

(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  
9 septembre 2016 (09.09.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2016/139034 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
B01J 23/52 (2006.01) C10G 45/40 (2006.01)  
B01J 35/10 (2006.01) C07C 5/09 (2006.01)  
B01J 37/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2016/052696

(22) Date de dépôt international :  
9 février 2016 (09.02.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1551873 5 mars 2015 (05.03.2015) FR

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

(72) Inventeurs : CABIAC, Amandine; 0023 Rue Leon Gam-  
betta, 69700 Givors (FR). HUGON, Antoine; 0023 Rue  
Leon Gambetta, 69700 Givors (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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



WO 2016/139034 A1

(54) Title : CATALYST COMPRISING GOLD DISPERSED HOMOGENEOUSLY IN A POROUS SUPPORT

(54) Titre : CATALYSEUR COMPRENANT DE L'OR DISPERSE DE MANIÈRE HOMOGENE DANS UN SUPPORT PO-  
REUX

(57) Abstract : The invention relates to a catalyst comprising gold and a porous support containing at least one refractory oxide, wherein the gold content is between 0.01 and 5 wt. % in relation to the total weight of the catalyst, and wherein the gold particles are distributed homogeneously throughout said porous support, having a size of between 0.5 and 5 nm measured by electronic transmission microscopy.

(57) Abrégé : Catalyseur comprenant de l'or et un support poreux contenant au moins un oxyde réfractaire, dans lequel la teneur en or est comprise entre 0,01 et 5 % poids par rapport au poids total du catalyseur, et dans lequel les particules d'or sont réparties de manière homogène à travers dudit support poreux et présente une taille mesurée par microscopie électronique à transmission comprise entre 0,5 et 5 nm.

## CATALYSEUR COMPRENANT DE L'OR DISPERSÉ DE MANIÈRE HOMOGÈNE DANS UN SUPPORT POREUX

### Domaine technique

La présente invention concerne le domaine des catalyseurs hétérogènes, et plus particulièrement des catalyseurs hétérogènes supportés comprenant de l'or.

### Etat de la technique

L'or, qui est le métal le plus noble, a été longtemps considéré comme catalytiquement inactif jusqu'à la découverte de ses propriétés catalytiques, notamment dans la réaction d'oxydation de CO en préparant de l'or sous forme de nanoparticules de taille inférieure à environ 5 nm, supportées sur des oxydes réductibles (Haruta M. et al, Chemistry Letters, 1987, 2, 405-408 « *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon-monoxide at a temperature far below 0-degrees°C* »). Plus tard, il a été découvert que les applications des catalyseurs à base d'or concernent un grand nombre de réactions, et cela notamment dans les réactions d'hydrogénation sélective, de réaction d'hydrochlorination, de la réaction de conversion du gaz à l'eau (appelée aussi « water-gas shift reaction » selon la terminologie anglo-saxonne) ou encore de production d'oxyde d'éthylène et de chlorure de vinyle.

Typiquement, les catalyseurs hétérogènes comprennent au moins un métal, pouvant se présenter sous la forme de petites particules métalliques déposées sur un support, ce dernier pouvant être un oxyde réfractaire. La répartition macroscopique des particules métalliques dans le support constitue un critère important d'activité catalytique et de sélectivité.

La préparation classique des catalyseurs hétérogènes contenant de l'or par imprégnation à sec d'un support poreux conduit généralement à une répartition homogène d'or au sein du solide mis en forme. Cependant, la taille des particules d'or obtenues est généralement élevée, de l'ordre de 20 à 30 nm, ce qui conduit à des catalyseurs peu actifs.

Dans le cadre de réactions rapides et consécutives telles que les hydrogénations sélectives on recherche généralement une répartition des particules métalliques en croûte à la périphérie du support afin d'éviter les problèmes de transfert de matière intragranulaire pouvant conduire à des défauts d'activité et une perte de sélectivité. Ce type de catalyseur est souvent appelé catalyseur « egg-shell » selon la terminologie anglo-saxonne.

Ainsi, le document US2003/232719 divulgue un procédé de préparation d'un catalyseur comprenant de l'or pour l'hydrogénation sélective de l'acétylène. La teneur massique en or est comprise entre 0,05 % et 5 % poids par rapport au poids total du catalyseur. Environ 90 % massique de l'or est réparti en périphérie du support formant une croûte d'environ 250 micromètres d'épaisseur (« egg-shell » selon la terminologie anglo-saxonne).

Le document US2010/010278 divulgue un procédé d'hydrogénation sélective d'une coupe légère (C2) sur un lit fixe de catalyseur, ledit catalyseur comprenant un support et une phase métallique comprenant soit de l'or seulement, soit du palladium et de l'or avec un rapport molaire or/palladium supérieur à 5. Le catalyseur est préparé par ajout d'une solution d'un précurseur d'or au support puis l'ensemble est chauffé à une température comprise entre 60 et 100°C. Une solution d'urée est alors ajoutée à la solution contenant le support et le précurseur d'or. Après ajout de l'urée, la suspension est maintenue sous agitation, généralement pendant une durée comprise entre 30 minutes et 24 heures à une température comprise entre 60 et 100°C. Le précurseur de catalyseur obtenu est ensuite récupéré puis lavé. Le précurseur de catalyseur est ensuite séché puis est activé en effectuant une réduction sous hydrogène à une température comprise entre 100 et 500°C. Le catalyseur obtenu comprend de soit de l'or, soit de l'or et du palladium, réparti(s) en périphérie du support formant ainsi une croûte (« egg-shell » selon la terminologie anglo-saxonne). Une préparation par dépôt-précipitation à l'urée telle que décrite dans ce document conduit ainsi à l'obtention de particules d'or de petites tailles réparties en croûte sur le support mis en forme.

De manière surprenante et contrairement aux procédés de l'art antérieur, la demanderesse a constaté qu'il est possible de fournir un catalyseur supporté à base d'or comprenant des petites particules d'or réparties de manière homogène dans le support poreux (non sous forme d'une croûte en périphérie du support selon l'art antérieur). Ces caractéristiques du catalyseur sont notamment obtenues grâce à un procédé de préparation alliant une imprégnation d'or suivie d'une maturation puis d'un lavage à l'urée.

Le catalyseur obtenu présente des propriétés catalytiques améliorées par rapport aux catalyseurs connus en termes d'activité en hydrogénation sélective, et plus particulièrement en hydrogénation sélective de coupes légères.

## Objets de l'invention

Un premier objet de l'invention concerne un catalyseur comprenant de l'or et un support poreux contenant au moins un oxyde réfractaire, dans lequel la teneur en or est comprise entre 0,01 et 5 % poids par rapport au poids total du catalyseur, et dans lequel les particules d'or sont réparties de manière homogène à travers dudit support poreux et présente une taille mesurée par microscopie électronique à transmission comprise entre 0,5 et 5 nm.

Avantageusement, la taille moyenne des particules d'or estimée par microscopie électronique à transmission est comprise entre 0,5 nm et à 3 nm, et encore plus préférentiellement inférieure à 3 nm.

De préférence, la dispersion métallique D de l'or est comprise entre 30 et 100 %.

De préférence, le support poreux est choisi parmi l'oxyde de magnésium, d'aluminium (alumine), de silicium (silice), de zirconium, de thorium, ou de cérium, pris seuls ou en mélange.

Avantageusement, ledit support poreux est choisi parmi la silice, l'alumine et la silice-alumine.

De préférence, le catalyseur comprend une teneur en chlore résiduel inférieure à 200 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur.

Un autre objet selon l'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur selon l'invention, lequel procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) on prépare une solution aqueuse contenant un précurseur d'or ;
- b) on imprègne un support poreux contenant au moins un oxyde réfractaire avec la ladite solution obtenue à l'étape a);
- c) on soumet le support poreux imprégné obtenu à l'étape b) à une maturation afin d'obtenir un précurseur de catalyseur ;
- d) on met en contact le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape c) avec une solution contenant de l'urée ;
- e) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape d) à une température comprise entre 70°C et 300°C.

Avantageusement, l'étape de maturation est réalisée pendant une durée comprise entre 0,5 et 40 heures.

De préférence, l'étape b) d'imprégnation est réalisée par imprégnation à sec.

5

Avantageusement, on réalise entre l'étape d) et e) un lavage dudit précurseur de catalyseur.

De préférence, on réalise entre l'étape c) et d) une étape de séchage dudit précurseur de catalyseur obtenu à l'étape c) à une température comprise entre 70°C et 120°C.

10

Avantageusement, le rapport molaire urée/or dans l'étape d) est compris entre 1 et 1000.

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape f) dans laquelle on soumet le catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape e) à un traitement réducteur par mise en contact avec un gaz réducteur.

15

Avantageusement, l'étape f) est réalisée à une température comprise entre 40°C et 500°C.

Un autre objet selon l'invention concerne un procédé d'hydrogénation sélective d'une coupe C2-C4 avec un catalyseur selon l'invention ou préparé selon le procédé selon l'invention dans lequel la température est comprise entre 0 et 500°C, la pression est comprise entre 0,1 et 20 MPa, la vitesse volumique horaire est comprise entre 0,1 et 50 h<sup>-1</sup> pour une charge liquide, entre 500 et 30 000 h<sup>-1</sup> pour une charge gazeuse.

20

### **Description détaillée**

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

### 30 Catalyseur

L'invention concerne un catalyseur, se présentant sous la forme d'au moins un grain, comprenant de l'or et un support poreux contenant au moins un oxyde réfractaire, dans lequel la teneur en or est comprise entre 0,01 et 5 % poids par rapport au poids total du

5 catalyseur, de préférence entre 0,02 et 4% poids, et encore plus préférentiellement entre 0,02 et 3% poids, et dans lequel les particules d'or sont réparties de manière homogène à travers ledit support poreux et présente une taille mesurée par microscopie électronique à transmission (MET) comprise entre 0,5 et 5 nm, de préférence inférieure à 4 nm, et encore plus préférentiellement inférieure à 3,5 nm, et de manière encore plus préférée inférieure à 3,0 nm, l'or étant réparti de manière homogène dans ledit grain de support poreux.

Selon l'invention, on entend par grain, le support poreux mis en forme.

10 L'or est réparti de manière homogène dans le grain de support poreux, avec un coefficient R (défini dans la suite du texte) compris entre 0,8 et 1,2.

Avantageusement, la surface spécifique du support poreux est comprise entre 1 et 300 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 2 à 200 m<sup>2</sup>/g, et encore plus préférentiellement entre 3 à 150 m<sup>2</sup>/g.

15

Avantageusement, la teneur en chlore résiduel est inférieure à 200 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur, de préférence inférieure à 100 ppm poids, et encore plus préférentiellement inférieure à 50 ppm poids.

20 De préférence, la dispersion, i.e. la quantité d'or surfacique par rapport à l'or totale introduit, est comprise entre 30% et 100%, de manière préférée entre 35% et 100% et de manière très préférée entre 38 et 100%. La dispersion de particules est un nombre sans unité, souvent exprimé en pourcentage (%). La dispersion est d'autant plus grande que les particules sont petites. Cette grandeur est définie dans la publication de R. Van Hardeveld et F. Hartog, 25 «*The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals*», Surface Science 15, 1969, 189-230.

30 Avantageusement, le support poreux est choisi parmi l'oxyde de magnésium, d'aluminium (alumine), de silicium (silice), de zirconium, de thorium, ou de cérium pris seuls ou en mélange entre eux. De préférence, le support poreux est un oxyde d'aluminium (alumine) ou de silicium (silice). De façon encore plus préférée, ledit support est de l'alumine.

Selon l'invention, le grain de support poreux se présente sous forme de billes, de trilobes, 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 grain de support se présente sous forme de billes ou d'extrudés. De manière encore plus avantageuse, ledit grain de support se présente sous forme de billes. La taille des grains de catalyseur est entre 1 mm et 10 mm, de préférence entre 1,5 et 8 mm.

- 5 Si le support poreux choisi est de l'alumine, il peut être indifféremment sous les formes cristallographiques alpha, delta, téta, chi, gamma, etc., seules ou en mélange.

Le volume poreux total du support est généralement compris entre 0,1 et 1,5 cm<sup>3</sup>/g, de préférence compris entre 0,2 et 1,4 cm<sup>3</sup>/g, et encore plus préférentiellement compris entre 0,25 à 1,3 cm<sup>3</sup>/g. Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la  
10 norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140°, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore<sup>®</sup> III de la marque Micromeritics<sup>®</sup>.

La surface spécifique BET est mesurée par physisorption à l'azote. La surface spécifique BET est mesurée par physisorption à l'azote selon la norme ASTM D3663-03 tel que décrit dans Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids:  
15 Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999.

#### Définition du coefficient R

Les profils de répartition des éléments au sein des grains de support du catalyseur sont obtenus par microsonde de Castaing. Au moins 30 points d'analyses sont effectués le long  
20 du diamètre de la bille ou de l'extrudé. Il est ainsi obtenu le profil de répartition  $c(x)$  pour  $x \in [-r; +r]$  avec  $c$  la concentration locale de l'élément,  $r$  le rayon de la bille ou de l'extrudé et  $x$  la position du point d'analyse le long du diamètre du grain par rapport au centre de ce grain.

25 La répartition des éléments est caractérisée par un coefficient R adimensionnel pondérant la concentration locale par un poids croissant en fonction de la position sur le diamètre. Par définition :

$$R = \int_{-r}^r c(x)x^2 dx / \frac{r^2}{3} \int_{-r}^r c(x) dx$$

Ainsi un élément dont la concentration est uniforme présente un coefficient R égal à 1, un élément déposé en dôme (concentration au cœur plus importante que la concentration aux bords du support) présente un coefficient supérieur à 1 et un élément réparti en croûte (concentration aux bords plus importante que la concentration au cœur du support) présente un coefficient inférieur à 1. L'analyse par microsonde de Castaing donne les valeurs des concentrations en un nombre fini de valeurs de x, R est ainsi évalué numériquement par des méthodes d'intégration bien connues de l'homme du métier. De préférence, R est déterminé par la méthode des trapèzes.

#### 10 Procédé de préparation du catalyseur

L'invention concerne aussi un procédé de préparation du catalyseur comprenant les étapes suivantes :

- a) on prépare une solution aqueuse contenant un précurseur d'or ;
- b) on imprègne, de préférence par imprégnation à sec, ladite solution obtenue à l'étape a) sur au moins un grain de support poreux contenant au moins un oxyde réfractaire ;
- c) on soumet ledit grain de support poreux imprégné obtenu à l'étape b) à une maturation afin d'obtenir un précurseur de catalyseur ;
  - optionnellement, on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape c) à une température comprise entre 50°C et 300°C, sous air ;
- d) on met en contact ledit précurseur de catalyseur obtenu à l'étape c), optionnellement séché, par une solution contenant de l'urée ;
  - optionnellement, on filtre et/ou on lave le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape d) ;
- e) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape d), optionnellement filtré et/ou lavé, à une température comprise entre 50°C et 300°C, sous air ;
- f) optionnellement, on soumet le catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape e) à un traitement réducteur sous atmosphère réductrice (ou hydrogène).

Selon l'invention, le procédé de préparation ne comprend pas d'étape de traitement thermique oxydant ou neutre, non réducteur, du précurseur de catalyseur afin d'éviter la formation de grosses particules d'or (i.e. supérieure à 5 nm).

#### a) Préparation d'une solution d'imprégnation en phase aqueuse

La solution est préparée par dissolution d'un sel précurseur d'or dans de l'eau.

Le sel du précurseur d'or utilisé présente un degré d'oxydation du métal supérieur à 0 et est soluble en solution aqueuse. Le sel du précurseur d'or peut être par exemple un halogénure.

- 5 Il peut être choisi de façon préférée dans le groupe constitué par les chlorures d'or comme le trichlorure d'or, l'acide tétrachloroaurique, le tétrachloraurate de sodium ou de potassium. De préférence le précurseur utilisé est l'acide tétrachloroaurique.

- 10 En général, la température de préparation est comprise entre 5°C et 40°C et de manière préférée entre 15°C et 35°C. La concentration en or de la solution est de préférence comprise entre 1 mmol/L et 1 mol/L, soit 0,2g/L à 200g/L.

#### b) Dépôt de la solution préparée à l'étape a) par imprégnation sur un support

- 15 La solution préparée à l'étape a) est ensuite imprégnée sur un support poreux. L'imprégnation du support peut être réalisée par imprégnation à sec, en excès ou en défaut, en mode statique ou dynamique. L'imprégnation à sec est préférée. L'imprégnation peut être réalisée en une ou plusieurs imprégnations successives.

L'étape d'imprégnation à sec consiste à mettre en contact ledit support poreux avec au moins une solution, contenant au moins un précurseur d'or, dont le volume est égal au volume poreux dudit support à imprégner. Cette solution contient du précurseur métallique d'or à la concentration voulue pour obtenir sur le catalyseur final la teneur en or visée.

- 20 Le support poreux comprend une surface spécifique comprise entre 1 et 300 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 2 à 200 m<sup>2</sup>/g, et encore plus préférentiellement entre 3 à 150 m<sup>2</sup>/g.

Le support poreux peut éventuellement subir un ensemble de traitements avant l'étape d'imprégnation, tel que des calcinations ou des hydratations.

#### c) Maturation du support poreux imprégné lors de l'étape b)

- 25 Après imprégnation, le support poreux imprégné est généralement mûri pendant 0,5 à 40 heures, de manière préférée pendant 1 à 30 heures, de préférence à température ambiante. De préférence, ladite étape de maturation est effectuée sous air et de préférence sous air humide avec une humidité relative entre 20 et 100% et de préférence entre 70 et 100%.

De manière optionnelle, le précurseur du catalyseur peut être séché afin d'éliminer toute ou une partie de l'eau introduite lors de l'imprégnation, de préférence à une température comprise entre 50°C et 300°C, de manière plus préférée entre 70°C et 250°C. La durée du séchage est comprise entre 0,5 h et 20 h. Le séchage est généralement effectué sous air de combustion d'un hydrocarbure, de préférence du méthane, ou sous air chauffé comprenant 5 entre 0 et 80 grammes d'eau par kilogramme d'air de combustion, un taux d'oxygène compris entre 5% et 25% volume et un taux de dioxyde de carbone compris entre 0% et 10% volume.

#### d) Traitement avec de l'urée

10 Le précurseur de catalyseur issu de l'étape c), optionnellement séché, est mis en contact, généralement sous agitation, avec une solution aqueuse comprenant au moins de l'urée.

Le volume de la solution aqueuse contenant au moins de l'urée est compris entre 1 et 100 fois le volume poreux du catalyseur mis en forme. Le rapport molaire urée / or est compris entre 1 et 1000, de préférence 2 et 700, de manière très préférée 3 et 300.

15 En général, la température de la solution est maintenue constante et est comprise entre 5°C et 120°C et de manière préférée entre 15°C et 100°C. Le temps de séjour de ladite solution aqueuse est compris entre 0,5 et 20 heures.

L'urée est diluée dans un solvant organique, par exemple de l'éthanol, et/ou aqueux, de préférence le solvant est de l'eau.

20 La solution contenant de l'urée peut également contenir d'autres composés organiques comme de l'ammoniaque.

De préférence, la solution contient uniquement de l'urée et de l'eau.

#### Filtration / Lavage

Optionnellement, le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape d) peut être filtré selon toute 25 technique connue de l'homme du métier.

Optionnellement, le précurseur de catalyseur est lavé, de préférence avec de l'eau. Le volume total d'eau engagé pour le(s) étape(s) de lavage est compris entre 1 et 30 fois le volume catalytique engagé. Le lavage peut être réalisé en une ou plusieurs étapes. Le

lavage du précurseur de catalyseur permet d'éliminer la présence d'urée et/ou de chlore dans le précurseur de catalyseur.

La durée du lavage est généralement comprise entre 1 minute et 10 heures, de préférence entre 5 minutes et 8 heures, et encore plus préférentiellement entre 10 minutes et 7 heures.

5 e) Séchage du précurseur de catalyseur obtenu à l'étape d)

Le précurseur de catalyseur est généralement séché afin d'éliminer toute ou une partie de l'eau introduite lors de l'imprégnation, de préférence à une température comprise entre 50 et 300°C, de manière plus préférée entre 70°C et 250°C. La durée du séchage est comprise entre 0,5 heure et 20 heures.

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

15 f) Traitement thermique sous atmosphère réductrice du catalyseur séché obtenu à l'étape e) (étape optionnelle)

Optionnellement, après séchage, le catalyseur est généralement réduit. Cette étape est de préférence réalisée en présence d'un gaz réducteur, soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur où est réalisée la transformation catalytique, soit ex-situ. La température de réduction est généralement comprise entre 40°C et 500°C, de préférence comprise entre environ 100°C et  
20 environ 400°C.

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

La durée du palier de réduction est généralement comprise entre 0,5 et 10 heures, de préférence entre 2 et 8 heures.

La VVH est généralement comprise entre 150 et 3000, de préférence entre 300 et 1500 litres de gaz réducteur par heure et par litre de catalyseur. Par "V.V.H." on entend au sens de la  
30 présente invention, la vitesse volumétrique horaire définit comme le rapport entre le débit

volumique de la charge à traité et le volume de catalyseur chargé dans le réacteur. La vitesse volumétrique horaire s'exprime en  $h^{-1}$ .

L'invention concerne aussi le catalyseur obtenu à partir du procédé de préparation de catalyseur décrit dans la présente invention.

#### 5 Utilisation du catalyseur selon l'invention

Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans des réactions catalytiques comme par exemple les hydrogénations sélectives de coupes C2, C3, les coupes C4, les coupes C5 de vapocraquage et/ou de craquage catalytique et les essences de vapocraquage appelée aussi essences de pyrolyse. De manière préférée les charges sont des coupes C2, C3, C4  
10 de vapocraquage et/ou de craquage catalytique. De manière encore plus préférée, le catalyseur selon l'invention est utilisé dans des réactions catalytiques d'hydrogénations sélectives de coupes légères (C2-C4).

Le procédé d'hydrogénation sélective s'est progressivement imposé pour éliminer les composés polyinsaturés des coupes pétrolières C3 à C5 et de l'essence de pyrolyse car ce  
15 procédé permet la conversion des composés les plus insaturés vers les alcènes correspondants en évitant la saturation totale et donc la formation des alcanes correspondant. L'hydrogénation sélective peut être réalisée en phase gaz ou liquide, de préférence en phase liquide. En effet, une réaction en phase liquide permet d'abaisser le coût énergétique et d'augmenter la durée de cycle des catalyseurs.

20 D'une manière générale, l'hydrogénation sélective s'effectue à une température comprise entre 0°C et 500°C, une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 50  $h^{-1}$  pour une charge liquide, entre 500 et 30 000  $h^{-1}$  pour une charge gazeuse.

25 Le catalyseur selon l'invention peut également être utilisé dans des réactions d'oxydation de CO, l'hydrochlorination, de conversion du gaz à l'eau (appelée aussi « water-gas shift reaction » selon la terminologie anglo-saxonne), de production d'oxyde d'éthylène et de chlorure de vinyle.

30 Les procédés de conversion des hydrocarbures tels que le vapocraquage ou le craquage catalytique sont opérés à haute température et produisent une grande variété de molécules insaturées telles que l'éthylène, le propylène, les butènes linéaires, l'isobutène, les pentènes

ainsi que des molécules insaturés contenant jusqu'à environ 15 atomes de carbone. En parallèle sont également formés des composés polyinsaturés: acétylène, propadiène et méthylacétylène (ou propyne), 1-2 et 1-3 butadiène, vinylacétylène et éthylacétylène, et d'autres composés polyinsaturés dont le point d'ébullition correspond à la fraction essence

5 C5+.

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.

## 10 Exemples

Les exemples présentés ci-dessous visent à démontrer l'amélioration de l'activité catalytique en hydrogénation sélective. Les exemples 1 à 3 concernent des procédés de préparation de catalyseurs non conformes à l'invention et l'exemple 4 concerne un procédé de préparation d'un catalyseur.

15 L'exemple 5 concerne l'application de ces catalyseurs dans une réaction d'hydrogénation sélective. Ces exemples sont présentés à titre d'illustration et ne limitent en aucune manière la portée de l'invention.

### Exemple 1 : Catalyseur C1 - 2% poids Au/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (non-conforme à l'invention)

Cet exemple montre la préparation classique d'un catalyseur or-alumine par imprégnation à

20 sec seulement (et donc sans lavage à l'urée).

Une solution mère de concentration 20 g/L (102 mmol/L) d'or est préparée par dilution avec de l'eau sous agitation à 25°C de deux grammes d'HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O avec environ 50 mL d'eau déminéralisée. Une partie de cette solution est ensuite imprégnée sur 20 grammes d'une alumine delta dont la surface spécifique est de 140 m<sup>2</sup>/g mise en forme sous forme de billes

25 en granulométrie de 2 à 4 mm. Une étape de maturation d'une durée de 20 heures du support imprégné avant séchage est effectuée sous air en milieu confiné et humide. Le solide obtenu est séché sous air 2 heures à 120°C. Le catalyseur est ensuite réduit sous un flux d'hydrogène 2 heures à 300°C.

Le catalyseur C1 contient 2 % poids d'or par rapport au poids total du catalyseur et 1,6%

30 poids de chlore par rapport au poids total du catalyseur.

La caractérisation du catalyseur par microsonde de Castaing montre que l'or est réparti de façon homogène avec un coefficient de répartition  $R(\text{Au})=0,91$ .

La taille moyenne des particules d'or mesurée par microscopie électronique à transmission est de 30 nm. La dispersion moyenne correspondante est de 4%.

5

Exemple 2 : Catalyseur C2 - 2% poids Au /  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (non-conforme à l'invention)

Cet exemple montre la préparation d'un catalyseur par dépôt – précipitation dans laquelle l'or et l'urée sont introduits simultanément, en solution, telle que décrit par exemple dans le document FR 2932177.

- 10 Une suspension contenant 20 grammes de support alumine delta de surface spécifique 140  $\text{m}^2/\text{g}$  et mis en forme sous forme de billes en granulométrie de 2 à 4 mm et 150 mL d'eau est placée dans un réacteur et chauffée à 80°C. 20mL de solution à 20 g/L d'or (102 mmol/L) sont introduits dans le réacteur. Par la suite, 1,2 grammes d'urée dilués dans 20 mL sont alors ajoutés. Le rapport molaire urée / or est de 100. La suspension est agitée pendant 6
- 15 heures. Le solide est filtré sur Buchner puis lavé 3 fois avec 150 mL d'eau.

Le solide obtenu est séché sous air 2 heures à 120°C. Le catalyseur est ensuite réduit sous un flux d'hydrogène 2 heures à 300°C.

Le catalyseur C2 contient 1,7 % poids d'or par rapport au poids total du catalyseur et une teneur en chlore inférieure à 0,03 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

- 20 La caractérisation du catalyseur C2 par microsonde de Castaing montre que l'or est réparti en périphérie du catalyseur avec un coefficient de répartition  $R(\text{Au})=0,41$ .

La taille moyenne des particules d'or mesurée par microscopie électronique à transmission est de 4 nm. La dispersion moyenne correspondante est de 33%.

Exemple 3 : Catalyseur C3 - 2% poids Au /  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (non-conforme à l'invention)

- 25 Cet exemple montre la préparation d'un catalyseur avec mise en contact de l'or avec de l'ammoniaque (à la place de l'urée) sur une alumine de type delta.

Une solution mère de concentration 20 g/L (102 mmol/L) d'or est préparée par dilution avec de l'eau sous agitation à 25°C de deux grammes d' $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec environ 50 mL d'eau

déminéralisée. Une partie de cette solution est ensuite imprégnée sur 20 grammes d'une alumine delta dont la surface spécifique est de 140 m<sup>2</sup>/g mise en forme sous forme de billes en granulométrie 2-4 mm. Le solide est alors lavé 3 fois avec 150 mL d'une solution ammoniacale de concentration 0,2 mol/L. Le solide est ensuite lavé avec 150 mL d'eau. Une

5 étape de maturation d'une durée de 20 heures du support imprégné avant séchage est effectuée sous air en milieu confiné et humide. Le solide obtenu est séché sous air 2 heures à 120°C. Le catalyseur est ensuite réduit sous un flux d'hydrogène 2 heures à 300°C.

Le catalyseur C3 contient 1,8 % poids d'or et 0,03 % poids de chlore par rapport au poids total du catalyseur.

10 La caractérisation du catalyseur par microsonde de Castaing montre que l'or est réparti de façon homogène avec un coefficient de répartition  $R(\text{Au})=0,85$ .

La taille moyenne des particules d'or mesurée par microscopie électronique à transmission est de 5,3 nm. La dispersion moyenne correspondante est de 23%.

#### Exemple 4 : préparation d'un catalyseur C4 2% poids Au / $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ conforme à l'invention

15 Une solution mère de concentration 20 g/L (102 mmol/L) d'or est préparée par dilution avec de l'eau sous agitation à 25°C de deux grammes d' $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec environ 50 mL d'eau déminéralisée. Une partie de cette solution est ensuite imprégnée sur 20 grammes d'une alumine delta dont la surface spécifique est de 140 m<sup>2</sup>/g mise en forme sous forme de billes en granulométrie 2-4 mm. Une étape de maturation d'une durée de 20 heures du support

20 imprégné avant séchage est effectuée sous air en milieu confiné et humide. Le solide obtenu est séché sous air 2 heures à 100°C. Le catalyseur est ensuite imprégné d'une solution d'urée de concentration 60 g/L. La suspension est agitée à 70°C pendant 4 heures. Le rapport molaire urée / or est de 20. Le solide est ensuite filtré et lavé 4 fois avec 150 mL d'eau. Le solide obtenu est séché sous air 2 heures à 120°C. Le catalyseur est ensuite réduit

25 sous un flux d'hydrogène 2 heures à 300°C.

Le catalyseur C4 contient 1,9% poids d'or et une teneur en chlore inférieure à 0,03 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

La caractérisation du catalyseur par microsonde de Castaing montre que l'or est réparti de façon homogène avec un coefficient de répartition  $R(\text{Au})=0,95$ .

La taille moyenne des particules d'or mesurée par microscopie électronique à transmission est de 2,5 nm. La dispersion moyenne correspondante est de 44%.

Le tableau 1 ci-après résume les caractéristiques des différents catalyseurs C1 à C4.

5

Tableau 1

Catalyseur	C1	C2	C3	C4
Support	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
R	0,91	0,41	0,85	0,95
Taille (nm)	30	4,0	5,3	2,5
Dispersion (%)	4	33	23	44

On observe que seule une préparation combinant une imprégnation d'un précurseur d'or, suivie d'une étape de maturation, et d'une mise en contact avec de l'urée par lavage permet d'obtenir un catalyseur comprenant des particules d'or de petites tailles avec une très bonne dispersion et distribuées de manière homogène dans les grains de support poreux.

10

#### Exemple 5 : Hydrogénation sélective

Les catalyseurs C1 à C4 sont testés pour l'hydrogénation sélective du butadiène.

15

Une charge comprenant 0,3% de butadiène, 30% de butène, 20% d'hydrogène et le complément en hélium est traitée avec les catalyseurs C1, C2, C3, et C4.

20

Avant la réaction, les catalyseurs C1 à C4 sont activés sous un flux d'hydrogène pur à 300°C pendant 2 heures. 100 mg de catalyseurs sont placés dans un réacteur tubulaire en mode down flow. La pression du réacteur est maintenue à 0,1 MPa. Une vitesse horaire volumique (GHSV) de 30 000 h<sup>-1</sup> est appliquée. La composition de la charge et de l'effluent sont mesurées en continu en sortie du réacteur par chromatographie en phase gaz.

25

Les performances sont exprimées en température T1, définie comme la température nécessaire pour atteindre une conversion de butadiène de 98%. Les températures T1 des catalyseurs C1 à C4 sont reportées dans le tableau 2 (ci-après).

Tableau 2

Catalyseur	Température T1 (°C)
C1 (non conforme)	270
C2 (non conforme)	168
C3 (non conforme)	176
C4 (conforme)	159

Le catalyseur C4, conforme à l'invention, est plus actif que les catalyseurs C1, C2 et C3.

## REVENDICATIONS

1. Catalyseur comprenant de l'or et un support poreux contenant au moins un oxyde réfractaire, dans lequel la teneur en or est comprise entre 0,01 et 5 % poids par rapport au poids total du catalyseur, et dans lequel les particules d'or sont réparties de manière homogène à travers dudit support poreux et présente une taille mesurée par microscopie électronique à transmission comprise entre 0,5 et 5 nm.  
5
2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la taille moyenne des particules d'or estimée par microscopie électronique à transmission est comprise entre 0,5 nm et 3 nm.  
10
3. Catalyseur selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la dispersion métallique D de l'or est comprise entre 30 et 100 %.
4. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le support poreux est choisi parmi l'oxyde de magnésium, d'aluminium (alumine), de silicium (silice), de zirconium, de thorium, ou de cérium, pris seuls ou en mélange.  
15
5. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit support poreux est choisi parmi la silice, l'alumine et la silice-alumine.  
20
6. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend une teneur en chlore résiduel inférieure à 200 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur.  
25
7. Procédé de préparation d'un catalyseur selon les revendications 1 à 6, lequel procédé comprenant les étapes suivantes :
  - a) on prépare une solution aqueuse contenant un précurseur d'or ;
  - b) on imprègne un support poreux contenant au moins un oxyde réfractaire avec la ladite solution obtenue à l'étape a);  
30
  - c) on soumet le support poreux imprégné obtenu à l'étape b) à une maturation afin d'obtenir un précurseur de catalyseur ;
  - d) on met en contact le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape c) avec une solution contenant de l'urée ;

- e) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape d) à une température comprise entre 70°C et 300°C.
- 5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape de maturation est réalisée pendant une durée comprise entre 0,5 et 40 heures.
9. Procédé selon les revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que l'étape b) d'imprégnation est réalisée par imprégnation à sec.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'on réalise entre l'étape d) et e) un lavage dudit précurseur de catalyseur.
11. Procédé selon les revendications 7 à 10, caractérisé en ce qu'on réalise entre l'étape c) et d) une étape de séchage dudit précurseur de catalyseur obtenu à l'étape c) à  
15 une température comprise entre 70°C et 120°C.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que le rapport molaire urée/or dans l'étape d) est compris entre 1 et 1000.
- 20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape f) dans laquelle on soumet le catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape e) à un traitement réducteur par mise en contact avec un gaz réducteur.
- 25 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'étape f) est réalisée à une température comprise entre 40°C et 500°C.
- 30 15. Procédé d'hydrogénation sélective d'une coupe C2-C4 avec un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou préparé selon l'une quelconque des revendications 7 à 14 dans lequel la température est comprise entre 0 et 500°C, la pression est comprise entre 0,1 et 20 MPa, la vitesse volumique horaire est comprise entre 0,1 et 50 h<sup>-1</sup> pour une charge liquide, entre 500 et 30 000 h<sup>-1</sup> pour une charge gazeuse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/052696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. B01J23/52 B01J35/10 B01J37/02 C10G45/40 C07C5/09  
 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 C07C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 932 177 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV PARIS) 11 December 2009 (2009-12-11) cited in the application	1-7,9, 10,12-15
A	example 2	8,11
X	DE 102 05 873 A1 (ZSW [DE]) 21 August 2003 (2003-08-21) paragraph [0040]; example 12; table 1	1-4
X	EP 0 709 360 A1 (AGENCY IND SCIENCE TECHN [JP]) 1 May 1996 (1996-05-01) page 3, lines 27-32 page 4, lines 46-57	1-3,6
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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  4 April 2016	Date of mailing of the international search report  12/04/2016
---	--

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/052696

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	IVANOVA S ET AL: "Preparation of alumina supported gold catalysts: Influence of washing procedures, mechanism of particles size growth", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 298, 10 January 2006 (2006-01-10), pages 57-64, XP028001396, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2005.09.020 [retrieved on 2006-01-10]	1-7
A	"This is why [...] formation and growth." page 57, right-hand column page 58, paragraph 2.1 - paragraph 2.3; table 1 "Washing with urea [...] elimination through washing." page 59, left-hand column "Particle size distribution [...] 1 and 3 nm"; page 59; figure 2b page 60; figure 3 -----	8,11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/052696
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2932177	A1	11-12-2009	FR 2932177 A1
			US 2010010278 A1
-----			
DE 10205873	A1	21-08-2003	AU 2003212201 A1
			DE 10205873 A1
			EP 1478459 A1
			WO 03068389 A1
-----			
EP 0709360	A1	01-05-1996	DE 69506996 D1
			DE 69506996 T2
			EP 0709360 A1
			JP 2615432 B2
			JP H08127550 A
			US 5623090 A
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2016/052696

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. B01J23/52      B01J35/10      B01J37/02      C10G45/40      C07C5/09 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C10G C07C				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	FR 2 932 177 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV PARIS) 11 décembre 2009 (2009-12-11) cité dans la demande	1-7,9, 10,12-15		
A	exemple 2	8,11		
X	DE 102 05 873 A1 (ZSW [DE]) 21 août 2003 (2003-08-21) alinéa [0040]; exemple 12; tableau 1	1-4		
X	EP 0 709 360 A1 (AGENCY IND SCIENCE TECHN [JP]) 1 mai 1996 (1996-05-01) page 3, lignes 27-32 page 4, lignes 46-57	1-3,6		
	----- -/--			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale			
4 avril 2016	12/04/2016			
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	Marchand, Karin			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>IVANOVA S ET AL: "Preparation of alumina supported gold catalysts: Influence of washing procedures, mechanism of particles size growth",                      APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL,                      vol. 298, 10 janvier 2006 (2006-01-10),                      pages 57-64, XP028001396,                      ISSN: 0926-860X, DOI:                      10.1016/J.APCATA.2005.09.020                      [extrait le 2006-01-10]</p>	1-7
A	<p>"This is why [...] formation and growth."                      page 57, colonne de droite                      page 58, alinéa 2.1 - alinéa 2.3; tableau 1                      "Washing with urea [...] elimination through washing."                      page 59, colonne de gauche                      "Particle size distribution [...] 1 and 3 nm";                      page 59; figure 2b                      page 60; figure 3                      -----</p>	8,11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/052696

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
FR 2932177	A1	11-12-2009	FR 2932177 A1	11-12-2009
			US 2010010278 A1	14-01-2010
-----				
DE 10205873	A1	21-08-2003	AU 2003212201 A1	04-09-2003
			DE 10205873 A1	21-08-2003
			EP 1478459 A1	24-11-2004
			WO 03068389 A1	21-08-2003
-----				
EP 0709360	A1	01-05-1996	DE 69506996 D1	11-02-1999
			DE 69506996 T2	05-08-1999
			EP 0709360 A1	01-05-1996
			JP 2615432 B2	28-05-1997
			JP H08127550 A	21-05-1996
			US 5623090 A	22-04-1997
-----				