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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
28 novembre 2013 (28.11.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/175085 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/20* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *C10G 45/40* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) *C10G 45/36* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050755

(22) Date de dépôt international :
5 avril 2013 (05.04.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12 01492 24 mai 2012 (24.05.2012) FR

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

(72) Inventeurs : **DUBREUIL, Anne-Claire**; 0085 Rue Du Pensionnat, F-69003 Lyon (FR). **MARQUES MOTA, Filipe Manuel**; 0009 Rue Du Lac, F-69003 Lyon (FR). **JANVIER, Josselin**; 0006 Av De La Liberte, F-92000 Nanterre (FR).

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

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

Publiée :

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

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

(54) **Title** : PROCESS FOR PREPARING A CATALYST BASED ON A GROUP VIII METAL AND CONTAINING SILICON AND SELECTIVE HYDROGENATION PROCESS USING SAID CATALYST

(54) **Titre** : PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR A BASE D'UN METAL DU GROUPE VIII ET CONTENANT DU SILICIUM ET PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE METTANT EN OEUVRE LEDIT CATALYSEUR

(57) **Abstract** : A process for preparing a selective hydrogenation catalyst, in which a catalyst precursor comprising at least one group VIII metal in metal form and at least one support made up of at least one oxide is provided, is described, wherein said process is characterized in that a step of bringing said catalyst precursor in metal form, in the liquid phase and in the presence of a reducing and/or inert atmosphere, into contact with a nonpolar solvent containing a siliceous compound; said siliceous compound is chosen from silanes containing at least one Si-H bond and at least one Si-C bond, silanols and cyclic siloxanes. The selective hydrogenation process using said catalyst is also described.

(57) **Abrégé** : On décrit un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective dans lequel on fournit un précurseur de catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII sous forme métallique et au moins un support formé d'au moins un oxyde, caractérisé par le fait qu'on effectue une étape de mise en contact dudit précurseur de catalyseur sous forme métallique en phase liquide et en présence d'une atmosphère réductrice et/ou inerte, avec un solvant apolaire contenant un composé silicé, ledit composé silicé est choisi parmi les silanes contenant au moins une liaison Si-H et au moins une liaison Si-C, les silanols et les siloxanes cycliques. On décrit également le procédé d'hydrogénation sélective mettant en œuvre ledit catalyseur.

WO 2013/175085 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR A BASE D'UN METAL DU GROUPE VIII ET CONTENANT DU SILICIUM ET PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE METTANT EN OEUVRE LEDIT CATALYSEUR

Domaine de l'invention

Le domaine de l'invention est celui des procédés d'hydrogénation sélective. Le procédé d'hydrogénation sélective permet de transformer les composés polyinsaturés des coupes pétrolières par conversion des composés les plus insaturés vers les alcènes correspondants en évitant la saturation totale et donc la formation des alcanes correspondants. Dans le cas d'essences de vapocraquage utilisées comme charge, l'hydrogénation sélective permet également d'hydrogéner sélectivement les alkénylaromatiques en aromatiques.

L'objet de l'invention est de proposer un catalyseur à performances améliorées, notamment en termes d'activité et de sélectivité, appliqué au procédé d'hydrogénation sélective des composés hydrocarbonés insaturés présents dans les coupes d'hydrocarbures, de préférence des coupes issues du vapocraquage. L'invention concerne plus particulièrement un procédé de préparation dudit catalyseur ainsi que le procédé d'hydrogénation mettant en œuvre ledit catalyseur.

Art Antérieur

Les catalyseurs d'hydrogénation sélective sont généralement à base de métaux du groupe VIII du tableau périodique, de préférence le palladium ou le nickel. Le métal se présente sous la forme de particules métalliques déposées sur un support qui peut être un oxyde réfractaire sous forme de billes, d'extrudés ou sous des formes présentant d'autres géométries. La teneur en métal, la taille des particules de métal et la répartition de la phase active dans le support font partie des critères qui ont une importance sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

Ces catalyseurs sont utilisés dans des procédés d'hydrogénation sélective par mise en contact d'une charge sur ces catalyseurs, ladite charge étant généralement des coupes C3, des coupes C4, des coupes C5 de vapocraquage et les essences de vapocraquage appelée aussi essences de pyrolyse. L'hydrogénation sélective a

comme but d'hydrogéner sélectivement les composés polyinsaturés, notamment les composés acétyléniques et dioléfiniques, en alcènes correspondants. Dans le cas d'essences de vapocraquage utilisées comme charge, l'hydrogénation sélective permet également d'hydrogéner sélectivement les alkénylaromatiques en aromatiques.

Comme tout catalyseur, les catalyseurs d'hydrogénation sélective se montrent fragiles envers certains contaminants présents dans les coupes d'hydrocarbures, notamment dans les charges issues du vapocraqueur.

Le silicium est un des contaminants des charges issues du vapocraqueur. Bien qu'il soit présent en très faible concentration dans les charges, il empoisonne les catalyseurs utilisés pour les hydrogénations sélectives de ces charges. En particulier, sur les catalyseurs à base de Pd ou de Ni utilisés pour l'hydrogénation sélective des essences de vapocraquage, on peut retrouver des teneurs en silicium de 5000 ppm voire même 1.5 % pds, sur les catalyseurs "usés", déchargés des unités industrielles.

De nombreux travaux font état de l'empoissonnement de catalyseurs par le silicium. Le document *"Reactions of Organosilicon Compounds on Metals : III. Selective Poisoning by Et_3SiH of Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation"* (A. Molnar, I. Bucsi, M. Bartok, F. Notheisz, G.V. Smith, Journal of Catalysis **98**, 386, (1986)) décrit par exemple l'effet d'empoisonnement de catalyseurs à base de métaux du groupe VIII par le Si qui se traduit par une baisse d'activité de ces catalyseurs. Le document *"Modified Activities and Selectivities of Silated-oxidized-Reduced Pd and Pt catalysts"* (G.V. Smith, S. Tjandra, M. Musoiu, T. Wiltowski, F. Notheisz, M. Bartók, I. Hannus, D. Ostgard, V. Malhotra, Journal of Catalysis **161**, 441 (1996)) décrit ce même phénomène et indique que les catalyseurs empoissonnés par le silicium peuvent être réactivés par un traitement d'oxydation-réduction. Le composé silicé utilisé est le triethylsilane Et_3SiH ou le silane SiH_4, introduit de façon discontinue (pulses) sur le catalyseur sous atmosphère d'hydrogène ou inerte à haute température (250°C).

Cependant, dans certains cas, la présence de composés silicés dans les catalyseurs d'hydrogénation sélective permet d'observer un effet bénéfique pour la réaction. En effet, le document "*Properties of Si-modified Pd catalyst for selective hydrogenation of acetylene" (*E.W. Shin, C.H. Choi, K.S. Chang, Y.H. Na, S.H. Moon, Catalysis Today **44**, 137 (1998)) décrit une augmentation de la sélectivité en éthylène dans une hydrogénation sélective de l'acétylène en éthylène par un catalyseur supporté à base de Pd, modifié par addition d'un composé de silicium. L'addition de silicium se fait par un dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour "Chemical Vapour Deposition" selon le terme anglosaxon) en introduisant des quantités de SiH_4 de façon discontinue dans une atmosphère d'hydrogène à 250 °C, suivi d'une oxydation. Le document "*Performance of Si-modified Pd catalyst in acetylene hydrogenation: catalyst deactivation behavior" (*W.J. Kim, E. W. Shin, J. H. Kang, S. H. Moon, Applied Catalysis A: General **251**, 305 (2003)) décrit la même réaction et divulgue une baisse de la désactivation du catalyseur Pd en cas de présence de silicium. Le document US2006/0229478 décrit un catalyseur supporté à base de Pd et de La, modifié par un composé silicé tel que le SiH_4, le $SiHEt_3$, ou le phénylsilane, introduit par la méthode CVD. Ce catalyseur montre une sélectivité en éthylène améliorée dans une hydrogénation sélective de l'acétylène en éthylène.

On connait par ailleurs des catalyseurs supportés à base de métaux du groupe VIII dopés par le silicium trouvant une application dans des réactions d'hydrotraitement (décrit par exemple dans les documents WO95/11753 et EP955089). Lors de la préparation de ces catalyseurs, le silicium est introduit en phase liquide par imprégnation d'un composé silicé soit sans solvant, soit en présence d'un solvant aqueux et/ou alcoolique. Dans tous les cas, les catalyseurs ainsi silicés sont par la suite soumis à une étape de calcination avant leur utilisation dans l'hydrotraitement. La calcination est effectuée sous atmosphère oxydante entre 150 et 600°C. Ils subissent ainsi une oxydation.

Le document US2012/0071700 décrit des catalyseurs supportés pour l'hydrogénation d'hydrocarbures insaturés comprenant au moins un composant métallique actif choisi parmi le palladium, le platine, le nickel, le cuivre, et le ruthénium, et au moins un composé silicé. Le composé silicé peut être introduit en phase liquide ou en phase

gazeuse. Il est choisi parmi les silanes organiques, les siloxanes organiques, les silazanes organiques et les chlorosilanes organiques.

De manière surprenante, la demanderesse a découvert que des catalyseurs d'hydrogénation sélective obtenus par un procédé de préparation à l'aide de certaines molécules silicées et sous certaines conditions, notamment en phase liquide et en présence d'un solvant apolaire, permettaient d'améliorer de façon importante l'activité de ces catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation sélective.
La présente invention décrit ainsi un nouveau type de catalyseur qui, de par son procédé spécifique de préparation va permettre d'obtenir un catalyseur plus actif en hydrogénation sélective tout en gardant des sélectivités élevées. De plus, pour certains composés silicés on observe en même temps une augmentation de la sélectivité.
La mise en contact en phase liquide et en présence d'un solvant apolaire présente l'avantage d'être adaptée à des composés de silices peu volatiles. De plus, on obtient un meilleur contrôle de la quantité de composé de slice déposée par rapport à la mise en contact en phase gazeuse.

La présente invention concerne également le catalyseur susceptible d'être obtenu par le procédé de préparation selon l'invention ainsi qu'un procédé d'hydrogénation sélective mettant en œuvre le catalyseur préparé selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

Plus particulièrement, l'invention porte sur un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective dans lequel on fournit un précurseur de catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII sous forme métallique et au moins un support formé d'au moins un oxyde, caractérisé par le fait qu'on effectue une étape de mise en contact dudit précurseur de catalyseur sous forme métallique en phase liquide et en présence d'une atmosphère réductrice et/ou inerte, avec un solvant apolaire contenant un composé silicé, ledit composé silicé est choisi parmi les silanes contenant au moins une liaison Si-H et au moins une liaison Si-C, les silanols et les siloxanes cycliques.

Le catalyseur ainsi préparé ne nécessite pas d'étape de calcination par la suite. On entend ici par calcination un traitement thermique sous atmosphère oxydante à une température supérieure à 150°C.

Le catalyseur préparé selon l'invention comprend une phase métallique active déposée sur un support, ladite phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, préférentiellement choisi parmi le palladium et le nickel. Très préférentiellement, ledit métal du groupe VIII est le palladium.

Le(s)dit(s) métal(ux) du groupe VIII se présente(nt) sous la forme de particules métalliques déposées sur ledit support. De manière générale, la teneur en métal(ux) du groupe VIII dans le catalyseur est comprise entre 0,01 et 50% poids de la masse du catalyseur préparé selon le procédé de l'invention, de manière préférée entre 0,05 et 30% poids de la masse du catalyseur.

De manière préférée, lorsque la phase active comprend du palladium, la teneur en palladium dans ledit catalyseur préparé selon le procédé l'invention est avantageusement comprise entre 0,01 et 5 % poids de la masse du catalyseur, de préférence entre 0,05 et 2 % poids de la masse du catalyseur, et de manière encore plus préférée entre 0,05 et 1 % poids de la masse du catalyseur.

De manière préférée, lorsque la phase active comprend du nickel, la teneur en nickel dans ledit catalyseur préparé selon le procédé l'invention est avantageusement comprise entre 1 et 50 % poids de la masse du catalyseur, plus préférentiellement entre 5 et 40 % poids de la masse du catalyseur et encore plus préférentiellement entre 5 et 30% poids de la masse du catalyseur.

La phase active dudit catalyseur peut comprendre en outre au moins un métal additionnel choisi parmi les métaux du groupe VIII, les métaux du groupe IB et/ou de l'étain. De manière préférée, le métal additionnel du groupe VIII est choisi parmi le platine, le ruthénium et le rhodium, ainsi que le palladium (dans le cas d'un catalyseur à base de nickel) et le nickel (dans le cas d'un catalyseur à base de palladium). Avantageusement, le métal additionnel du groupe IB est choisi parmi le cuivre, l'or et l'argent. Le(s)dit(s) métal(ux) additionnel(s) du groupe VIII et/ou du

groupe IB est(sont) préférentiellement présent(s) dans une teneur représentant de 0,01 à 20 % poids de la masse du catalyseur, de préférence de 0,05 à 10 % poids de la masse du catalyseur et de manière encore plus préférée de 0,05 à 5 % poids de la masse dudit catalyseur. L'étain est préférentiellement présent dans une teneur représentant de 0,02 à 15 % poids de la masse du catalyseur, de telle sorte que le ratio Sn/métal(ux) du groupe VIII soit compris entre 0,01 et 0,2, de préférence entre 0,025 à 0,055, et de manière encore plus préférée entre 0,03 à 0,05.

Lorsque le catalyseur comprend du palladium, il est préférable de déposer le palladium dans une fine croûte à la périphérie des grains de support, tel que par exemple décrit dans le document FR2922784. La teneur en palladium dans ce catalyseur est comprise entre 0,05 et 2 % poids et au moins 80 % poids de palladium est réparti dans une croûte à la périphérie du support. L'épaisseur de cette croûte est généralement comprise entre 10 et 1000 µm, de préférence entre 20 et 600 µm, et de manière encore plus préférée entre 20 et 200 µm.

Un catalyseur particulièrement préféré est décrit dans le document FR2922784 et comprend du palladium en fine croûte et sous sa forme métallique, ledit catalyseur comprend au moins un métal sélectionné dans le groupe constitué par les alcalins et les alcalino-terreux, un support poreux comprenant au moins un oxyde réfractaire sélectionné dans le groupe constitué par la silice, l'alumine et la silice-alumine, dans lequel la surface spécifique du support poreux est comprise entre 50 et 210 m^2/g, la teneur en palladium dans le catalyseur est comprise entre 0,05 et 2 % poids, au moins 80 % poids de Palladium est réparti dans une croûte à la périphérie du support, l'épaisseur de ladite croûte est comprise entre 20 et 200 µm, la dispersion métallique D est comprise entre 25% et 70%, la densité de particules de palladium dans la croûte est comprise entre 1500 et 4100 particules de palladium par μm^2, la somme des teneurs en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux dans le catalyseur est comprise entre 0,05 et 5 % poids et ledit métal alcalin et/ou alcalino-terreux est réparti de manière homogène à travers le support avec un coefficient R compris entre 0,8 et 1,2, ledit coefficient R étant défini dans FR2922784.

Le support sur lequel est déposée ladite phase active est avantageusement formé d'au moins un oxyde réfractaire préférentiellement choisi parmi les oxydes de métaux des groupes IIA, IIIB, IVB, IIIA et IVA selon la notation CAS de la classification périodique des éléments. De manière préférée, ledit support est formé d'au moins un oxyde simple choisi parmi l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), l'oxyde de titane (TiO_2), la cérine (CeO_2) et la zircone (ZrO_2). De manière préférée, ledit support est choisi parmi les alumines, les silices et les silices-alumines. De manière très préférée, ledit support est une alumine.
Le volume poreux du support est généralement compris entre 0,1 cm^3/g et 1,5 cm^3/g, de préférence compris entre 0,5 cm^3/g et 1,3 cm^3/g.
La surface spécifique du support est généralement comprise entre 10 m^2/g et 250 m^2/g, de préférence entre 30 m^2/g et 220 m^2/g.

Ledit support poreux se présente avantageusement sous forme de billes, d'extrudés, de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage. De manière très avantageuse, ledit support se présente sous forme de billes ou d'extrudés.

Selon l'invention, l'étape d'introduction du silicium dans le précurseur de catalyseur est effectuée en présence d'une atmosphère réductrice et/ou inerte et par la mise en contact en phase liquide du précurseur de catalyseur supporté comprenant au moins un métal du groupe VIII avec un solvant apolaire contenant un composé silicé, ledit composé silicé est choisi parmi les silanes contenant au moins une liaison Si-H et au moins une liaison Si-C, les silanols et les siloxanes cycliques.

Selon une première variante, le composé silicé peut être choisi parmi les silanes contenant au moins une liaison Si-H et au moins une liaison Si-C. De préférence, les silanes répondent à la formule $Si_xH_yR_z$, dans laquelle x est un nombre entier compris entre 1 et 6, y est un nombre entier compris entre 1 et 2x+1 et z est un nombre entier compris entre 1 et 2x+1, la somme de y+z étant de 2x+2. Le radical R est un radical hydrocarboné monovalent, identique ou différent pour chaque valence, et peut être choisi parmi un radical aliphatique saturé, un radical aliphatique non saturé, un

radical cycloalkyle, un radical aryle et un radical arylalkyle. De préférence, les silanes répondent à la formule $Si_xH_yR_z$, dans laquelle x est un nombre entier compris entre 1 et 3, de préférence x est égal à 1.

Par "radical aliphatique saturé", on entend pour R une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone. Les radicaux aliphatiques saturés sont de préférence choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle comprenant le n-propyle et l'isopropyle, butyle comprenant le n-butyle, l'isobutyle, le sec-butyle et le ter-butyle, et de façon très préférée parmi les groupes méthyle et éthyle.

Par "radical aliphatique non saturé", on entend pour R une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone. Des radicaux aliphatiques non saturés préférés sont avantageusement choisis parmi les groupes vinyle, allyle, méthallyle.

Par « radical cycloalkyle», on entend pour R un groupe hydrocarboné cyclique saturé, monocyclique ayant de 3 à 10 atomes de carbone de préférence, notamment un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle.

Par « radical aryle », on entend pour R un groupe aromatique ayant de 6 à 20 atomes de carbone, de préférence mono- ou bicyclique, et de préférence phényle ou naphtyle.

Par « radical arylalkyle », on entend pour R un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié porteur d'un cycle aromatique monocyclique, ayant de 7 à 12 atomes de carbone, la chaîne aliphatique comprenant 1 à 6 atomes de carbone. Un groupe arylalkyle préféré est le groupe benzyle, tolyle, xylyle, éthylphényle.

Plus particulièrement, le composé silicé peut être choisi parmi le triméthylsilane, le triéthylsilane, le tripropylsilane, le tributylsilane, le méthyldiéthylsilane, le méthyldipropylsilane, le méthyldibutylsilane, le diméthyléthylsilane, le diméthylpropylsilane, le diméthylbutylsilane, l'éthyldipropylsilane, l'éthyldibutylsilane, le diéthylpropylsilane, le diéthylbutylsilane, le propyldibutylsilane, le dipropylbutylsilane, le diméthylphénylsilane, le diméthylcyclohexanesilane, le diéthylphénylsilane, le méthyléthylphénylsilane, le méthyldiphénylsilane,

l'éthyldiphénylsilane, le méthylsilane, l'éthylsilane, le propylsilane, le butylsilane, le diméthylsilane, le diéthylsilane, le dipropylsilane, le dibutylsilane, le méthyléthylsilane, le méthylpropylsilane, le méthylbutylsilane, l'éthylpropylsilane, l'éthylbutylsilane, le propylbutylsilane, le méthyldisilane, le diméthyldisilane, le triméthyldisilane, le tétraméthyldisilane, le pentaméthyldisilane, l'éthyldisilane, le diéthyldisilane, le triéthyldisilane, le tétraéthyldisilane, le pentaéthyldisilane, le propyldisilane, le dipropyldisilane, le tripropyldisilane, le tétrapropyldisilane, le pentapropyldisilane, le butyldisilane, le dibutyldisilane, le tributyldisilane, le tétrabutyldisilane, le pentabutyldisilane, le méthyltrisilane, le diméthyltrisilane, le triméthyltrisilane, le tétraméthyltrisilane, le pentaméthyltrisilane, le hexaméthyltrisilane, le heptaméthyltrisilane, l'éthyltrisilane, le diéthyltrisilane, le triéthyltrisilane, le tétraéthyltrisilane, le pentaéthyltrisilane, l'hexaéthyltrisilane ou encore l'heptaéthyltrisilane. On préfère particulièrement le triéthylsilane.

Selon une autre variante, le composé silicé peut être choisi parmi les silanols. On entend par silanols des composés contenant au moins un atome de silicium directement lié à un groupe hydroxyle. De préférence, les silanols ne comprennent qu'un seul groupe hydroxyle et répondent à la formule $Si_x(OH)R_{2x+1}$, dans laquelle x est un nombre entier compris entre 1 et 6, et R est un radical tel que défini ci-dessus. De préférence, les silanes répondent à la formule $Si_x(OH)R_{2x+1}$, dans laquelle x est un nombre entier compris entre 1 et 3, de préférence x est égal à 1. De préférence, R est un groupe choisi parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle comprenant le n-propyle et l'isopropyle, butyle comprenant le n-butyle, l'isobutyle, le sec-butyle et le ter-butyle, et de façon très préférée parmi les groupes méthyle et éthyle.

Plus particulièrement, le composé silicé peut être choisi parmi le triméthylsilanol, le triéthylsilanol, le tripropylsilanol, le tributylsilanol, le méthyldiéthylsilanol, le méthyldipropylsilanol, le méthyldibutylsilanol, le diméthyléthylsilanol, le diméthylpropylsilanol, le diméthylbutylsilanol, l'éthyldipropylsilanol, l'éthyldibutylsilanol, le diéthylpropylsilanol, le diéthylbutylsilanol, le propyldibutylsilanol, le dipropylbutylsilanol, le diméthylphénylsilanol, le diméthylcyclohexanesilanol, le diéthylphénylsilanol, le méthyléthylphénylsilanol, le

méthyldiphénylsilanol, l'éthyldiphénylsilanol. On préfère particulièrement le triéthylsilanol.

Selon une autre variante, le composé silicé peut être choisi parmi les siloxanes cycliques. On entend par siloxanes cycliques un siloxane dans lequel la chaîne principale -Si-O-Si-O- forme un cycle et est composée de préférence d'unité $(R_2SiO)_n$, avec n étant un nombre entier compris entre 3 à 11, de préférence entre 3 et 8, et R est un radical tel que défini ci-dessus. De préférence, R est un groupe méthyle.

Plus particulièrement, le composé silicé peut être choisi parmi l'hexaméthylcyclotrisiloxane, l'octaméthylcyclotetrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, le tetradécaméthylcycloheptasiloxane et l'hexadécaméthylcyclooctasiloxane. On préfère particulièrement l'octaméthylcyclotetrasiloxane.

Le solvant apolaire est préférentiellement choisi parmi un solvant hydrocarboné, par exemple un solvant hydrocarboné aliphatique tel que l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, un solvant hydrocarboné cyclique tel que le cyclohexane, un solvant hydrocarboné aromatique tel que le benzène, le toluène ou le xylène, une essence partiellement saturée, un effluent partiellement hydrogéné issu d'un procédé d'hydrogénation sélective effectué par la suite, ou encore un mélange de ces solvants. De préférence, on utilise l'heptane, une essence partiellement saturée ou encore l'effluent partiellement hydrogéné issu du procédé d'hydrogénation sélective effectué par la suite.

De préférence, le composé silicé est présent dans le solvant apolaire dans une concentration entre 0,01 et 10 % pds de silicium, de préférence 0,1 et 10 % pds de silicium, de préférence entre 0,5 et 8 % pds de silicium, et de manière encore plus préférée entre 1 et 5 % pds de silicium.

Préférentiellement, l'étape de mise en contact est effectuée à une température comprise entre 20 et 200°C, de préférence entre 20°C et 180°C, et de manière

encore plus préférée entre 50 et 180°C. La pression est généralement comprise entre la pression atmosphérique et la pression à laquelle le procédé d'hydrogénation sélective sera opéré, c'est-à dire, comprise entre 0,3 et 6,5 MPa.
Le temps de contact du précurseur de catalyseur supporté avec le solvant polaire contenant le composé silicé est avantageusement supérieur à 15 minutes, de préférence supérieur à 1 heure, si la réaction est effectuée en système discontinu (batch); en général il est de 5 heures. Dans le cas d'une utilisation en réacteur fixe dans des conditions d'un système continu, la vitesse spatiale horaire (VVH) étant définie comme volume de charge/volume de catalyseur/heure, est avantageusement comprise entre 0,1 et 10 h^{-1}, de préférence entre 0,2 et 5 h^{-1}, et de manière encore plus préférée entre 1 et 5 h^{-1}.

Le précurseur de catalyseur est mis en contact avec le solvant polaire contenant le composé silicé en présence d'une atmosphère réductrice (par exemple en présence d'hydrogène, pur ou dilué) et/ou en présence d'une atmosphère inerte (par exemple en présence d'azote).

Les catalyseurs ainsi préparés ne nécessitent pas d'étape de calcination par la suite. On entend ici par calcination un traitement thermique sous atmosphère oxydante à une température supérieure à 150°C.

Le catalyseur obtenu à l'issue du procédé de préparation de l'invention est avantageusement utilisé directement à l'issue de ladite étape d'introduction du silicium dans une unité réactionnelle réalisant la conversion d'une charge hydrocarbonée, en particulier dans une unité réactionnelle réalisant l'hydrogénation sélective d'une charge d'hydrocarbures polyinsaturés. Ledit catalyseur préparé selon le procédé de l'invention peut aussi être stocké à l'air puis réduit avant utilisation. La réduction est alors effectuée sous courant de gaz réducteur, de préférence sous hydrogène, pur ou dilué, à haute température, typiquement supérieure ou égale à 50°C pendant une durée supérieure ou égale à 2 heures.

Le procédé d'introduction de silicium selon l'invention est effectué sur un précurseur de catalyseur supporté présent sous sa forme métallique (ou réduite). On entend par forme métallique que les métaux présents sur le support sont au moins partiellement, et de préférence majoritairement, dans un degré d'oxydation de zéro.

L'étape d'introduction du silicium peut être précédée par des étapes classiques de préparation de catalyseurs d'hydrogénation sélective, connues par l'homme du métier.

Ainsi, selon une variante préférée, le procédé de préparation du catalyseur comprend en outre les étapes suivantes, lesdites étapes étant effectuées avant l'étape de mise en contact :

a) au moins une étape, dans laquelle on imprègne une solution contenant au moins un précurseur dudit métal du groupe VIII, sur ledit support,

b) au moins une étape dans laquelle on sèche le support imprégné issu de l'étape a),

c) au moins une étape, dans laquelle on calcine le support séché issu de l'étape b) de manière à obtenir au moins ledit métal dudit groupe VIII sous forme oxyde,

d) au moins une étape, dans laquelle on effectue un traitement réducteur du support calciné issu de l'étape c) par mise en contact avec un gaz réducteur de manière à obtenir au moins ledit métal dudit groupe VIII sous forme métallique.

Le procédé de préparation peut comprendre en outre une étape e) dans laquelle on effectue une passivation du précurseur de catalyseur par un composé soufré. Cette étape de passivation peut être effectuée soit après l'étape c) de calcination et avant l'étape d) de traitement réducteur du précurseur de catalyseur, soit après l'étape d) de traitement réducteur du précurseur de catalyseur, ou encore après l'étape d'introduction du silicium.

Les différentes étapes de préparation a), b), c), d), et e) du précurseur de catalyseur supporté sous forme métallique sont décrites par la suite.

Étape d'imprégnation

L'étape a) d'imprégnation peut être réalisée par toute méthode bien connue de l'homme du métier. En particulier l'étape a) peut être réalisée par imprégnation en excès ou par imprégnation à sec. L'imprégnation peut être réalisée en une ou plusieurs imprégnations successives.

De manière préférée, ladite étape a) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support avec la solution aqueuse ou organique (tel qu'un solvant alcoolique) avec un volume égal au volume poreux du support à imprégner.

Lorsqu'il est introduit en solution organique, ledit précurseur du métal du groupe VIII, est par exemple l'oxalate ou l'acétate dudit métal du groupe VIII. De manière préférée, ledit précurseur du métal du groupe VIII est introduit en solution aqueuse, par exemple sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, d'oxalate, d'hydroxyde ou de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse.

Dans le cas où ledit métal du groupe VIII est le palladium, on utilise avantageusement comme précurseur de palladium en phase aqueuse un précurseur choisi parmi le nitrate de palladium, le chlorure de palladium, le sulfate de palladium, de manière préférée le nitrate de palladium.

Dans le cas où ledit métal du groupe VIII est le nickel, on utilise avantageusement comme précurseur de nickel en phase aqueuse un précurseur choisi parmi le nitrate de nickel, le chlorure de nickel, le carbonate de nickel, l'acétate de nickel et l'hydroxyde de nickel, de manière préférée le nitrate de nickel.

Lorsqu'on souhaite obtenir un catalyseur à base de palladium en croûte, on utilise par exemple la méthode d'imprégnation colloïdale telle que décrite dans FR2922784 et selon laquelle on prépare une suspension colloïdale d'oxyde de palladium ou d'hydroxyde de palladium en phase aqueuse par mélange d'une solution aqueuse 1 comprenant au moins un hydroxyde sélectionné dans le groupe constitué par les hydroxydes d'alcalins, de préférence de sodium, et les hydroxydes d'alcalino-terreux et d'une solution aqueuse 2 comprenant au moins un sel précurseur du palladium, la solution 2 puis la solution 1 étant versées dans un appareillage ou les solutions 1 et 2

étant versées simultanément dans un appareillage, ladite suspension colloïdale étant ensuite utilisée pour imprégner le support.

Étape de séchage

L'étape b) de séchage du support imprégné issu de l'étape a) est réalisée préférentiellement selon le procédé de préparation de l'invention à une température comprise entre 20 et 160°C, de préférence entre 20 et 130°C. L'étape b) de séchage est préférentiellement réalisée pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures, de préférence entre 1 et 20 heures. Le séchage est effectué sous air ou sous atmosphère inerte (azote par exemple).

Etape de calcination

A l'issue de l'étape b) de séchage, une étape c) de calcination du support est réalisée à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C et de manière très préférée entre 300 et 600°C. Généralement, la calcination se fait sous air. Elle est préférentiellement réalisée pendant une durée comprise entre 1 et 6 heures. Le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de ladite étape c) se trouve à l'état oxyde.

Etape de réduction

Préalablement à l'introduction du silicium dans le précurseur de catalyseur et de son utilisation subséquente dans le réacteur catalytique et la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective, le précurseur de catalyseur est soumis au moins à une étape d) de traitement réducteur, par mise en contact avec un gaz réducteur, par exemple avec de l'hydrogène, pur ou dilué, à haute température, typiquement supérieure ou égale à 50°C pendant une durée supérieure ou égale à 2 heures. Ce traitement permet d'activer ledit précurseur et de former des particules de métal, en particulier de métal du groupe VIII, à l'état zéro valent. Ledit traitement réducteur peut être réalisé *in-situ* ou *ex-situ* c'est-à-dire avant le chargement du catalyseur dans le réacteur d'hydrogénation sélective. Ladite étape d) de traitement réducteur peut être mise en œuvre sur le précurseur de catalyseur ayant été soumis ou non à l'étape e) de passivation.

Étape de passivation

Le procédé de préparation selon l'invention peut comprendre une étape e) de passivation du précurseur de catalyseur par un composé soufré, qui peut être effectuée soit après l'étape c) de calcination et avant l'étape d) de traitement réducteur du précurseur de catalyseur, soit après l'étape d) de traitement réducteur du précurseur de catalyseur, soit encore après l'étape de mise en contact. L'étape de passivation au soufre permet d'améliorer la sélectivité des catalyseurs.

Lorsque l'étape e) de passivation est effectuée après l'étape c) de calcination et avant l'étape d) de traitement réducteur du précurseur de catalyseur, l'étape e) est de préférence effectuée *ex-situ*, c'est-à-dire avant chargement du catalyseur dans l'unité réactionnelle d'hydrogénation sélective. Ladite étape e) est réalisée par la mise en œuvre de méthodes connues de l'homme du métier et notamment, à titre d'exemple par la mise en œuvre de l'une des méthodes décrites dans les documents EP0466567, US5153163, FR2676184, WO2004/098774 ou encore dans le document EP0707890. De manière préférée, ladite étape e) est effectuée par la mise en contact du précurseur de catalyseur, obtenu à l'issue de la mise en œuvre de l'étape c) avec au moins une solution comprenant au moins un réducteur organique et au moins un composé soufré. De manière très préférée, ladite étape e) est réalisée par imprégnation du précurseur de catalyseur, obtenu à l'issue de la mise en œuvre de l'étape c) avec ladite solution. Le réducteur organique présent dans ladite solution est par exemple choisi parmi l'acide formique, le formaldéhyde, l'acide acétique, l'éthanol, le méthanol, le formiate d'éthyl et le formiate de méthyle**.** Le composé soufré présent dans ladite solution est par exemple un composé de formule HO-R1-S-S-R2-OH (où R1 et R2 peuvent être tout type de radical organique) tel que le di-éthanol-di-sulfure (DEODS) ou encore un composé organique polysulfure de formule R-S(n)-R' où R et R' sont des radicaux organiques et n est compris entre 3 et 20, par exemple le dodecyl polysulfure. La quantité de soufre introduite est telle que le catalyseur passivé par le soufre comprenne de 0,2 à 2% poids de soufre. La quantité de réducteur organique introduite est telle que le catalyseur passivé comprenne entre 100 ppm (partie par million) et 50% poids dudit réducteur. Après introduction dudit composé soufré sur le catalyseur, ledit précurseur de catalyseur

est ensuite soumis à un traitement thermique réalisé à une température comprise entre 100 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 3 heures.

Lorsque l'étape e) de passivation est effectuée après l'étape d) de traitement réducteur du précurseur de catalyseur, ou encore après l'étape d'introduction du silicium, l'étape e) est de préférence effectuée *in-situ*, c'est-à-dire au sein du même réacteur que celui où est opérée la réaction d'hydrogénation sélective. Ladite étape de passivation est effectuée par injection d'au moins un composé soufré avant ou après la mise en contact dudit précurseur de catalyseur avec le solvant apolaire contenant le composé silicé. Le composé soufré est par exemple choisi parmi les composés suivants : thiophène, thiophane, alkylmonosulfures tels que diméthylsulfure, diéthylsulfure, dipropylsulfure et propylméthylsulfure.

Procédé d'hydrogénation sélective

La présente invention concerne également un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge d'hydrocarbures polyinsaturés contenant au moins 3 atomes de carbone par molécule et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 250°C, par mise en contact de ladite charge avec au moins le catalyseur préparé selon le procédé de préparation de l'invention.

La charge d'hydrocarbures polyinsaturés, traitée dans le procédé d'hydrogénation sélective, est préférentiellement choisie parmi la coupe C3 de vapocraquage, la coupe C4 de vapocraquage, la coupe C5 de vapocraquage et les essences de vapocraquage encore appelées essences de pyrolyse. L'ensemble de ces coupes et les essences de vapocraquage contiennent au moins 3 atomes de carbone par molécule et présentent un point d'ébullition final inférieur ou égal à 250°C. Plus précisément, lesdits hydrocarbures polyinsaturés présents dans ladite charge traitée sont en particulier des composés comportant au moins une fonction acétylénique (c'est-à-dire au moins une triple liaison) et/ou au moins une fonction diénique (c'est-à-dire au moins deux double liaisons). En particulier, ladite charge d'hydrocarbures polyinsaturés peut comprendre au moins un type de composé contenant à la fois une fonction acétylène et une fonction diénique par molécule. La charge essences de pyrolyse peut en plus comprendre des alkénylaromatiques.

Les procédés de conversion des hydrocarbures tels que le procédé de vapocraquage, dont est préférentiellement issue ladite charge hydrocarbonée à traiter selon le procédé d'hydrogénation sélective utilisant le catalyseur préparé selon le procédé de l'invention, sont opérés à haute température et produisent une grande variété de molécules mono-insaturées telles que le propylène, les butènes linéaires, l'isobutène, les pentènes ainsi que des molécules mono-insaturées contenant jusqu'à environ 15 atomes de carbone. En parallèle sont également formés des composés polyinsaturés ayant plusieurs doubles liaisons et/ou au moins une triple liaison, en particulier de l'acétylène, du propadiène et du méthylacétylène (ou propyne), du 1,2-butadiène et 1,3-butadiène, du butyne, du vinylacétylène et de l'éthylacétylène, du pentadiène ainsi que d'autres composés polyinsaturés présents dans les essences de vapocraquage, en particulier des composés styréniques et indéniques.
Tous ces composés polyinsaturés doivent être éliminés pour permettre l'utilisation de ces différentes coupes dans les procédés de pétrochimie tels que les unités de polymérisation, ou dans les procédés de raffinage.

La coupe C3 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition moyenne suivante : de l'ordre de 90% poids de propylène, de l'ordre de 3 à 8% poids de propadiène et de méthylacétylène, le reste étant essentiellement du propane. Dans certaines coupes C3, entre 0,1 et 2% poids de composés en C2 et de composés en C4 peut aussi être présent.
La coupe C4 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition massique moyenne suivante : 1 % poids de butane, 46,5% poids de butène, 51% poids de butadiène, 1,3% poids de vinylacetylène (VAC) et 0,2% poids de butyne. Dans certaines coupes C4, entre 0,1 et 2% poids de composés en C3 et de composés en C5 peut aussi être présent.
La coupe C5 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition suivante : 21% poids de pentanes, 45% poids de pentènes, 34% poids de pentadiènes.

L'essence de vapocraquage ou essence de pyrolyse, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, correspond à une coupe hydrocarbonée dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 0°C et 250°C, de préférence entre 10°C et 220°C. Les hydrocarbures polyinsaturés présents dans ladite essence de vapocraquage sont en particulier des composés dioléfiniques (butadiène, isoprène, cyclopentadiène...), des composés styréniques (styrène, alpha-méthylstyrène...) et des composés indéniques (indène...). L'essence de vapocraquage comprend généralement la coupe C5-C12 avec des traces de C3, C4, C13, C14, C15 (par exemple entre 0,1 et 3% poids pour chacune de ces coupes). Par exemple, l'essence de vapocraquage peut avantageusement présenter la répartition suivante, selon les fonctions chimiques présentes dans les composés de la charge hydrocarbonée (en % poids) :

- Paraffines + naphtènes : 10-25
- Aromatiques : 50-70
- Mono-oléfines : 5-20
- Dioléfines : 10-25
- Alkénylaromatiques : 2-10
- Soufre 5 - 500 ppm.

Le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention vise à éliminer lesdits hydrocarbures polyinsaturés présents dans ladite charge à hydrogéner en procédant à la conversion desdits hydrocarbures polyinsaturés vers les alcènes correspondants en évitant la saturation totale desdits hydrocarbures de manière à éviter la formation des alcanes correspondants.

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

que les composés styréniques et indéniques soient partiellement hydrogénés en composés aromatiques correspondants.

La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention est par exemple réalisée par injection, en courant ascendant ou descendant, de la charge d'hydrocarbures polyinsaturés et de l'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe. Ledit réacteur peut être de type isotherme ou de type adiabatique. Un réacteur adiabatique est préféré. La charge d'hydrocarbures polyinsaturés peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs ré-injection(s) de l'effluent, issu dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation sélective, en divers points du réacteur, situés entre l'entrée et la sortie du réacteur. La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention peut également être avantageusement réalisée par l'implantation d'au moins dudit catalyseur préparé selon le procédé de l'invention supporté dans une colonne de distillation réactive ou dans des réacteurs - échangeurs. Le flux d'hydrogène peut être introduit en même temps que la charge à hydrogéner et/ou en un point différent du réacteur.

Dans le cas où la charge est une coupe C3 de vapocraquage, une coupe C4 de vapocraquage, une coupe C5 de vapocraquage ou une essence de vapocraquage, le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention est mis en œuvre en phase liquide dans les conditions opératoires suivantes : une pression totale comprise entre 0,3 MPa et 6,5 MPa, plus préférentiellement comprise entre 1 et 5 MPa, une température comprise entre 20 et 250°C et un rapport molaire hydrogène /(hydrocarbures polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 4, de préférence entre 1 et 2. La vitesse spatiale horaire (définie comme le rapport du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur par heure), établie dans ces conditions, est généralement comprise entre 0,2 et 100 h^{-1}. Dans le cas d'une essence de vapocraquage, la vitesse spatiale horaire est généralement comprise entre 0,5 et 20 h^{-1}, de préférence entre 1 et 10 h^{-1} et de manière encore plus préférée entre 2 et 10 h^{-1}.

L'invention est illustrée par les exemples qui suivent sans pour autant en limiter la portée. Ces exemples montrent une augmentation de l'activité dans une réaction d'hydrogénation sélective pour les catalyseurs préparés selon l'invention, ainsi qu'une augmentation de la sélectivité pour certains d'entre eux.

Exemple 1 (comparatif) : préparation d'un catalyseur de référence A

Un catalyseur commercial de type Pd / alumine (LD265, Axens) est utilisé comme catalyseur de référence. Ledit catalyseur commercial présente une teneur en palladium égale à 0,3 %poids, une surface spécifique égale 70 m^2/g, un volume poreux total égal à 0,6 cm^3/g et un diamètre de billes compris entre 2 et 4 mm.

Ledit catalyseur commercial est broyé et tamisé pour ne conserver que la granulométrie comprise entre 200 et 355 micromètres. Une quantité de 1 g de ce catalyseur commercial est traitée sous un flux d'hydrogène avec un débit d'hydrogène de 1 NL/h, à 150 °C durant 2 heures, avec une montée en température de 300 °C/h. L'échantillon réduit ainsi obtenu est nommé catalyseur A. Il est directement introduit dans l'autoclave en vue du test d'hydrogénation décrit dans l'exemple 12, dans 140 mL d'heptane, sans aucun contact avec l'air.

Exemple 2 (selon l'invention) : préparation d'un catalyseur B par mise en contact avec une solution de triéthylsilane dans l'heptane

Le catalyseur A, sous forme métallique, décrit à l'exemple 1, est introduit sans aucun contact avec l'air dans l'autoclave utilisé pour le test d'hydrogénation dans 140 mL d'heptane. Une quantité de 5.7 mL de triéthylsilane ($SiH(C_2H_5)_3$, n° CAS 617-86-7) est introduite dans l'heptane, de façon à obtenir une concentration en Si égale à 1 %poids environ. L'autoclave est ensuite fermé, purgé, puis pressurisé sous 10 bar (1 MPa) d'hydrogène, et porté à la température de 50°C. Cette température est maintenue pendant 5 heures, sous agitation (1600 tour/min). Le catalyseur ainsi obtenu est nommé catalyseur B. Il est directement utilisé dans le test d'hydrogénation décrit dans l'exemple 12.

Exemple 3 (selon l'invention) : préparation d'un catalyseur C par mise en contact avec une solution de triéthylsilane dans l'heptane

Cette préparation est identique à celle décrite dans l'exemple 2 à l'exception de la concentration en triéthylsilane. Une quantité de 17.4 mL de triéthylsilane est introduite dans l'heptane, de façon à obtenir une concentration en Si égale à 3 %poids environ. Le catalyseur ainsi obtenu est nommé catalyseur C. Il est directement utilisé dans le test d'hydrogénation décrit dans l'exemple 12.

Exemple 4 (selon l'invention) : préparation d'un catalyseur D par mise en contact avec une solution de triéthylsilanol dans l'heptane

Le catalyseur A, sous forme métallique, décrit à l'exemple 1, est introduit sans aucun contact avec l'air dans l'autoclave utilisé pour le test d'hydrogénation dans 140 mL d'heptane. Une quantité de 5.3 mL de triéthylsilanol ($SiOH(C_2H_5)_3$, n° CAS 597-52-4) est introduite dans l'heptane, de façon à obtenir une concentration en Si égale à 1 %poids environ. L'autoclave est ensuite fermé, purgé, puis pressurisé sous 10 bar (1 MPa) d'hydrogène, et porté à la température de 50°C. Cette température est maintenue pendant 5 heures, sous agitation (1600 tours/min). Le catalyseur ainsi obtenu est nommé catalyseur D. Il est directement utilisé dans le test d'hydrogénation décrit dans l'exemple 12.

Exemple 5 (selon l'invention) : préparation d'un catalyseur E par mise en contact avec une solution de triéthylsilanol dans l'heptane

Cette préparation est identique à celle décrite dans l'exemple 4 à l'exception de la concentration en triéthylsilanol. Une quantité de 16.6 mL de triéthylsilanol est introduite dans l'heptane, de façon à obtenir une concentration en Si égale à 3 %poids environ. Le catalyseur ainsi obtenu est nommé catalyseur E. Il est directement utilisé dans le test d'hydrogénation décrit dans l'exemple 12.

Exemple 6 (selon l'invention) : préparation d'un catalyseur F par mise en contact avec une solution de triéthylsilanol dans l'heptane

Cette préparation est identique à celle décrite dans l'exemple 4 à l'exception de la concentration en triéthylsilanol. Une quantité de 28.3 mL de triéthylsilanol est introduite dans l'heptane, de façon à obtenir une concentration en Si égale à 5 %poids environ. Le

catalyseur ainsi obtenu est nommé catalyseur F. Il est directement utilisé dans le test d'hydrogénation décrit dans l'exemple 12.

Exemple 7 (selon l'invention) : préparation d'un catalyseur G par mise en contact avec une solution d'octaméthylcyclotétrasiloxane dans l'heptane

Le catalyseur A, sous forme métallique, décrit à l'exemple 1, est introduit sans aucun contact avec l'air dans l'autoclave utilisé pour le test d'hydrogénation dans 140 mL d'heptane. Une quantité de 2.7 mL d'octaméthylcyclotétrasiloxane ($C_8H_{24}O_4Si_4$, n° CAS 556-67-2) est introduite dans l'heptane, de façon à obtenir une concentration en Si égale à 1 %poids environ. L'autoclave est ensuite fermé, purgé, puis pressurisé sous 10 bar (1 MPa) d'hydrogène, et porté à la température de 50°C. Cette température est maintenue pendant 5 heures, sous agitation (1600 tours/min). Le catalyseur ainsi obtenu est nommé catalyseur G. Il est directement utilisé dans le test d'hydrogénation décrit dans l'exemple 12.

Exemple 8 (selon l'invention) : préparation d'un catalyseur H par mise en contact avec une solution d'octaméthylcyclotétrasiloxane dans l'heptane

Cette préparation est identique à celle décrite dans l'exemple 7 à l'exception des conditions opératoires de la mise en contact avec la solution d'octaméthylcyclotétrasiloxane dans l'heptane. L'autoclave est pressurisé sous 10 bar (1 MPa) d'hydrogène, et porté à la température de 70°C. Cette température est maintenue pendant 7 heures, sous agitation (1000 tours/min). Le catalyseur ainsi obtenu est nommé catalyseur H. Il est directement utilisé dans le test d'hydrogénation décrit dans l'exemple 12.

Exemple 9 (selon l'invention) : préparation d'un catalyseur I par mise en contact avec une solution de octaméthylcyclotétrasiloxane dans l'heptane

Cette préparation est identique à celle décrite dans l'exemple 7 à l'exception des conditions opératoires de la mise en contact avec la solution d'octaméthylcyclotétrasiloxane dans l'heptane. L'autoclave est pressurisé sous 30 bar (3 MPa) d'hydrogène, et porté à la température de 180°C. Cette température est maintenue pendant 17 heures, sous agitation (1000 tours/min). Le catalyseur ainsi

obtenu est nommé catalyseur I. Il est directement utilisé dans le test d'hydrogénation décrit dans l'exemple 12.

Exemple 10 (comparaison) : préparation d'un catalyseur J par mise en contact avec une solution de diméthoxydiméthylsiloxane dans l'heptane

Le catalyseur A, sous forme métallique, décrit à l'exemple 1, est introduit sans aucun contact avec l'air dans l'autoclave utilisé pour le test d'hydrogénation dans 140 mL d'heptane. Une quantité de 4.7 mL de diméthoxydiméthylsiloxane ($Si(CH_3)_2(OCH_3)_2$, n° CAS 1112-39-6) est introduite dans l'heptane, de façon à obtenir une concentration en Si égale à 1 %poids environ. L'autoclave est ensuite fermé, purgé, puis pressurisé sous 10 bar (1 MPa) d'hydrogène, et porté à la température de 50°C. Cette température est maintenue pendant 5 heures, sous agitation (1600 tours/min). Le catalyseur ainsi obtenu est nommé catalyseur J. Il est directement utilisé dans le test d'hydrogénation décrit dans l'exemple 12.

Exemple 11 (comparaison) : préparation d'un catalyseur K par mise en contact avec une solution de hexaméthyldisilane dans l'heptane

Le catalyseur A, sous forme métallique, décrit à l'exemple 1, est introduit sans aucun contact avec l'air dans l'autoclave utilisé pour le test d'hydrogénation dans 140 mL d'heptane. Une quantité de 0.8 mL de hexaméthyldisilane ($Si_2(CH_3)_6$, n° CAS 1450-14-2) est introduite dans l'heptane, de façon à obtenir une concentration en Si égale à 0.2 %poids environ. L'autoclave est ensuite fermé, purgé, puis pressurisé sous 10 bar (1 MPa) d'hydrogène, et porté à la température de 50°C. Cette température est maintenue pendant 5 heures, sous agitation (1600 tours/min). Le catalyseur ainsi obtenu est nommé catalyseur K. Il est directement utilisé dans le test d'hydrogénation décrit dans l'exemple 12.

Exemple 12 (selon l'invention) : Test catalytique en hydrogénation du 1,3-butadiène

Les propriétés catalytiques des catalyseurs préparés selon les exemples ci-dessus sont évaluées successivement dans un procédé d'hydrogénation du 1,3-butadiène. L'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène conduit à un mélange des trois isomères du butène (1-butène, cis-2-butène et trans-2-butène), cette hydrogénation constituant la

réaction désirée. L'hydrogénation totale du 1,3-butadiène conduit au butane, lequel est produit par une réaction successive indésirable.

L'hydrogénation du 1,3-butadiène est réalisée dans un réacteur discontinu parfaitement agité de type « Grignard » composé d'un autoclave de 250 mL en acier inoxydable, muni d'une agitation mécanique. L'hydrogénation est réalisée en phase liquide, sous une pression constante de 10 bar (1 MPa) d'hydrogène, à une température de 17°C et sous une agitation de 1600 tours/min. Le solvant est l'heptane (140 mL) et la charge est constituée de 7 g de 1,3-butadiène. La consommation d'hydrogène est suivie au cours du temps par la perte de pression dans une bouteille réservoir située en amont du réacteur. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

L'activité catalytique est exprimée en moles de H_2 consommées par seconde et par mole de Pd. L'activité résiduelle est définie comme le rapport de l'activité du catalyseur préparé par mise en contact avec une solution contenant un composé silicé sur l'activité du catalyseur de référence. Une activité résiduelle supérieure à 100 indique que le catalyseur étudié est plus actif que le catalyseur de référence. Au contraire, une activité résiduelle inférieure à 100 indique qu'il est moins actif que le catalyseur de référence. Les activités résiduelles des catalyseurs préparés selon les exemples ci-dessus sont reportées dans le tableau 1.

Catalyseur	Composé silicé utilisé	Activité résiduelle (%)
A (référence)	---	100
B	triéthylsilane – 1 %poids Si	128
C	triéthylsilane – 3 %poids Si	222
D	triéthylsilanol – 1 %poids Si	126
E	triéthylsilanol – 3 %poids Si	186
F	triéthylsilanol – 5 %poids Si	144
G	octaméthylcyclotétrasiloxane – 50 °C	149
H	octaméthylcyclotétrasiloxane – 70 °C	248
I	octaméthylcyclotétrasiloxane – 180 °C	176
J	diméthoxydiméthylsiloxane	71
K	hexaméthyldisilane	97

Tableau 1 : Activités résiduelles des catalyseurs préparés selon les exemples ci-dessus

Les catalyseurs B et C préparés par mise en contact avec une solution de triéthylsilane dans l'heptane sont donc plus actifs que le catalyseur de référence. Les catalyseurs D, E et F préparés par mise en contact avec une solution de triéthylsilanol dans l'heptane sont également plus actifs que le catalyseur de référence. Les catalyseurs G, H et I préparés par mise en contact avec une solution de octaméthylcyclotétrasiloxane dans l'heptane sont aussi plus actifs que le catalyseur de référence.

Par contre, les catalyseurs J et K préparés par mise en contact avec respectivement une solution de diméthoxydiméthylsiloxane (un siloxane non cyclique) dans l'heptane et une solution de hexaméthyldisilane (un silane ne contenant pas de liaison Si-H) dans l'heptane sont moins actifs que le catalyseur de référence.

Ces résultats mettent en évidence que toutes les molécules silicées ne permettent pas d'améliorer l'activité du catalyseur.

La sélectivité vers la formation du butène est définie à partir des teneurs dans le milieu réactionnel des différents produits de la réaction, de la façon suivante :

$$sélectivite = \frac{1But + cis2But + trans2But}{1But + cis2But + trans2But + nC4}$$

avec 1But, la teneur massique en 1-butène,
cis2But, la teneur massique en cis-2-butène,
trans2But, la teneur massique en trans-2-butène
nC4, la teneur massique en butane

La sélectivité est d'autant plus élevée que la formation du butane est faible.

La sélectivité est évaluée pour une conversion du 1,3-butadiène de 99 % (la conversion est définie comme le rapport entre la quantité de 1,3-butadiène ayant réagi sur la quantité initiale de 1,3-butadiène). Les sélectivités des catalyseurs préparés selon les exemples ci-dessus sont reportées dans le tableau 2.

Catalyseur	Composé silicé utilisé	Sélectivité (%)
A (référence)	---	85.5
C	triéthylsilane – 3 %poids Si	86
E	triéthylsilanol – 3 %poids Si	94
H	octaméthylcyclotétrasiloxane – 70 °C	86
I	octaméthylcyclotétrasiloxane – 180 °C	88

Tableau 2 : Sélectivités des catalyseurs préparés selon les exemples ci-dessus

Les catalyseurs C et H préparés par mise en contact avec respectivement une solution de triéthylsilane dans l'heptane et une solution de octaméthylcyclotétrasiloxane dans l'heptane présentent une sélectivité vers la formation du butène très légèrement supérieure à celle du catalyseur de référence, alors qu'ils sont beaucoup plus actifs que le catalyseur de référence (cf. tableau 1).

Cette sélectivité est encore améliorée avec le catalyseur I préparé par mise en contact à 180°C avec une solution d'octaméthylcyclotétrasiloxane dans l'heptane, puis avec le catalyseur E préparé par mise en contact avec une solution de triéthylsilanol dans l'heptane, les deux catalyseurs I et E étant également beaucoup plus actifs que le catalyseur de référence (cf. tableau 1).

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective dans lequel on fournit un précurseur de catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII sous forme métallique et au moins un support formé d'au moins un oxyde, caractérisé par le fait qu'on effectue une étape de mise en contact dudit précurseur de catalyseur sous forme métallique en phase liquide et en présence d'une atmosphère réductrice et/ou inerte, avec un solvant apolaire contenant un composé silicé, ledit composé silicé est choisi parmi les silanes contenant au moins une liaison Si-H et au moins une liaison Si-C, les silanols et les siloxanes cycliques.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le métal du groupe VIII est le palladium ou le nickel.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le support est formé d'au moins un oxyde simple choisi parmi l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, la cérine et la zircone.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le solvant apolaire est choisi parmi un solvant hydrocarboné aliphatique, un solvant hydrocarboné cyclique, un solvant hydrocarboné aromatique, une essence partiellement saturée, un effluent partiellement hydrogéné issu d'un procédé d'hydrogénation sélective, ou un mélange de ces solvants.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le composé silicé est choisi parmi les silanes répondant à la formule $Si_xH_yR_z$, dans laquelle x est un nombre entier compris entre 1 et 6, y est un nombre entier compris entre 1 et 2x+1 et z est un nombre entier compris entre 1 et 2x+1, la somme de y+z étant de 2x+2, le radical R est un radical hydrocarboné monovalent, identique ou différent pour chaque valence, et peut être choisi parmi un radical aliphatique

saturé, un radical aliphatique non saturé, un radical cycloalkyle, un radical aryle et un radical arylalkyle.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le composé silicé est choisi parmi le silanols répondant à la formule $Si_x(OH)R_{2x+1}$, dans laquelle x est un nombre entier compris entre 1 et 6 et R est un radical tel que défini dans la revendication 5.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le composé silicé est présent dans le solvant apolaire dans une concentration entre 0,01 et 10 % pds de silicium.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape de mise en contact est effectuée à une température comprise entre 20 et 200°C.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, lequel comprend en outre les étapes suivantes, lesdites étapes étant effectuées avant l'étape de mise en contact :
   a) au moins une étape, dans laquelle on imprègne une solution contenant au moins un précurseur dudit métal du groupe VIII, sur ledit support,
   b) au moins une étape dans laquelle on sèche le support imprégné issu de l'étape a),
   c) au moins une étape, dans laquelle on calcine le support séché issu de l'étape b) de manière à obtenir au moins ledit métal dudit groupe VIII sous forme oxyde,
   d) au moins une étape, dans laquelle on effectue un traitement réducteur du support calciné issu de l'étape c) par mise en contact avec un gaz réducteur de manière à obtenir au moins ledit métal dudit groupe VIII sous forme métallique.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'étape b) de séchage est réalisée à une température comprise entre 20 et 160°C, l'étape c) de calcination est réalisée

à une température comprise entre 150 et 800°C et l'étape d) de traitement réducteur par mise en contact avec un gaz réducteur est effectuée à une température supérieure ou égale à 50°C.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 à 10 comprenant en outre une étape e) dans laquelle on effectue une passivation du précurseur de catalyseur par un composé soufré, ladite étape de passivation est effectuée soit après l'étape c) de calcination et avant l'étape d) de traitement réducteur du précurseur de catalyseur, soit après l'étape d) de traitement réducteur du précurseur de catalyseur, soit après l'étape de mise en contact.

12. Catalyseur susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Procédé d'hydrogénation sélective dans lequel le catalyseur sous forme métallique et préparé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 est mis en contact avec une charge d'hydrocarbures polyinsaturés contenant au moins 3 atomes de carbone par molécule et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 250°C.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la charge est sélectionnée dans le groupe constitué par les coupes C3 de vapocraquage, les coupes C4 de vapocraquage, les coupes C5 de vapocraquage et les essences de vapocraquage, de manière à obtenir un effluent partiellement hydrogéné.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel au moins une partie de l'effluent partiellement hydrogéné est utilisée comme solvant apolaire dans le procédé de préparation du catalyseur selon la revendication 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J37/02 B01J23/44 B01J23/755 B01J37/16 B01J37/20
C10G45/40 C10G45/36
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 57 990 A1 (DAELIM IND CO [KR]) 2 July 1998 (1998-07-02) abstract example 2 table 4	1-15
X	WO 2012/029714 A1 (HITACHI GE NUCLEAR ENERGY LTD [JP]; SUED CHEMIE CATALYSTS JP INC [JP];) 8 March 2012 (2012-03-08) the whole document	1-12

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 October 2013	21/10/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Omegna, Anna

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050755

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/071700 A1 (HUANG LONG [CN] ET AL) 22 March 2012 (2012-03-22) abstract paragraph [0024] - paragraph [0026] paragraph [0030] paragraph [0033] - paragraph [0037] paragraphs [0042], [0043], [0047] paragraph [0049] - paragraph [0051] paragraph [0060] - paragraph [0062] examples -----	1-15
A	US 2009/143491 A1 (VAN DEN BRINK PETER JOHN [NL] ET AL) 4 June 2009 (2009-06-04) paragraph [0048] paragraph [0058] - paragraph [0059] -----	1-12
A	QUINTANILLA A ET AL: "Tuning the support adsorption properties of Pd/SiO2 by silylation to improve the selective hydrogenation of aromatic ketones", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 257, no. 1, 1 July 2008 (2008-07-01), pages 55-63, XP022710515, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2008.04.006 [retrieved on 2008-05-21] paragraphs [02.1], [2.1.1] -----	1-12

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2013/050755

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19757990 A1	02-07-1998	NONE	
WO 2012029714 A1	08-03-2012	WO 2012029090 A1	08-03-2012
		WO 2012029714 A1	08-03-2012
US 2012071700 A1	22-03-2012	CN 102407118 A	11-04-2012
		DE 102011083116 A1	10-05-2012
		GB 2483994 A	28-03-2012
		US 2012071700 A1	22-03-2012
US 2009143491 A1	04-06-2009	CN 101801525 A	11-08-2010
		EP 2185281 A1	19-05-2010
		US 2009143491 A1	04-06-2009
		WO 2009034046 A1	19-03-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/050755

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01J37/02 B01J23/44 B01J23/755 B01J37/16 B01J37/20
C10G45/40 C10G45/36
ADD.
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B01J C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 197 57 990 A1 (DAELIM IND CO [KR]) 2 juillet 1998 (1998-07-02) abrégé exemple 2 tableau 4	1-15

X	WO 2012/029714 A1 (HITACHI GE NUCLEAR ENERGY LTD [JP]; SUED CHEMIE CATALYSTS JP INC [JP];) 8 mars 2012 (2012-03-08) le document en entier	1-12

	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
10 octobre 2013	21/10/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Omegna, Anna

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2012/071700 A1 (HUANG LONG [CN] ET AL) 22 mars 2012 (2012-03-22) abrégé alinéa [0024] - alinéa [0026] alinéa [0030] alinéa [0033] - alinéa [0037] alinéas [0042], [0043], [0047] alinéa [0049] - alinéa [0051] alinéa [0060] - alinéa [0062] exemples -----	1-15
A	US 2009/143491 A1 (VAN DEN BRINK PETER JOHN [NL] ET AL) 4 juin 2009 (2009-06-04) alinéa [0048] alinéa [0058] - alinéa [0059] -----	1-12
A	QUINTANILLA A ET AL: "Tuning the support adsorption properties of Pd/SiO2 by silylation to improve the selective hydrogenation of aromatic ketones", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 257, no. 1, 1 juillet 2008 (2008-07-01), pages 55-63, XP022710515, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2008.04.006 [extrait le 2008-05-21] alinéas [02.1], [2.1.1] -----	1-12

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2013/050755

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19757990 A1	02-07-1998	AUCUN	
WO 2012029714 A1	08-03-2012	WO 2012029090 A1	08-03-2012
		WO 2012029714 A1	08-03-2012
US 2012071700 A1	22-03-2012	CN 102407118 A	11-04-2012
		DE 102011083116 A1	10-05-2012
		GB 2483994 A	28-03-2012
		US 2012071700 A1	22-03-2012
US 2009143491 A1	04-06-2009	CN 101801525 A	11-08-2010
		EP 2185281 A1	19-05-2010
		US 2009143491 A1	04-06-2009
		WO 2009034046 A1	19-03-2009