-ZrO ₂ (B) (4 mmol) 20 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50ml d'éthanol	57 % (selec : 77 %)
A-12	Co(5%)- Cu(10%)-SiO ₂ (4 mmol) 20 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50ml d'éthanol	40 % (selec : 32%)
A-13	Co(5%)- Cu(10%)- γ - Al ₂ O ₃ (4 mmol) 20 mol%	50	200	16	20 mmol DEO	50ml d'éthanol	50 % (selec : 79%)

[0421] Tableau 4 : Conditions des essais d'hydrogénation avec un catalyseur CoCu sur divers supports et les résultats obtenus.

[0422] Exemple 10 – Procédure Générale de catalyse hétérogène de l'hydrogénation de diéthyl oxalates dans un réacteur d'1 Litre

[0423] Dans un autoclave Parr de 1 litre, équipé d'un agitateur magnétique, ont été introduits un catalyseur hétérogène à base de cuivre (40 mmol Cu), le diéthyle oxalate (200 mmol) et comme solvant, l'éthanol (400 mL). Le réacteur a été scellé, et le mélange réactionnel a été purgé trois fois avec de l'azote (5 bars), et deux fois avec de l'hydrogène (5 bars).

[0424] L'autoclave a été ensuite pressurisé avec 50 bars d'hydrogène. Le milieu réactionnel a été ensuite porté sous agitation à 200°C pendant 16h ou 220°C pendant 8h.

[0425] Une fois la réaction terminée, l'autoclave a été ramené à température ambiante avant d'être dépressurisé et purgé trois fois avec de l'azote (5 bars).

[0426] L'éthylène glycol a été récupéré après purification par distillation sous vide à 120°C / 5 mbars.

[0427] Exemple 11. Essais réalisés avec le catalyseur CoCu/ZrO₂(A) dans un réacteur d'1

litre

[0428] Le tableau 5 reporte les conditions des essais d'hydrogénation d'un oxalate, le diéthylloxalate (DEO) avec un catalyseur CoCu/ZrO₂(A) réalisé dans un réacteur de 1 Litre selon l'exemple 11, ainsi que le rendement (Rdt). Le rendement d'éthylène glycol formé à l'issue de l'étape d'hydrogénation est calculé à l'aide de la GC-MS, le mésitylène est utilisé comme étalon interne.

[0429] [Tableaux5]

Essai	Catalyseur	H ₂ (bar)	T, (°C)	Temps, (h)	n oxalate	V solvant	Rendement
S-1	Co(5%)- Cu(10%)-ZrO ₂ (40 mmol) 20 mol%	70	220	16	200 mmol DEO	dans 400 mL éthanol	75 %
S-2	Co(5%)- Cu(10%)-ZrO ₂ (40 mmol) 20 mol%	70	220	11	200 mmol DEO	dans 400 mL éthanol	36 %

[0430] Tableau 5 : Conditions des essais d'hydrogénation avec un catalyseur CoCu/ZrO₂(A) dans un réacteur d'1 litre et les résultats obtenus.

[0431] Exemple 12 - Procédure Générale de recyclage de catalyseur après l'hydrogénation de dialkyle oxalates.

[0432] Après une réaction d'hydrogénation de dialkyle oxalates, le catalyseur Co(5%)Cu(10%)/ ZrO₂ (A) est séparé du milieu réactionnel liquide par filtration. Le catalyseur est ensuite lavé 3 x 25 mL d'éthanol et centrifugé. Le matériau a été ensuite séché à 80°C pendant 4h avant d'être utilisé de nouveau dans une réaction d'hydrogénation de dialkyle oxalates dans les mêmes conditions que la réaction 7 du tableau 3.

[0433] Exemple 13 – Essais de recyclage de catalyseur après l'hydrogénation de dialkyle oxalates.

[0434] Le tableau 6 ci-dessous reporte respectivement les résultats de recyclage selon l'exemple 12.

[0435] [Tableaux6]

	Cycles	Rendement
C-1	1	84 % (95 % sélectivité)
C-2	2	85 % (95 % sélectivité)
C-3	3	65 % (50 % sélectivité)

- [0436] Tableau 6 : Rendement et sélectivité d'un catalyseur recyclé
- [0437] Exemple 14 – Analyses BET des catalyseurs Cu-Co / ZrO₂
- [0438] Le tableau 7 ci-après indique la surface spécifique moyenne, analysée par BET, des catalyseurs Cu(10%)-Co(5%) / ZrO₂ préparés avec divers supports de dioxyde de zirconium, après calcination à 600°C pendant 2 heures.
- [0439] [Tableaux7]

Composés	Surface spécifique moyenne (m ² /g)
ZrO ₂ (A)	6,11
Co(5%)Cu(10%)ZrO ₂ (A)	5,44
Co(5%)Cu(10%)ZrO ₂ (B)	59,09

- [0440] Tableau 7 : Surface spécifique moyenne par BET des catalyseurs Cu-Co/ZrO₂ après calcination.
- [0441] Exemple 15 : Analyse structurale
- A. Analyse des phases
- [0442] Les diffractogrammes RX sur poudre des matériaux (catalyseurs ou support) ont été réalisées avec un diffractomètre MINIFLEX II de la marque Rigaku, dont le rayonnement X émis via tube et une source au Cuivre (longueur d'onde K α 1,54 Å).
- [0443] La [Fig.1] montre le diffractogramme RX obtenu pour le catalyseur Co(5%)Cu(10%) / ZrO₂ (A) calciné à 600°C pendant 2 heures, présentant une surface spécifique de 5,4 m²/g.
- [0444] La [Fig.2] montre le diffractogramme RX obtenu pour le support utilisé ZrO₂(A) calciné à 600°C pendant 2 heures, présentant une surface spécifique de 6,1 m²/g.
- [0445] La [Fig.3] montre le diffractogramme RX obtenu pour le catalyseur Co(5%)Cu(10%) / ZrO₂ (B) calciné à 600°C pendant 2 heures, présentant une surface spécifique de 59 m²/g.
- [0446] Les résultats de l'exploitation des différents diffractogrammes obtenus sont présentés dans les tableaux 8 à 10 ci-dessous, respectivement pour :
- le catalyseur Co(5%)Cu(10%) / ZrO₂ (A) dans le tableau 8,
 - le support ZrO₂ (A) dans le tableau 9
 - le catalyseur Co(5%)Cu(10%) / ZrO₂ (B) dans le tableau 10

[0447] [Tableaux8]

Référence échantillon	Phases cristallines identifiées	Fiche ICDD
Co(5%)Cu(10%)ZrO ₂ (A)	Baddeleyite – ZrO ₂	00-037-1484
	Dioxyde de cuivre – Cu ₂ O	03-065-3288
	Monoxyde de cuivre – CuO	01-089-5899

[0448] Tableau 8 : Analyse des phases dans le catalyseur Co(5%)Cu(10%) / ZrO₂ (A)

[0449] [Tableaux9]

Référence échantillon	Phases cristallines identifiées	Fiche ICDD
ZrO ₂ (A)	Baddeleyite – ZrO ₂	00-037-1484

[0450] Tableau 9 : : Analyse des phases dans le support calciné ZrO₂ (A)

[0451] [Tableaux10]

Référence échantillon	Phases cristallines	Fiche ICDD
Co(5%)-Cu(10%)-ZrO ₂ (B) (phase monoclinique)	Baddeleyite – ZrO ₂	00-037-1484
	Cobalt oxide – CoO	01-089-2803
	Cobalt oxide – Co ₃ O ₄	01-076-1802

[0452] Tableau 10 : Analyse des phases dans le catalyseur Co(5%)Cu(10%) / ZrO₂ (B)

[0453] Les diffractogrammes montrent la présence de phases cristallisées.

[0454] Les analyses DRX indiquent que la phase cristalline de Baddeleyite (ZrO₂) est présente dans les échantillons ZrO₂(A) catalysé, Co(5%)Cu(10%) /ZrO₂(A) et Co(5%)Cu(10%) /ZrO₂(B).

[0455] Le diffractogramme de l'échantillon Co(5%)Cu(10%) / ZrO₂(A) révèle la présence de deux phases cristallines supplémentaires d'oxyde de Cuivre (I), Cu₂O, et d'oxyde de Cuivre (II), CuO avec une faible signature.

[0456] Le diffractogramme de l'échantillon Co(5%)Cu(10%) / ZrO₂(B) révèle la présence de deux phases cristallines supplémentaires des oxydes de Cobalt, CoO et Co₃O₄ avec une faible intensité.

A. Cristallinité -Microstructure : Analyse de la taille de cristallite

[0457] *Taille des cristallites*

[0458] La cristallinité des matériaux est caractérisée par la taille des cristallites.

[0459] La taille des cristallites a été estimée de manière qualitative afin de comparer les différents supports en ZrO₂ des catalyseurs.

[0460] La taille des cristallites a été évaluée selon la formule de Scherrer suivante :

[0461] [Math.2]

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta}$$

t = taille des cristallites

k = facteur de correction = 0,89

λ = longueur d'onde de la source

H = largeur à mi-hauteur du pic (en radian)

θ = angle de diffraction

[0462] La largeur à mi-hauteur a été estimée à l'aide du logiciel de traitement ImageJ (développé par National Institutes of Health).

[0463] Les calculs de taille des cristallites à partir des diffractogrammes des catalyseurs Co(5%)Cu(10%)/ ZrO₂(A) et Co(5%)Cu(10%)/ ZrO₂(B), sont reportés dans le tableau 11 suivant :

[0464] [Tableaux11]

Référence		Tailles des cristallites (nm)
Cat A	Co(5%)Cu(10%) / ZrO ₂ (A) support de Sterm	21,2 nm
Cat B	Co(5%)Cu(10%) / ZrO ₂ (B) (phase monoclinique – support de Alfa Aesar)	9,5 nm

[0465] Tableau 11 : Tailles des cristallites

[0466] Le support ZrO₂(B) utilisé pour préparer Co(5%)Cu(10%)/ZrO₂(B) est une poudre commerciale d'oxyde de ZrO₂ d'Alfa Aesar, présentant un volume de pore de 0,27 cc/g avec une surface spécifique de plus de 85 m²/g (BET).

[0467] La faible valeur des tailles, notamment inférieure à 10 nanomètres, est indicateur d'une structure de faible cristallinité. En effet plus les cristallites sont petites, plus les pics de diffraction sont larges. Cet effet devient visible pour les cristallites ayant moins de 1 µm de diamètre.

[0468] Les résultats indiquent que le catalyseur préparé avec le support ZrO₂(A) de Sterm selon l'invention et les catalyseurs préparés avec le support ZrO₂ (B) d'Alfa Aesar selon l'invention présentent des tailles de cristallites de respectivement de 21 nm et de 9 nm. Ainsi les catalyseurs Cat A et Cat B se distinguent par la microstructure du support ZrO₂.

[0469] Outre la caractéristique liée à la surface spécifique, ces résultats montrent que les supports des catalyseurs Cat A et Cat B de l'invention sont différents de par leur microstructure.

[0470] Exemple 16 : Analyse morphologique

[0471] Les images MEB des figures 4 à 6 ont été réalisées à l'aide d'un microscope à balayage MEB-FEG Zeiss à pression contrôlée, rendant possible l'observation de matériaux peu ou pas conducteurs sans préparation spécifique.

[0472] L'échantillon a été stabilisé sur un papier adhésif en carbone pour permettre l'observation MEB. Il est donc à noter que la teneur de l'élément carbone peut être associée à l'utilisation de ce dernier. Les résultats des observations MEB et des analyses EDX sont présentés de façon synthétique ci-dessous.

[0473] *Catalyseur Co(5%)Cu(10%) /ZrO₂(A)*

[0474] Les observations des images MEB de la [Fig.4] révèlent la présence d'une population de particules avec une morphologie de type arrondi. Ces particules sont composées majoritairement de Zirconium (Zr), de Cuivre (Cu), d'Oxygène (O), de Carbone (C) et de Cobalt (Co), minoritairement d'Hafnium (Hf), de Rhénium (Re) avec des traces de Silicium (Si). La quantification a été effectuée par analyse du spectre EDX sur une zone de ces particules. Les résultats exprimés en pourcentage massique sont représentés au tableau 12.

[0475] [Tableaux12]

Elément	Quantification selon le spectre EDX (en % massique)
C	11,01
O	17,07
Si	0,29
Co	6,55
Cu	19,43
Zr	42,91
Hf	1,34
Re	1,40
Total	100,00

[0476] Tableau 12 : Composition chimique du catalyseur Co(5%)Cu(10%) /ZrO₂(A)

[0477] *Support ZrO₂(A) calciné*

[0478] Les observations MEB des images de la [Fig.5] révèlent la présence de plusieurs populations de particules (morphologies de type arrondi, sphérique et angulaire). La population majoritaire présente une morphologie de type arrondi, similaire à celle de l'échantillon Co(5%)Cu(10%)ZrO₂. Ces particules sont composées majoritairement de Zirconium (Zr), d'Oxygène (O) et de Carbone (C) avec des traces de Rhénium (Re), d'Hafnium (Hf) et de Silicium (Si).

[0479] La population secondaire présentant une morphologie de type sphérique est

composée majoritairement de Zirconium (Zr), d'Oxygène (O) et de Carbone (C), minoritairement d'Hafnium (Hf) et de Rhénium (Re) avec des traces de Silicium (Si).

[0480] La quantification a été effectuée par analyse du spectre EDX sur deux zones des particules du support calciné à 600°C pendant deux heures. Les résultats exprimés en pourcentage massique sont représentés au tableau 13.

[0481] [Tableaux13]

Elément	Quantification selon le spectre EDX zone 1 (en % massique)	Quantification selon le spectre EDX zone 2 (en % massique)
C	56,88	17,29
O	12,24	25,47
Si	0,21	0,67
Zr	29,15	53,94
Hf	0,70	1,33
Re	0,83	1,30
Total	100,00	100,00

[0482] Tableau 13 : Composition chimique du support $ZrO_2(A)$

[0483] *Catalyseur Co(5%)Cu(10%) /ZrO₂(B)*

[0484] Les observations MEB des images de la [Fig.6] révèlent la présence de particules macroscopiques de morphologie de type polyédrique constituées de plus petites particules avec une morphologie arrondie. Les particules sont majoritairement composées de Zirconium (Zr), de Cuivre (Cu), de Cobalt (Co) et d'Oxygène (O) et plus minoritairement de Carbone (C).

[0485] La quantification a été effectuée par analyse du spectre EDX sur une zone de ces particules. Les résultats exprimés en pourcentage massique sont représentés au tableau 14.

[0486] [Tableaux14]

Elément	Quantification selon le spectre EDX (en % massique)
C	3,99
O	17,817
Co	11,49
Cu	27,71
Zr	39,00
Total	100,00

[0487] Tableau 14 : Composition chimique du catalyseur Co(5%)Cu(10%) /ZrO₂(B)

[0488] Exemple 17 : Analyse de surface par XPS

[0489] Les analyses sont réalisées avec un spectromètre de photoémission PHI QUANTES. Cet appareil est équipé d'une source de rayons X monochromatée (raie K α de l'aluminium) ainsi qu'une source chrome de rayons X permettant de faire du Hard XPS, d'un système de neutralisation de charge pour les échantillons isolants électriques et d'un analyseur d'électrons hémisphérique.

[0490] Les analyses XPS ont été réalisées sur le catalyseur Co(5%)Cu(10%) /ZrO₂(A) calciné à 600°C pendant 2 heures et un échantillon du support ZrO₂(A) calciné aussi à 600°C pendant 2 heures.

[0491] Les spectres XPS sont représentés à la [Fig.7].

[0492] La quantification de l'extrême surface, exprimée en pourcentage massique, sur les deux échantillons est présentée dans le tableau 15 ci-dessous :

[0493] [Tableaux15]

Atome	Co(5%)Cu(10%)ZrO ₂ (%)	ZrO ₂ (%)
Oxygène (O)	34,96	39,74
Zirconium (Zr)	44,53	54,11
Cobalt (Co)	5,71	/
Cuivre (Cu)	11,13	/

[0494] Tableau 15 : Composition chimique par XPS

[0495] Les deux échantillons présentent un faible taux de carbone provenant majoritairement de la pollution atmosphérique.

[0496] L'échantillon 22 Co(5wt%)Cu(10wt%)ZrO₂ est constitué de Zirconium (Zr),

d'Oxygène (O), de Cuivre (Cu), de Cobalt (Co) avec des traces de Silicium (Si) et de Sodium (Na).

[0497] L'échantillon ZrO_2 est composé de Zirconium (Zr) et d'Oxygène (O) avec des traces de Silicium (Si) et de Sodium (Na).

[0498] *Détermination des environnements chimiques*

[0499] Les résultats des déconvolutions gaussiennes des spectres sont présentés dans le tableau 16 ci-dessous :

[0500] [Tableaux16]

			2207-E0108269 Co5Cu10/ZrO2		2207-E0108270 ZrO2	
			Position	Quantité	Position	Quantité
C	C1s	CC / CH	285,0	76,4%	285,0	80,1%
	C1s	C-O/C=O	288,6	23,6%	288,4	19,9%
O	O1s	Oxydes	529,5	45,7%	529,5	39,0%
	O1s	Oxydes (métaux de transition)	531,2	54,3%	531,0	61,0%
Si	Si2p	SiO_2	102,0	48,6%	101,8	37,7%
	Si2p	SiO_x/CoO (3s)	103,3	51,4%	103,0	62,3%
Na	Na1s	Pollution	1072,2	100,0%	1072,3	100,0%
Zr	Zr3d5/2	ZrO_2	181,3	28,2%	181,4	72,3%
	Zr3d5/2	ZrO_2	182,1	19,1%	/	/
	Zr3d5/2	ZrO_2	183,6	31,2%	183,5	27,7%
	Zr3d5/2	ZrO_2	184,6	21,6%	/	/
Cu	Cu2p3/2	Cu métal/ Cu_2O	932,6	23,7%	/	/
	Cu2p3/2	CuO	934,0	76,3%	/	/
Co	Co2p3/2	Co métal	779,5	31,3%	/	/
	Co2p3/2	$\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Co}(\text{OH})_2$	781,3	68,7%	/	/

[0501] Tableau 16 : Résultats des analyses XPS

[0502] *Spectres C1s :*

[0503] Pour l'ensemble des échantillons, la déconvolution des spectres carbone C1s présente 2 composantes :

[0504] - La composante majoritaire à 285,0 eV est caractéristique des liaisons C-C et C-H. Ces liaisons proviennent de la pollution atmosphérique.

[0505] - La composante à 288,40 eV est caractéristique des liaisons C-O et C=O. Ces liaisons sont également représentatives de la pollution de surface.

[0506] *Spectres O1s :*

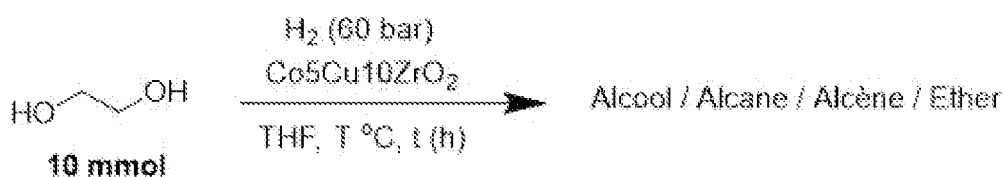
[0507] Pour l'ensemble des échantillons, la déconvolution des spectres oxygène O1s présente 2 composantes :

[0508] - La composante majoritaire à 531,0 eV est caractéristique des oxydes de manière générale.

- [0509] - La composante à 531,2 eV est caractéristique des oxydes de métaux de transition.
- [0510] *Spectres Si2p :*
- [0511] Pour l'ensemble des échantillons, la déconvolution des spectres Silicium Si2p présente 2 composantes :
- [0512] - La composante majoritaire à 103,3 eV est caractéristique des oxydes de Silicium SiO_x.
- [0513] - La composante à 102,0 eV est caractéristique de l'oxyde de Silicium SiO₂.
- [0514] Il est à noter que la composante caractéristique de l'oxyde de Cobalt (II) CoO se situe à la même énergie que la composante correspondant au SiO_x.
- [0515] *Spectres Na1s :*
- [0516] Pour l'ensemble des échantillons, la déconvolution des spectres Sodium Na1s présente une unique composante caractéristique de la pollution atmosphérique.
- [0517] *Spectre Cu2p3/2 :*
- [0518] Pour l'échantillon Co(5wt%)Cu(10wt%)/ZrO₂, la déconvolution du spectre du Cuivre 2p3/2 présente 2 composantes :
- [0519] - La composante majoritaire à 934,0 eV est caractéristique de l'Oxyde de Cuivre (II) CuO.
- [0520] Les deux fortes composantes satellites à 943,5 eV et 963,5 eV sont caractéristiques des ions Cu²⁺ et donc de l'oxyde de Cuivre (II) CuO.
- [0521] - La composante à 932,6 eV est caractéristique du Cuivre métallique ou de l'oxyde de Cuivre (I) Cu₂O.
- [0522] *Spectre Co2p3/2 :*
- [0523] Pour l'échantillon Co(5wt%)Cu(10wt%)/ZrO₂, la déconvolution du spectre du Cobalt 2p3/2 présente 2 composantes :
- [0524] - La composante majoritaire à 781,3 eV est caractéristique de l'Oxyde de Cobalt (III) Co₂O₃ ou de l'Hydroxyde de Cobalt (II) Co(OH)₂
- [0525] - La composante à 779,5 eV est caractéristique du Cobalt métallique.
- [0526] *Spectres XPS haute résolution du Zirconium 3d5/2*
- [0527] Les analyses XPS révèlent pour l'ensemble des échantillons, la présence majoritaire d'oxyde de Zirconium (ZrO₂), avec des traces d'oxydes de Silicium (SiO₂ et SiO_x) ainsi que la présence de pollution de surface (Carbone et Sodium).
- [0528] L'échantillon Co(5%)Cu(10%)/ZrO₂ montre la présence supplémentaire de Cuivre sous deux formes oxydées : CuO et Cu₂O. Les analyses XPS révèlent également la présence de Cobalt pour cet échantillon sous forme métallique mais également sous forme d'hydroxyde de Cobalt Co(OH)₂ ou bien d'oxyde de Cobalt Co₂O₃.
- [0529] Exemple 18 - Procédure d'hydrogénation en flux continu
- [0530] Une solution d'oxalate de diéthyle entre 0,05 et 0,5 M dans l'éthanol est pompée dans le réacteur à un débit entre 0,3 et 3 mL/min. Ensuite, la pression du système est

fixée entre 30 et 100 bars en utilisant un déverseur, puis le réacteur est chauffé entre 150 et 220 °C. Le réacteur est composé d'un tube en inox dans lequel se trouve le catalyseur utilisé pour la réaction (entre 150 et 700 mg). Enfin, l'hydrogène - produit in situ dans l'équipement ou introduit de l'extérieur via une vanne - est injecté dans le système au débit désiré entre 20 et 100 mLN/min. Eventuellement le catalyseur est préalablement mis en contact avec le flux d'hydrogène avant l'introduction des réactifs. Une fois le système stabilisé, le produit est collecté à la sortie du réacteur dans des vials avant d'être analysé par GC-MS.

- [0531] Exemple 19 – Procédure de dégradation de l'éthylène glycol par réduction sous hydrogène en présence du catalyseur CuCo / ZrO₂
- [0532] Dans un autoclave Parr de 450 mL, équipé d'un agitateur magnétique, ont été introduits un catalyseur hétérogène à base de cuivre (4 mmol Cu) et de cobalt, l'éthylène glycol (10 mmol), une base, le tert-butoxide de potassium (KOtBu) et comme solvant le tétrahydrofurane (THF) (75 mL). Le réacteur a été scellé, et le mélange réactionnel a été purgé trois fois avec de l'azote (5 bars), et deux fois avec de l'hydrogène (5 bars).
- [0533] L'autoclave a été ensuite pressurisé avec 60 bars d'hydrogène. Le milieu réactionnel a été ensuite porté sous agitation de 180 à 200°C pendant 15h.
- [0534] Une fois la réaction terminée, l'autoclave a été ramené à température ambiante avant d'être dépressurisé et purgé trois fois avec de l'azote (5 bars).
- [0535] Le mélange final obtenu a été dilué puis un étalon interne a été ajouté (mésitylène), pour calculer la conversion de l'éthylène glycol à l'aide de la GC-MS.
- [0536] Le bilan de la réaction de dégradation de l'éthylène glycol par hydrogénation en présence du catalyseur CuCo / ZrO₂ s'écrit comme suit :
- [0537] [Chem.4]



- [0538] Exemple 20 – Essais réalisés avec le catalyseur CoCu / ZrO₂(A).
- [0539] Le tableau 17 reporte les conditions des essais de dégradation de l'éthylène glycol par hydrogénation en présence d'un catalyseur CoCu / ZrO₂(A) préparé selon l'exemple 5. La conversion de l'éthylène glycol est calculé à l'aide de la GC-MS, le mésitylène est utilisé comme étalon interne.

[0540] [Tableaux17]

Essai	Catalyseur	Base	Ethylene glycol	Solvant	H ₂ (bar)	T, (°C)	Temps, (h)	Conversion
1	Co(5%)-Cu(10%)- ZrO ₂ (4 mmol) 40 mol%	KOtBu (4 mmol) 40 mol%	10 mmol	THF (75 mL)	60	180	15	30%
2	Co(5%)-Cu(10%)- ZrO ₂ (4 mmol) 40 mol%	KOtBu (4 mmol) 40 mol%	10 mmol	THF (75 mL)	60	200	15	42 %
3	Sans catalyseur	KOtBu (4 mmol) 40 mol%	10 mmol	THF (75 mL)	60	200	15	1 %

[0541] Tableau 17 : : Conditions des essais d'hydrogénation de l'éthylène glycol en présence d'un catalyseur CoCu / ZrO₂(A) et les résultats obtenus

Revendications

- [Revendication 1] Utilisation d'un catalyseur supporté bimétallique comprenant du cuivre et du cobalt sur un support en dioxyde de zirconium, de formule CoCu/ZrO_2 , dans la mise en œuvre d'un procédé de préparation d'éthylène glycol à partir d'un composé oxalate par une réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par de l'hydrogène (H_2) pour obtenir l'éthylène glycol.
- [Revendication 2] Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 250 m^2/g , en particulier de 1 à 50 m^2/g , de préférence de 1 à 10 m^2/g , notamment d'environ 5 m^2/g , éventuellement dans laquelle ledit catalyseur comporte une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique, en particulier ladite phase cristalline représente de 50 à 90% en poids total du catalyseur, de préférence ladite phase cristalline est de la baddeleyite et dont la taille des cristallites est de préférence de 15 à 100 nm.
- [Revendication 3] Utilisation selon l'une des revendications 1 à 2, dans laquelle la réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par l'hydrogène pour obtenir l'éthylène glycol est sélective, avec une sélectivité de plus de 70%, de préférence de plus de 90%, préférentiellement supérieure ou égale à 95 % et/ou dans laquelle la réaction d'hydrogénation dudit composé oxalate par l'hydrogène pour obtenir l'éthylène glycol a un rendement de plus de 70%, de préférence de plus de 80%.
- [Revendication 4] Catalyseur supporté bimétallique comprenant du cuivre et du cobalt sur un support en dioxyde de zirconium, de formule CoCu/ZrO_2 , dans lequel ledit catalyseur possède une aire de surface, analysée par BET, de 1 à 250 m^2/g , de préférence de 1 à 50 m^2/g , préférentiellement de 1 à 10 m^2/g , notamment d'environ 5 m^2/g et dans lequel ledit catalyseur comporte une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique, en particulier ladite phase cristalline représente de 50 à 90% en poids total du catalyseur, de préférence ladite phase cristalline est de la baddeleyite et de préférence comprenant une taille des cristallites de 15 à 100 nm.
- [Revendication 5] Catalyseur selon la revendication 4, dans lequel ledit catalyseur

comprend une teneur totale des éléments bimétallique cuivre et cobalt de 0,5 à 25% en poids total du catalyseur, de préférence le ratio en poids entre le cobalt et le cuivre varie de 1 : 1 à 1 : 10, préférentiellement de 1 : 1 à 1 : 5,

en particulier la composition en masse de cobalt et de cuivre du catalyseur est choisie parmi :

- Co(2%)Cu(10%) ;
- Co(5%)Cu(10%),
- Co(5%)Cu(5%),
- et Co(10%)Cu(10%),

de préférence Co(2%)Cu(10%) ; Co(5%)Cu(10%),

plus préférentiellement Co(5%)Cu(10%),

et/ou dans lequel ledit catalyseur possède une quantité de plus de 50% molaire d'élément cuivre à un degré d'oxydation (II) et/ou d'élément cobalt à un degré d'oxydation (II),

et/ou dans lequel ledit catalyseur est sous forme d'une population de particules micrométriques de 1 à 500 μm , de préférence sous forme d'une population de particules de morphologie arrondie.

[Revendication 6]

Procédé de préparation d'éthylène glycol comprenant :

- une étape d'hydrogénation par de l'hydrogène d'un composé oxalate, en éthylène glycol, en présence d'un catalyseur supporté bimétallique comprenant du cuivre et du cobalt sur un support en dioxyde de zirconium, de formule $\text{CoCu} / \text{ZrO}_2$.

[Revendication 7]

Procédé de préparation d'éthylène glycol selon la revendication 6, dans lequel :

- l'étape d'hydrogénation comprend
 - la mise en contact :
 - dudit composé oxalate,
 - du dihydrogène,
 - dudit catalyseur supporté de formule CoCu/ZrO_2 comprenant du cobalt et du cuivre sur un support en dioxyde de zirconium,
 - éventuellement d'un solvant,

pour obtenir un milieu réactionnel éventuellement mis sous pression,

- éventuellement un chauffage dudit milieu réactionnel,

pour obtenir l'éthylène glycol.

[Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, dans lequel ledit catalyseur est selon l'une des revendications 4 ou 5.

[Revendication 9] Procédé de préparation d'un catalyseur CoCu/ZrO_2 selon l'une des revendications 4 ou 5 comprenant :

- une étape A d'imprégnation d'un sel de cobalt et d'un sel de cuivre, dissous dans une solution aqueuse, sans additif et sans présence de surfactant, dans un volume d'eau de 5 à 10 mL, sur un support en dioxyde de zirconium sous forme de poudre, avec un rapport masse de la solution / masse de support compris de 0,6 à 1,0 ;

pour obtenir le catalyseur CoCu/ZrO_2 sous forme d'un mélange homogène,

ledit support

ayant une aire de surface de 1 à 250 m^2/g , de préférence de 1 à 50 m^2/g , préférentiellement de 1 à 10 m^2/g , notamment d'environ 5 m^2/g , et comportant une phase cristalline, analysée par diffraction des RX, cristallisée dans un système cristallin monoclinique,

- une étape B de séchage dudit mélange homogène, de préférence à une température de 60 à 100°C, pendant une durée de 10 à 24 heures, pour obtenir le catalyseur CoCu/ZrO_2 sous forme d'un mélange homogène sec,
- une étape C d'activation, comprenant une calcination dudit mélange homogène sec, de préférence à une température de 200 à 1000°C, pendant une durée de 1 à 15 heures, pour obtenir ledit catalyseur.

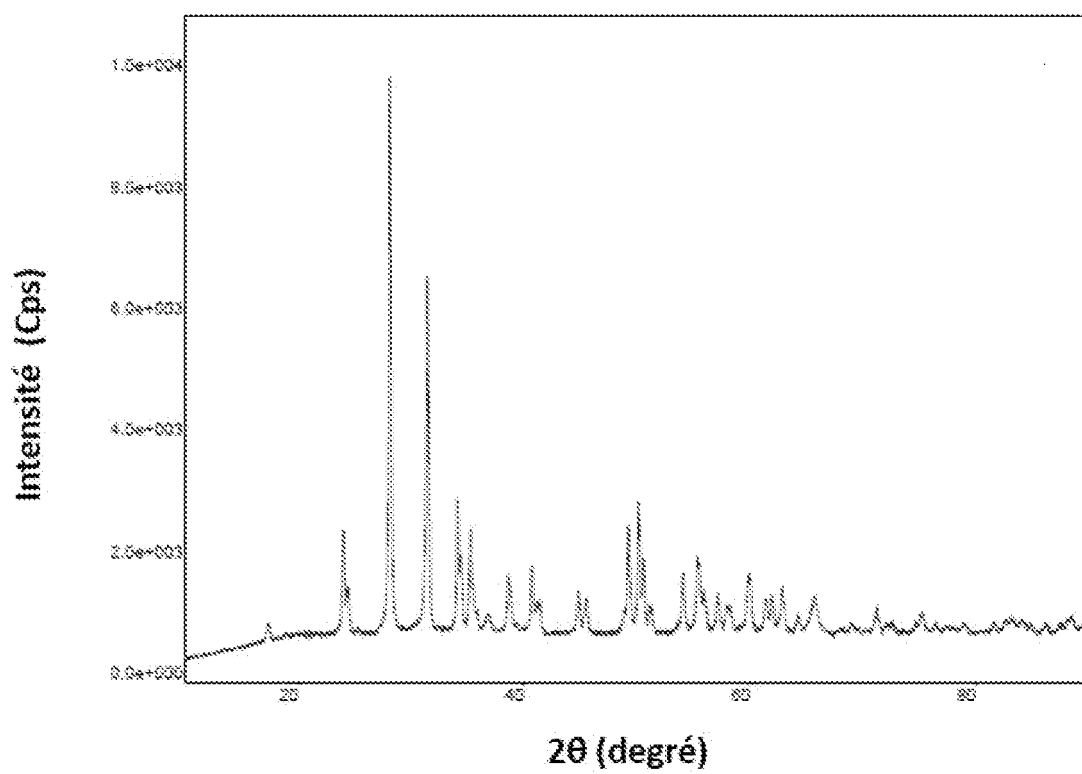
[Revendication 10] Catalyseur supporté bimétallique comprenant du cuivre et du cobalt sur un support en dioxyde de zirconium, de formule CoCu/ZrO_2 , susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 9.

[Revendication 11] Utilisation d'un catalyseur CoCu/ZrO_2 selon l'une des revendications 4, 5 ou 10, pour l'hydrogénolyse de l'éthylène glycol.

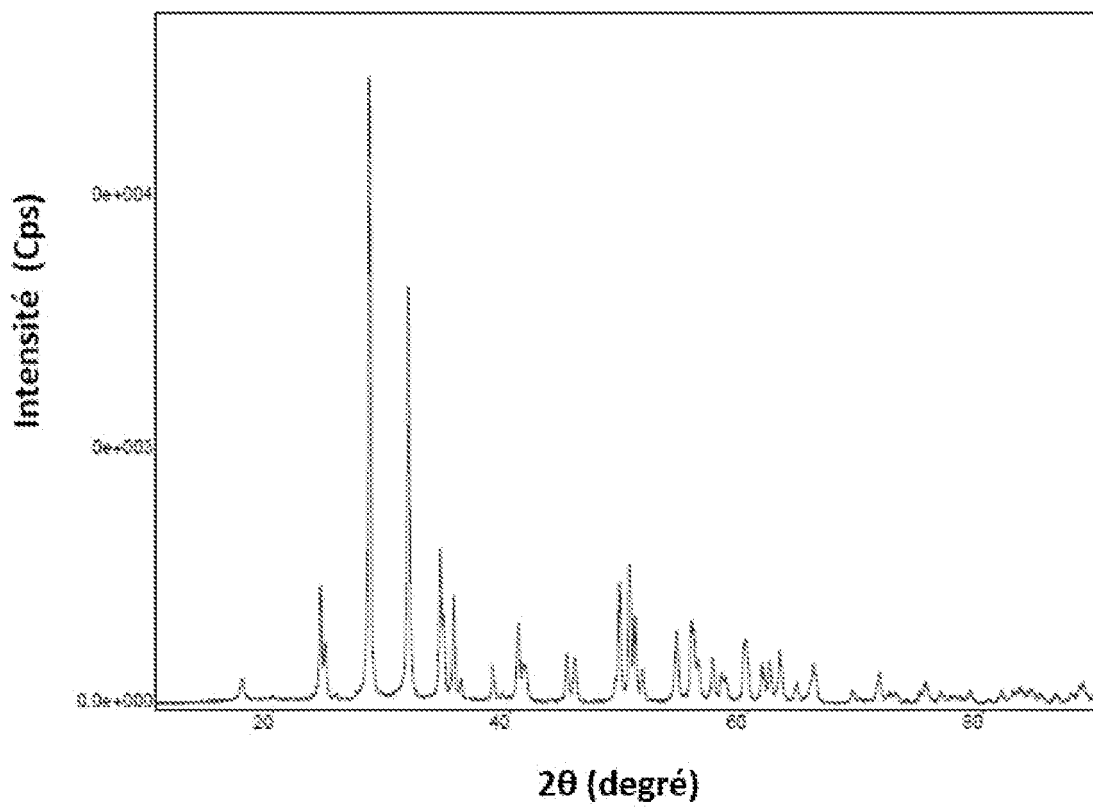
[Revendication 12] Utilisation d'un catalyseur CoCu/ZrO_2 selon l'une des revendications

4, 5 ou 10 pour dépolymériser la biomasse.

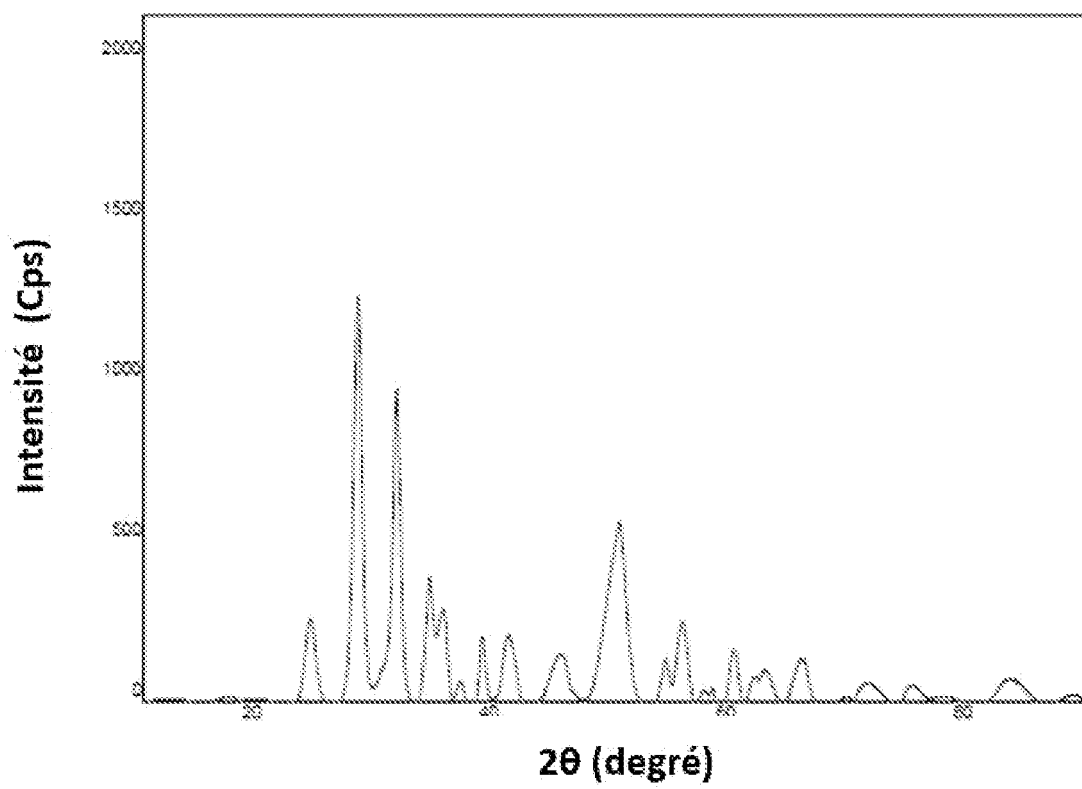
[Fig. 1]



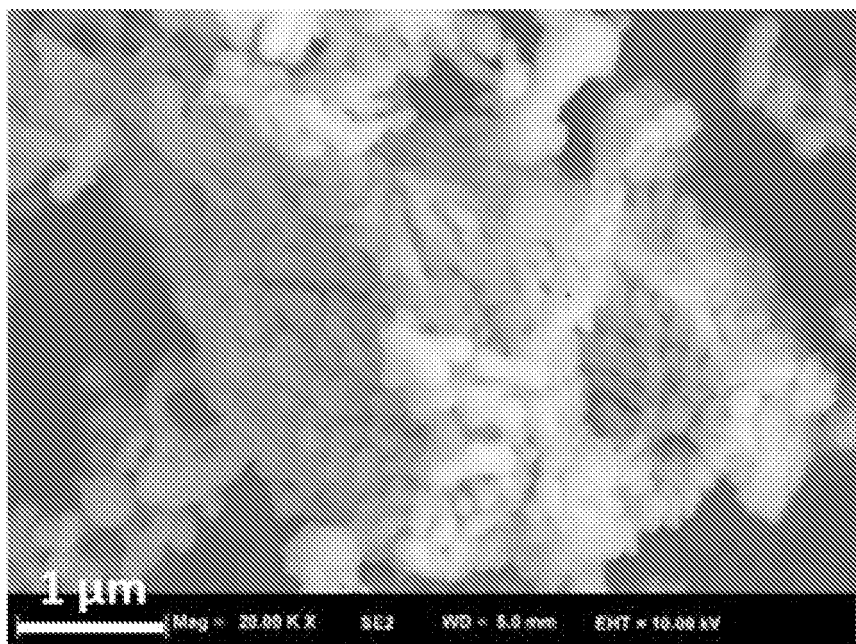
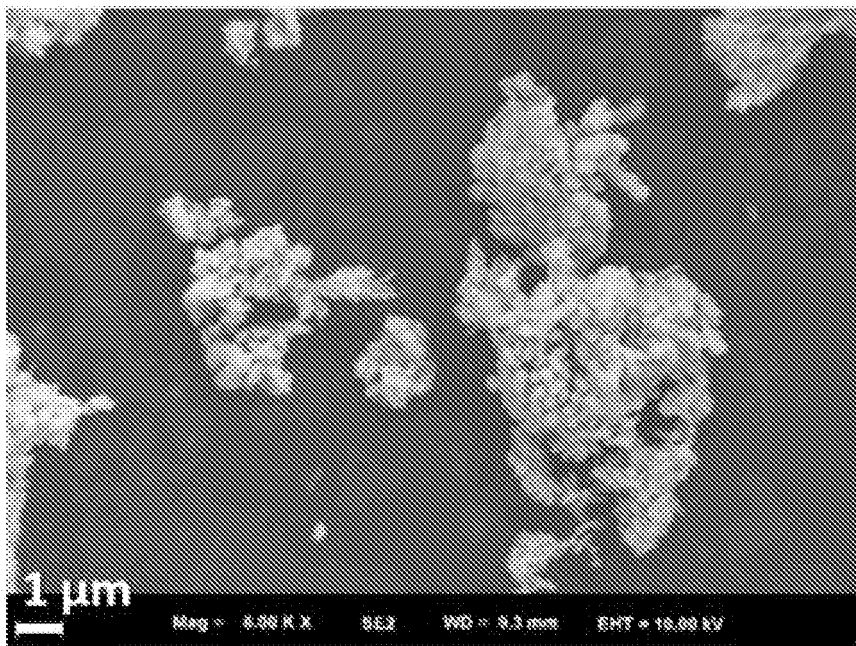
[Fig. 2]



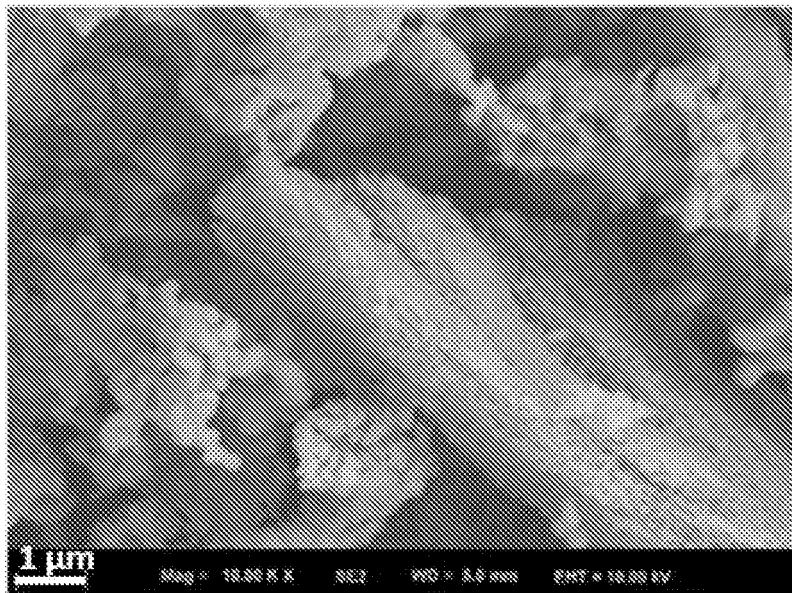
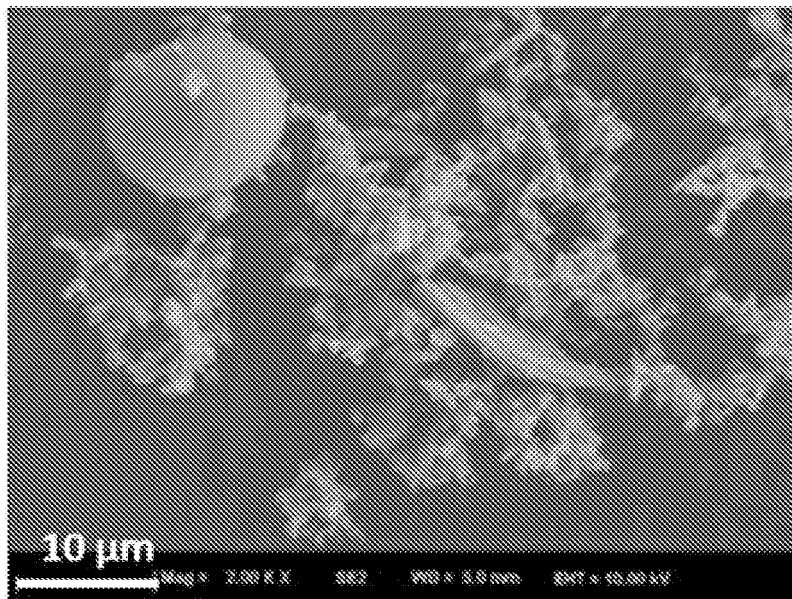
[Fig. 3]



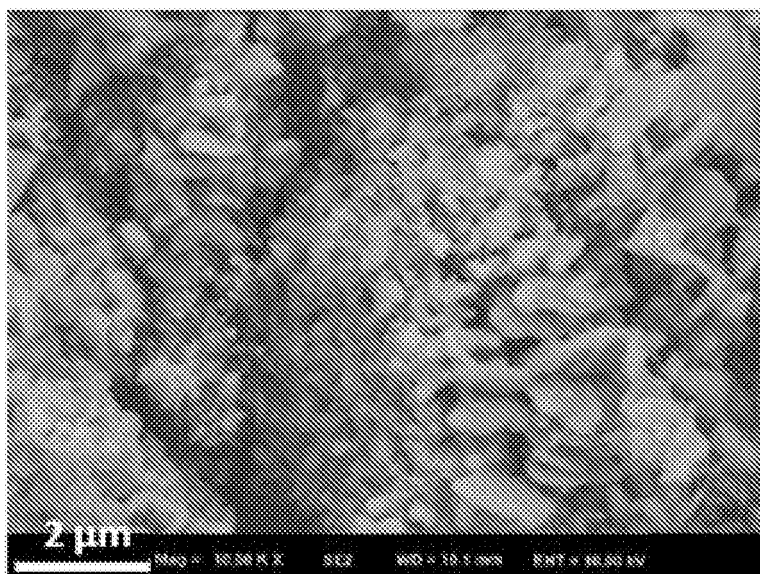
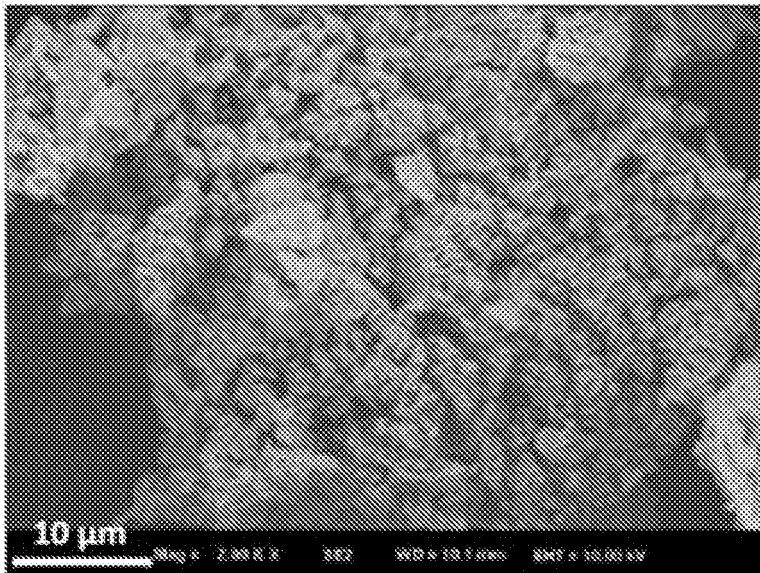
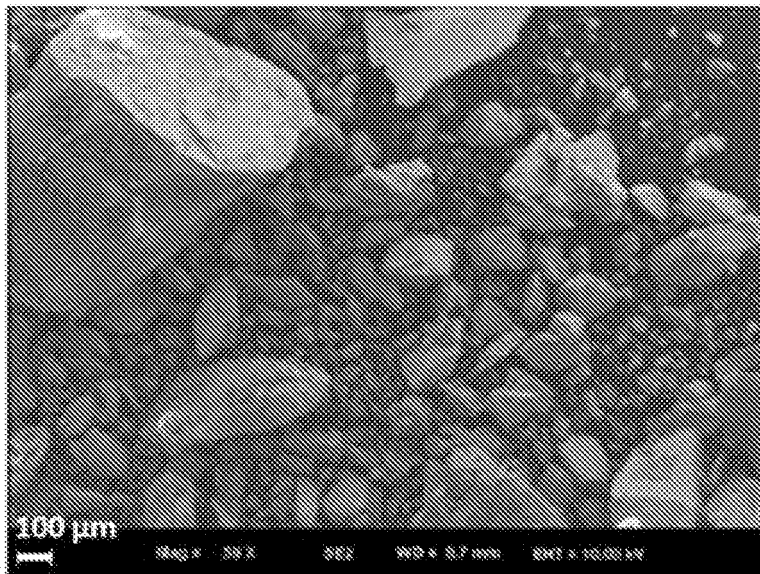
[Fig. 4]



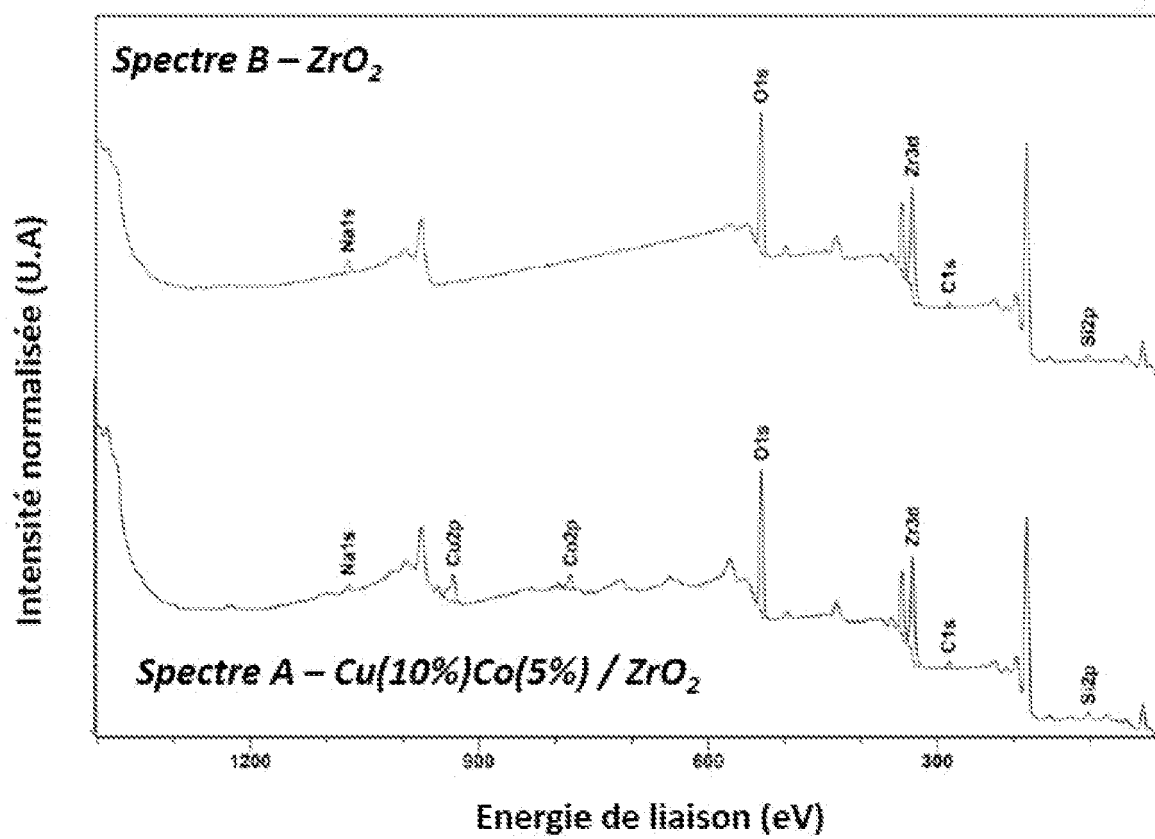
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 914453
FR 2213276

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	SRIVASTAVA SANJAY ET AL: "Influence of supports for selective production of 2,5-dimethylfuran via bimetallic copper-cobalt catalyzed 5-hydroxymethylfurfural hydrogenolysis", CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 38, no. 4, 5 avril 2017 (2017-04-05), pages 699-709, XP029991098, ISSN: 1872-2067, DOI: 10.1016/S1872-2067(17)62789-X * 2 Experimental 2.1 Materials 3 Results and discussion; figures; tableaux; composés * & Srivastava Sanjay ET AL: "A versatile bi-metallic copper-cobalt catalyst for liquid phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran", RSC Advances, vol. 6, no. 2, 1 janvier 2016 (2016-01-01), pages 1649-1658, XP093055086, DOI: 10.1039/C5RA15048E Extrait de l'Internet: URL:https://www.rsc.org/suppdata/c5/ra/c5ra15048e/c5ra15048e1.pdf -----	4, 5, 9, 10	B01J21/06 B01J23/70 B01J35/10
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01J
X	US 2004/122259 A1 (GERLACH TILL [DE] ET AL) 24 juin 2004 (2004-06-24) * alinéas [0156] - [0165]; revendications; exemples; tableaux * ----- -/--	4, 5, 10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 juin 2023		de Cauwer, Robby	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 914453
FR 2213276

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	XU YUXI ET AL: "Effect of calcination temperature on the Cu-ZrO₂ interfacial structure and its catalytic behavior in the hydrogenation of dimethyl oxalate", CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY, vol. 12, no. 22, 14 novembre 2022 (2022-11-14), pages 6782-6794, XP093054978, UK ISSN: 2044-4753, DOI: 10.1039/D2CY01210C Extrait de l'Internet: URL: https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2022/cy/d2cy01210c * 2.2 Catalyst synthesis 2.4 Catalytic evaluation 3. Results and discussion; tableaux; composés * ----- -/--	1-3, 6-8, 11, 12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 juin 2023		de Cauwer, Robby	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 914453
FR 2213276

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	KONG XIANGPENG ET AL: "Highly active and selective CoCu/ZnO catalysts prepared by mild oxalic acid co-precipitation method in dimethyl oxalate hydrogenation", CATALYSIS COMMUNICATIONS, vol. 65, 1 mai 2015 (2015-05-01), pages 46-50, XP093054977, AMSTERDAM, NL ISSN: 1566-7367, DOI: 10.1016/j.catcom.2015.02.016 Extrait de l'Internet: URL: ">https://pdf.sciencedirectassets.com/272180/1-s2.0-S1566736715X00057/1-s2.0-S1566736715000758/main.pdf?X-Amz-Security-Token=IQoJb3JpZ2luX2VjEOj//////////wEaCXVzLWVhc3QtMSJHMEUCIQDc5gkfEQXoDhl325ZfDNz6TG2cSteLQt2rwAj8Ai7YewIgS6QHJskSJ5EzH2EBmmxSGDjHQDUUTG/AooJVfK/PqsoqsgUIQRAFGgwwNTkwMDM1NDY4NjUiDJgZI> * 2. Experimental 2.1. Catalysts preparation 2.3. Catalytic test 3. Results and discussions; tableaux; composés * -----	1-3, 6-8, 11, 12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 juin 2023		de Cauwer, Robby	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213276 FA 914453

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-06-2023**

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

US	2004122259	A1	24-06-2004	AT	414687	T	15-12-2008
				DE	10261193	A1	01-07-2004
				EP	1431271	A1	23-06-2004
				JP	4664589	B2	06-04-2011
				JP	2004203875	A	22-07-2004
				US	2004122259	A1	24-06-2004