

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 10.07.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.01.25 Bulletin 25/03.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public — FR.

72 Inventeur(s) : CABIAC Amandine et BOUALLEG
Malika.

73 Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public.

54 **CATALYSEUR COMPRENANT DU CUIVRE ET UN
ELEMENT DE LA COLONNE IIIA.**

57 Catalyseur comprenant une phase active comprenant

du cuivre et un élément de la colonne IIIA, et un support d'alumine, la teneur en cuivre étant comprise entre 0,5% et 25%
en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, le ratio atomique entre le cuivre et l'élément de la co-

lonne IIIA étant compris entre 1 et 50 mol/mol, caractérisé
en ce que ledit support se présente sous la forme d'une bille
ou d'un extrudé comprenant une surface spécifique com-
prise entre 10 et 250 m²/g.



Description

Titre de l'invention : CATALYSEUR COMPRENANT DU CUIVRE ET UN ELEMENT DE LA COLONNE IIIA

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un catalyseur métallique supporté dont la phase active est à base de cuivre et d'un élément de la colonne IIIA, choisi parmi l'indium et le gallium, destiné particulièrement à l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés, et plus particulièrement, d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés.

Etat de la technique

[0002] Les composés organiques mono-insaturés tels que par exemple l'éthylène et le propylène, sont à la source de la fabrication de polymères, de matières plastiques et d'autres produits chimiques à valeur ajoutée. Ces composés sont obtenus à partir du gaz naturel, du naphta ou du gazole qui ont été traités par des procédés de vapo-craquage ou de craquage catalytique. Ces procédés sont opérés à haute température et produisent, en plus des composés mono-insaturés recherchés, des composés organiques polyinsaturés tels que l'acétylène, le propadiène et le méthylacétylène (ou propyne), le 1-2-butadiène et le 1-3-butadiène, le vinylacétylène et l'éthylacétylène, et d'autres composés polyinsaturés dont le point d'ébullition correspond à la fraction essence C5+ (essences contenant des composés hydrocarbonés ayant 5 atomes de carbone ou plus), en particulier des composés styréniques ou indéniques. Ces composés polyinsaturés sont très réactifs et conduisent à des réactions parasites dans les unités de polymérisation. Il est donc nécessaire de les éliminer avant de valoriser ces coupes.

[0003] L'hydrogénation sélective est le principal traitement développé pour éliminer spécifiquement les composés polyinsaturés indésirables de ces charges d'hydrocarbures. Elle permet la conversion des composés polyinsaturés vers les alcènes ou aromatiques correspondants en évitant leur saturation totale et donc la formation des alcanes ou naphthènes correspondants.

[0004] 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. 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.

[0005] Les catalyseurs à base de palladium sont largement utilisés dans les réactions d'hydrogénation sélective de coupes légères C2-C4.

[0006] Typiquement, la teneur en palladium est faible, généralement inférieure à 1% en

poids de palladium par rapport au catalyseur. Le palladium est réparti dans une croute en périphérie du catalyseur (catalyseur egg-shell selon la terminologie anglo-saxonne par exemple décrit dans FR2922784 ou US2010/217052).

- [0007] Ces dernières années ont vu l'augmentation du prix des métaux nobles, en particulier le l'or, le ruthénium, le platine et le palladium, et ont conduit à la recherche de catalyseurs métalliques ou multimétalliques contenant des métaux non nobles pour l'hydrogénation des acétyléniques et des dioléfinés.
- [0008] Ainsi, la publication de Wang et al. (Chem. Commun., 2021,57, 7031-7034) décrit l'utilisation d'un catalyseur comprenant du fer supporté sur un oxyde de titane pour l'hydrogénation sélective du butadiène en alcènes à 175°C.
- [0009] La demande de brevet CN110433813A divulgue l'utilisation de catalyseur contenant un alliage CuIn/ZrO₂ pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol. Le catalyseur est préparé par coprécipitation de précurseurs des trois éléments.
- [0010] La demande de brevet CN114054024A divulgue la préparation d'un catalyseur pour l'hydrogénation de l'oxalate de diméthyle contenant une phase active à base de Cu additionné par un autre métal (ou sous forme oxyde) choisi parmi Ni, In, Mo, W, Fe et Zn avec un rapport 0,2-1,5 basé sur le métal, sur un support SiO₂.
- [0011] La publication de Onyestyák et al. (Catalysis Communications, 2012, 26, 19–24) décrit l'utilisation d'un catalyseur CuIn sur Al₂O₃ gamma comprenant entre 3 et 20% Cu et entre 3-20% d'In introduit par mélange mécanique pour l'hydrogénation d'acides organiques. Le catalyseur est sous forme de poudre. La surface spécifique du support est égale à 203 m²/g.
- [0012] La publication de Zhang et al. (Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39, 99–108) décrit l'utilisation d'un catalyseur CuIn sur SiO₂ pour l'hydrogénation de l'acétate de méthyle en éthanol. L'ajout de 0,2-2% d'indium est réalisé sur un catalyseur comprenant 30% Cu/SiO₂ correspondant à un rapport molaire Cu/In supérieur à 66 mol/mol.
- [0013] La publication de Dong et al. (Applied Catalysis B : Environmental, 2018, 244) décrit l'utilisation d'un catalyseur comprenant 10% de Cu sur une silice type SBA15 et de l'indium tel que le rapport Cu/In soit compris entre 0,01 à 15 pour hydrogéner l'acide acétique en éthanol.
- [0014] De manière surprenante, la Demanderesse a découvert que la mise en œuvre d'un catalyseur d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés comprenant une phase active comportant du cuivre et un élément choisi de la colonne III A, choisi de préférence parmi l'indium et le gallium, et un support d'alumine, sous forme de billes ou d'extrudés, et avec une surface spécifique particulière permet une amélioration significative en matière de sélectivité, tout en conservant une activité catalytique acceptable.

Objets de l'invention

- [0015] Un premier objet selon l'invention concerne un catalyseur comprenant une phase active comprenant du cuivre et un élément de la colonne IIIA, et un support d'alumine, la teneur en cuivre étant comprise entre 0,5% et 25% en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, le ratio atomique entre le cuivre et l'élément de la colonne IIIA étant compris entre 1 et 50 mol/mol, caractérisé en ce que ledit support se présente sous la forme d'une bille ou d'un extrudé comprenant une surface spécifique comprise entre 10 m²/g et 250 m²/g.
- [0016] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, l'élément de la colonne III A est choisi parmi l'indium ou le gallium.
- [0017] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, lorsque l'élément IIIA est l'indium, la teneur en indium est comprise entre 0,02% et 25% en poids en élément indium par rapport au poids total du catalyseur.
- [0018] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, lorsque l'élément IIIA est le gallium, la teneur en gallium est comprise entre 0,5% et 25% en poids en élément gallium par rapport au poids total du catalyseur.
- [0019] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, lorsque l'élément IIIA est l'indium, le cuivre et l'indium sont présents sous la forme d'un alliage.
- [0020] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, ledit support est un extrudé comportant trois lobes ou quatre lobes.
- [0021] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, la surface spécifique dudit support est comprise entre 160 m²/g et 210 m²/g.
- [0022] Un autre objet selon l'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur selon l'invention, comprenant les étapes suivantes :
- [0023] a) on approvisionne un gel d'alumine ;
- [0024] b) on met en forme le gel d'alumine de l'étape a) pour former un support d'alumine ;
- [0025] c) on réalise la séquence suivante pour obtenir un précurseur de catalyseur :
- [0026] c1) on met en contact le support d'alumine avec une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de cuivre ;
- [0027] c2) on met en contact le support d'alumine avec au moins une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active à base d'élément de la colonne IIIA ;
- [0028] les étapes c1) et c2) étant réalisées séparément, dans un ordre indifférent, ou simultanément ;
- [0029] d) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c) à une température inférieure à 250°C pour obtenir un précurseur de catalyseur séché.
- [0030] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, on soumet le gel d'alumine mis en forme obtenu à l'issue de l'étape b) à un traitement thermique comprenant au moins une étape de traitement hydrothermal dans un autoclave en

présence d'une solution acide, à une température comprise entre 100°C et 800°C, puis à au moins une étape de calcination, à une température comprise entre 400°C et 1500°C, réalisée après l'étape de traitement hydrothermal, pour obtenir ledit support d'alumine.

- [0031] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, lorsque les étapes c1) et c2) sont réalisées séparément dans un ordre indifférent, on réalise entre les étapes c1) et c2), ou entre les étapes c2) et c1), une étape intermédiaire de séchage dans laquelle on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c1), ou de l'étape c2), à une température inférieure à 250°C.
- [0032] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, on soumet le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape de séchage intermédiaire à un traitement thermique à une température comprise entre 250°C et 1000°C.
- [0033] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, les étapes c1) et c2) sont réalisées simultanément.
- [0034] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, le précurseur de la phase active de cuivre est choisi parmi l'acétate de cuivre, l'acétylacétonate de cuivre, le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de cuivre ou le fluorure de cuivre.
- [0035] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, l'élément IIIA de la phase active est l'indium, et le précurseur de la phase active d'indium est choisi parmi l'acétate d'indium, l'acétylacétonate d'indium, le nitrate d'indium, le sulfate d'indium, le sulfure d'indium, le chlorure d'indium, le mercaptoacétate d'indium, le bromure d'indium, l'iodure d'indium, le fluorure d'indium, l'oxyde d'indium, le phosphore d'indium, l'hydroxyde d'indium.
- [0036] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, l'élément IIIA de la phase active est le gallium, et le précurseur de la phase active de gallium est choisi parmi l'acétylacétonate de gallium, le nitrate de gallium, le sulfate de gallium, le sulfure de gallium, le chlorure de gallium, le bromure de gallium, l'iodure de gallium, l'oxyde de gallium, le nitrure de gallium, le phosphore de gallium, le perchlorate de gallium, des précurseurs organiques tels que le triéthyle de gallium et triméthyle de gallium.
- [0037] Un autre objet selon l'invention concerne un procédé d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule contenus dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C, lequel procédé étant réalisé à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/ (composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 h⁻¹ et 200 h⁻¹ lorsque le procédé est réalisé en

phase liquide, ou à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogène) compris entre 0,5 et 1000 et à une vitesse volumique horaire entre 100 h⁻¹ et 40000 h⁻¹ lorsque le procédé est réalisé en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur selon l'invention, ou obtenu par un procédé de préparation selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

Définitions

- [0038] 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 IIIA selon la classification CAS correspond aux métaux de la colonne 13 selon la nouvelle classification IUPAC.
- [0039] 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: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999.
- [0040] Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140°, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore® III de la marque Micromeritics®.
- [0041] Les teneurs en cuivre, en indium et en gallium sont mesurées par fluorescence X.

Catalyseur

Phase active du catalyseur

- [0042] Le catalyseur selon l'invention comprend une phase active comprenant du cuivre et un élément de la colonne IIIA, et un support d'alumine. La teneur en cuivre est comprise entre 0,5% et 25% en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, le ratio atomique entre le cuivre et l'élément de la colonne IIIA est compris entre 1 et 50 mol/mol. Le catalyseur est caractérisé en ce que le support se présente sous la forme d'une bille ou d'un extrudé comprenant une surface spécifique comprise entre 10 m²/g et 250 m²/g.
- [0043] La teneur en cuivre dans le catalyseur sous forme de billes ou d'extrudés est comprise entre 0,5% et 25% en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 1 et 20% en poids, plus préférentiellement entre 2 et 18% en poids, plus préférentiellement entre 3 et 15 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 5 et 15% en poids.
- [0044] La teneur en élément de la colonne III A dans le catalyseur est de préférence comprise entre 0,02% et 25% en poids en élément de la colonne III A par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,05% et 20% en poids, et encore plus

préférentiellement entre 0,1% et 15% en poids.

[0045] De préférence, l'élément de la colonne IIIA est choisi parmi l'indium ou le gallium.

[0046] Lorsque l'élément IIIA est l'indium, la teneur en indium est de préférence comprise entre 0,02% et 25% en poids en élément indium par rapport au poids total du catalyseur, plus préférentiellement entre 0,05% et 20% en poids, et encore plus préférentiellement entre 0,1% et 15% en poids.

[0047] Lorsque l'élément IIIA est le gallium, la teneur en gallium est de préférence comprise entre 0,5% et 25% en poids en élément gallium par rapport au poids total du catalyseur, plus préférentiellement entre 0,5 et 20% en poids, et encore plus préférentiellement entre 1 et 15% en poids.

[0048] Le ratio atomique entre le cuivre et l'élément de la colonne III A est compris entre 1 et 50 mol/mol, de préférence entre 10 et 45 mol/mol, et plus préférentiellement entre 15 et 45 mol/mol, et encore plus particulièrement entre 18 et 40 mol/mol. Lorsque le ratio atomique entre le cuivre et l'élément de la colonne III A est compris entre 10 et 45 mol/mol, de préférence entre 15 et 45 mol/mol, et encore plus préférentiellement entre 18 et 40 mol/mol, l'activité catalytique est améliorée en hydrogénation sélective de composés polyinsaturés en plus de l'amélioration de la sélectivité.

[0049] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le cuivre est réparti de manière homogène à travers le support mis en forme.

[0050] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'élément de la colonne III A, choisi de préférence parmi l'indium et le gallium, est réparti de manière homogène à travers le support mis en forme poreux.

[0051] Dans un mode de réalisation selon l'invention, le catalyseur peut contenir, de manière préférée, la présence d'un alliage contenant du cuivre et de l'indium. Dans ce mode de réalisation, la taille moyenne des particules des cristallites métalliques comprenant du cuivre et de l'indium est avantageusement comprise entre 3,5 nm et 100 nm, de préférence entre 4 nm et 50 nm.

[0052] La surface spécifique du catalyseur est avantageusement comprise entre 10 m²/g et 250 m²/g, de préférence entre 20 m²/g et 240 m²/g, de façon plus préférée entre 40 m²/g et 230 m²/g, plus préférentiellement entre 80 m²/g et 220 m²/g, et encore plus préférentiellement entre 160 m²/g et 210 m²/g.

[0053] Le volume poreux total (VPT) du catalyseur est avantageusement compris entre 0,1 cm³/g et 1,5 cm³/g, de préférence compris entre 0,2 cm³/g et 1,4 cm³/g, et encore plus préférentiellement compris entre 0,25 cm³/g et 1,3 cm³/g.

Support du catalyseur

[0054] Le support du catalyseur selon l'invention est de l'alumine, c'est-à-dire que le support comporte au moins 95%, de préférence au moins 98%, et de manière particulièrement préférée au moins 99% poids d'alumine par rapport au poids du support.

L'alumine présente généralement une structure cristallographique du type alumine delta, gamma ou thêta, seule ou en mélange.

- [0055] Selon l'invention, le support d'alumine, peut comprendre des impuretés telles que des oxydes de métaux des groupes IIA, IIIB, IVB, IIB, IIIA, IVA selon la classification CAS, de préférence la silice, le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium, ou encore des métaux alcalins, de préférence le lithium, le sodium ou le potassium, et/ou les alcalino-terreux, de préférence le magnésium, le calcium, le strontium ou le baryum ou encore du soufre.
- [0056] La surface spécifique du support est comprise entre comprise entre 10 m²/g et 250 m²/g, de préférence entre 20 m²/g et 240 m²/g, de façon plus préférée entre 40 m²/g et 230 m²/g, plus préférentiellement entre 80 m²/g et 220 m²/g, et encore plus préférentiellement entre 160 m²/g et 210 m²/g.
- [0057] Le volume poreux total (VPT) du support poreux est avantageusement compris entre 0,1 cm³/g et 1,5 cm³/g, de préférence compris entre 0,2 cm³/g et 1,4 cm³/g, et encore plus préférentiellement compris entre 0,25 cm³/g et 1,3 cm³/g.
- [0058] Le support se présente soit sous la forme de billes, soit sous la forme d'extrudé, avantageusement de forme trilobe ou quadrilobe. Lorsque le support se présente sous la forme de billes, le diamètre des billes est compris généralement entre 1 mm et 10 mm, de préférence entre 2 mm et 8 mm, et encore plus préférentiellement entre 2 mm et 6 mm. Lorsque le support se présente sous la forme d'un extrudé de type quadrilobe, la longueur de l'extrudé est généralement comprise entre 2 mm et 10 mm, de préférence entre 2 mm et 8 mm, et plus préférentiellement entre préférence entre 3 mm et 6 mm. Lorsque le support se présente sous la forme d'un extrudé de type quadrilobe, les extrudés ont un diamètre généralement compris 0,5 mm et 10 mm, de préférence entre 0,8 mm et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 mm et 2,5 mm et de longueur comprise entre 0,5 et 2,0 mm.

Préparation du catalyseur

- [0059] Selon l'invention, le procédé de préparation du catalyseur comprend les étapes suivantes :
- [0060] a) on approvisionne un gel d'alumine ;
- [0061] b) on met en forme le gel d'alumine de l'étape a) pour obtenir un support d'alumine ;
- [0062] c) on réalise la séquence suivante pour obtenir un précurseur de catalyseur :
- [0063] c1) on met en contact le support d'alumine avec une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de cuivre ;
- [0064] c2) on met en contact le support d'alumine avec au moins une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active à base d'élément de la colonne IIIA ;
- [0065] les étapes c1) et c2) étant réalisées séparément, dans un ordre indifférent, ou simultanément ;

[0066] d) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c) à une température inférieure à 250°C pour obtenir un précurseur de catalyseur séché.

[0067] Les différentes étapes sont explicitées en détail ci-après.

Etape a) – Gel d'alumine

[0068] Le catalyseur selon l'invention comprend un support alumine qui est obtenu à partir d'un alumine gel (ou gel d'alumine) qui comprend essentiellement un précurseur du type oxy(hydroxyde) d'aluminium ($\text{AlO}(\text{OH})$) – également dénommé boehmite.

[0069] Selon l'invention, le gel d'alumine (ou autrement dénommé gel de boehmite) est synthétisé par précipitation de solutions basiques et/ou acides de sels d'aluminium induite par changement de pH ou tout autre méthode connue de l'Homme de métier (P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.L. Le Loarer, J.P. Jolivet, C. Froidefond, Alumina, in Handbook of Porous Solids, Eds F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, pp. 1591-1677).

[0070] Généralement la réaction de précipitation est effectuée à une température comprise entre 5°C et 80°C et à un pH compris entre 6 et 10. De manière préférée la température est comprise entre 35°C et 70°C et le pH est compris entre 6 et 10.

[0071] Selon un mode de réalisation, le gel d'alumine est obtenu par mise en contact d'une solution aqueuse d'un sel acide d'aluminium avec une solution basique. Par exemple le sel acide d'aluminium est choisi dans le groupe constitué par le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium ou le chlorure d'aluminium et de manière préférée, ledit sel acide est le sulfate d'aluminium. La solution basique est préférentiellement choisie parmi la soude ou la potasse.

[0072] Alternativement, on peut mettre en contact une solution alcaline de sels d'aluminium, qui peuvent être choisis dans le groupe constitué par l'aluminate de sodium et l'aluminate de potassium, avec une solution acide. Dans une variante très préférée, le gel est obtenu par mise en contact d'une solution d'aluminate de sodium avec de l'acide nitrique. La solution d'aluminate de sodium présente avantageusement une concentration comprise entre 10^{-5} et 10^{-1} mol.L⁻¹, et de manière préférée cette concentration est comprise entre 10^{-4} et 10^{-2} mol.L⁻¹.

[0073] Selon un autre mode de réalisation, l'alumine gel est obtenu par mise en contact d'une solution aqueuse de sels acides d'aluminium avec une solution alcaline de sels d'aluminium.

Etape b) – Mise en forme du support

[0074] Le support peut avantageusement être mis en forme par toute technique connue de l'Homme du métier. La mise en forme peut être réalisée par exemple par malaxage-extrusion, par la méthode de la coagulation en goutte (oil-drop selon la terminologie anglo-saxonne), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien

connue de l'Homme du métier. Les catalyseurs selon l'invention sont fabriqués et employés sous la forme d'extrudés ou de billes. La méthode de mise en forme avantageuse selon l'invention est l'extrusion et les formes d'extrudés préférées sont la forme trilobe ou quadrilobe.

- [0075] Dans un mode de réalisation particulier lorsque le support est un extrudé, le gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape a) est soumis à une étape de malaxage, de préférence dans un milieu acide. L'acide mis en œuvre peut être par exemple de l'acide nitrique. Cette étape est réalisée au moyen d'outils connus tels que des malaxeurs bras en Z, des malaxeurs à meules, des mono ou bi-vis continues permettant la transformation du gel en un produit ayant la consistance d'une pâte. Selon un mode de réalisation avantageux, on apporte un ou plusieurs composés dits "agents porogènes" dans le milieu de malaxage. Ces composés présentent la propriété de se dégrader par chauffage et créer ainsi une porosité dans le support. Par exemple on peut utiliser comme composés porogènes la farine de bois, le charbon de bois, des goudrons, des matières plastiques. La pâte ainsi obtenue après malaxage est passée au travers d'une filière d'extrusion.
- [0076] Après sa mise en forme, le support est éventuellement séché à une température supérieure ou égale à 50°C et inférieure à 250°C pendant une durée comprise avantageusement entre 4 heures et 16 heures.
- [0077] Optionnellement, le support obtenu à l'issue de l'étape b) subit ensuite une étape de traitement hydrothermal qui permet de lui conférer des propriétés physiques répondant à l'application envisagée. On désigne par le terme "traitement hydrothermal", un traitement par passage en autoclave en présence d'eau à une température supérieure à la température ambiante. Au cours de ce traitement hydrothermal, on peut traiter de différentes manières l'alumine mise en forme. Ainsi, on peut imprégner l'alumine d'une solution acide, préalablement à son passage à l'autoclave, le traitement hydrothermal de l'alumine pouvant être fait soit en phase vapeur, soit en phase liquide, cette phase vapeur ou liquide de l'autoclave pouvant être acide ou non. Cette imprégnation, avant le traitement hydrothermal, peut être effectuée à sec ou par immersion de l'alumine dans une solution aqueuse acide. Par imprégnation à sec, on entend une mise en contact de l'alumine avec un volume de solution inférieur ou égal au volume poreux total de l'alumine traitée. De préférence, l'imprégnation est réalisée à sec.
- [0078] On peut également traiter le support extrudé sans imprégnation préalable par une solution acide, l'acidité étant dans ce cas apportée par le liquide aqueux de l'autoclave. La solution aqueuse acide comprend au moins un composé acide permettant de dissoudre au moins une partie de l'alumine des extrudés. On entend par "composé acide permettant de dissoudre au moins une partie de l'alumine des extrudés", tout composé acide qui, mis en contact avec les extrudés d'alumine, réalise la mise en

solution d'au moins une partie des ions aluminium. L'acide doit, de préférence, dissoudre au moins 0,5 % en poids d'alumine des extrudés d'alumine.

- [0079] De préférence, cet acide est choisi parmi les acides forts tels que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique ou un acide faible mis en œuvre à une concentration telle que sa solution aqueuse présente un pH inférieur à 4, tel que l'acide acétique, ou un mélange de ces acides.
- [0080] Selon un mode préféré, on réalise le traitement hydrothermal en présence d'acide nitrique et d'acide acétique pris seul ou en mélange. L'autoclave est de préférence un autoclave à panier rotatif tel que celui défini dans la demande de brevet EP-A-0 387 109.
- [0081] Le traitement hydrothermal peut également être réalisé sous pression de vapeur saturante ou sous une pression partielle de vapeur d'eau au moins égale à 70 % de la pression de vapeur saturante correspondant à la température de traitement.
- [0082] De préférence le traitement hydrothermal est conduit à une température comprise entre 100 et 800°C, de préférence entre 200 et 700°C, de préférence entre 30 minutes et 8 heures, plus préférentiellement entre 30 minutes et 3 heures.
- [0083] Optionnellement, le support séché est calciné à une température comprise entre 250°C et 1000°C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 150 d'eau par kilogramme d'air sec pendant une durée comprise avantageusement entre 3 heures et 8 heures.
- [0084] A l'issue de l'étape b), le support d'alumine obtenue présente les propriétés texturales spécifiques telles que décrites ci-avant.
- [0085] *Etape c) – Mise en contact du support avec un précurseur de la phase active de cuivre*
- [0086] L'étape c) permettant l'obtention d'un précurseur de catalyseur se caractérise par la séquence suivante :
- [0087] c1) on met en contact le support d'alumine avec une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de cuivre ;
- [0088] c2) on met en contact le support d'alumine avec au moins une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active à base d'élément de la colonne IIIA ;
- [0089] les étapes c1) et c2) étant réalisées séparément, dans un ordre indifférent, ou simultanément.
- [0090] Ladite étape c1) se caractérise en ce que la mise en contact du support avec une solution contenant un précurseur de la phase active de cuivre peut être réalisée par imprégnation, à sec ou en excès, ou encore par dépôt – précipitation, selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier. Le pH de ladite solution peut être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base.
- [0091] Ladite étape c1) est préférentiellement réalisée par imprégnation du support

consistant par exemple en la mise en contact du support avec au moins une solution aqueuse contenant un précurseur de cuivre.

- [0092] De manière préférée, ladite étape c1) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support avec au moins une solution, contenant, de préférence constituée de, au moins un précurseur de cuivre, dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du support à imprégner.
- [0093] Le sel précurseur de cuivre est de préférence sélectionné parmi l'acétate de cuivre, l'acétylacétonate de cuivre, le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de cuivre ou le fluorure de cuivre.
- [0094] De manière préférée, le sel précurseur de cuivre est sélectionné parmi le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre ou le chlorure de cuivre.
- [0095] La concentration en cuivre en solution est ajustée selon le type imprégnation (imprégnation à sec ou en excès) et le volume poreux du support de façon à obtenir pour le catalyseur supporté, une teneur en cuivre comprise entre 0,5% et 25% en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 1 et 20% en poids, plus préférentiellement entre 2 et 18% en poids, plus préférentiellement entre 3 et 15% en poids, encore plus préférentiellement entre 5 et 15% en poids.
- [0096] Ladite étape c2) se caractérise en ce que la mise en contact du support avec une solution contenant un précurseur d'au moins un précurseur d'un élément de la colonne III A, choisi de préférence parmi l'indium et le gallium, conformément à la mise en œuvre de l'étape c2), peut être réalisée par imprégnation, à sec ou en excès, ou encore par dépôt – précipitation, selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier.
- [0097] Ladite étape c2) est préférentiellement réalisée par imprégnation du support mis en forme, consistant par exemple en la mise en contact du support avec au moins une solution aqueuse contenant un précurseur d'un élément de la colonne III A, choisi de préférence parmi l'indium et le gallium. Le pH de ladite solution peut être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base.
- [0098] De manière préférée, ladite étape c2) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support avec au moins une solution, contenant, de préférence constituée de, au moins un précurseur d'un élément de la colonne III A, choisi de préférence parmi l'indium et le gallium, dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du support à imprégner.
- [0099] Le précurseur d'indium est choisi de préférence parmi l'acétate d'indium, l'acétylacétonate d'indium, le nitrate d'indium, le sulfate d'indium, le sulfure d'indium, le chlorure d'indium, le mercaptoacétate d'indium, le bromure d'indium, l'iodure d'indium, le fluorure d'indium, l'oxyde d'indium, le phosphore d'indium, l'hydroxyde d'indium.
- [0100] Le précurseur de gallium est choisi l'acétylacétonate de gallium, le nitrate de

gallium, le sulfate de gallium, le sulfure de gallium, le chlorure de gallium, le bromure de gallium, l'iodure de gallium, l'oxyde de gallium, le nitrure de gallium, le phosphore de gallium, le perchlorate de gallium, les précurseurs organiques tels que le triéthyle de gallium et triméthyle de gallium.

- [0101] La concentration en solution de l'élément de la colonne III A, choisi de préférence parmi l'indium et le gallium est ajustée selon le type imprégnation (imprégnation à sec ou en excès) et le volume poreux du support de façon à obtenir pour le catalyseur supporté, une teneur en élément de la colonne III A, choisi de préférence parmi l'indium et le gallium comprise entre 0,02% et 25% en poids élément de la colonne III A, choisi de préférence parmi l'indium et le gallium par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,05 et 20% en poids, plus préférentiellement entre 0,1 et 15% en poids.
- [0102] De même, la concentration en élément de la colonne III A, choisi de préférence parmi l'indium et le gallium en solution est approvisionnée de manière que le ratio atomique entre le cuivre et élément de la colonne III A, choisi de préférence parmi l'indium et le gallium, soit compris entre 1 et 50 mol/mol, de préférence entre 10 et 45 mol/mol, et plus préférentiellement entre 15 et 45 mol/mol, et encore plus particulièrement entre 18 et 40 mol/mol.
- [0103] Lorsque les étapes c1) et c2) sont réalisées séparément, on réalise entre les étapes c1) et c2), ou entre les étapes c2) et c1) une étape intermédiaire de séchage dans laquelle on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c1), ou de l'étape c2), à une température inférieure à 250°C, de manière préférée entre 70°C et 200°C. La durée du séchage est comprise généralement entre 0,5 heure et 20 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.
- [0104] 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% en volume et un taux de dioxyde de carbone compris entre 0% et 10% en volume.
- [0105] Optionnellement, on soumet le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape de séchage intermédiaire à un traitement thermique sous air, de préférence de combustion, et plus préférentiellement un air de combustion du méthane, comprenant entre 40 et 80 grammes d'eau par kg d'air, un taux d'oxygène compris entre 5% et 15% en volume et un taux de CO₂ compris entre 4% et 10% en volume. La température de calcination est généralement comprise entre 250°C et 900°C, de préférence comprise entre environ 300°C et environ 500°C. La durée de calcination est généralement comprise entre 0,5 heure et 5 heures. La vitesse volumétrique horaire (V.V.H) est généralement comprise entre 150 et 3000, de préférence entre 300 et 1500 litres d'air de combustion par heure et par litre de catalyseur.

- [0106] Dans un autre mode de réalisation, les étapes c1) et c2) sont réalisées simultanément. Dans ce cas, le support imprégné peut être séché lors de l'étape d).

Etape d) Séchage du support imprégné

- [0107] L'étape d) de séchage du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c) est effectuée à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15 et 180°C, plus préférentiellement entre 30 et 160°C, encore plus préférentiellement entre 50 et 150°C, et de manière encore plus préférentielle entre 70 et 140°C, typiquement pendant une durée comprise entre 10 minutes et 24 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.
- [0108] L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène ou sous un mélange de gaz inerte et d'oxygène. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique et en présence d'air ou d'azote.
- [0109] Traitement thermique du catalyseur séché (optionnel)
- [0110] Optionnellement, après séchage (étape d), le catalyseur est calciné sous air, de préférence de combustion, et plus préférentiellement un air de combustion du méthane, comprenant entre 40 et 80 grammes d'eau par kg d'air, un taux d'oxygène compris entre 5% et 15% en volume et un taux de CO₂ compris entre 4% et 10% en volume. La température de calcination est généralement comprise entre 250°C et 900°C, de préférence comprise entre environ 300°C et environ 500°C. La durée de calcination est généralement comprise entre 0,5 heure et 5 heures. La vitesse volumétrique horaire (V.V.H) est généralement comprise entre 150 et 3000, de préférence entre 300 et 1500 litres d'air de combustion par heure et par litre de catalyseur.
- #### **Réduction par un gaz réducteur (optionnelle)**
- [0111] Optionnellement, le catalyseur est 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. De manière préférée, cette étape est effectuée à une température comprise entre 100°C et 600°C, de manière encore plus préférée entre 120°C et 500°C.
- [0112] 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.
- [0113] La réduction comprend généralement une phase de montée en température puis un palier.

- [0114] La durée du palier de réduction est généralement comprise entre 1 heure et 10 heures, de préférence entre 2 heures et 8 heures.
- [0115] La Vitesse Volumétrique Horaire (V.V.H) est généralement comprise entre 150 et 3000, de préférence entre 300 et 1500 litres de gaz réducteur par heure et par litre de catalyseur.

Procédé d'hydrogénation sélective

- [0116] La présente invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule, tels que les dioléfiniques et/ou les acétyléniques et/ou les alcénylaromatiques, aussi appelés styréniques, contenus dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C, lequel procédé étant réalisé à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 200 h⁻¹ lorsque le procédé est réalisé en phase liquide, ou à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 1000 et à une vitesse volumique horaire entre 100 et 40000 h⁻¹ lorsque le procédé est réalisé en phase gazeuse, en présence du catalyseur selon l'invention ou préparé par la procédé selon l'invention décrit ci-dessus.
- [0117] Les composés organiques mono-insaturés tels que par exemple l'éthylène et le propylène, sont à la source de la fabrication de polymères, de matières plastiques et d'autres produits chimiques à valeur ajoutée. Ces composés sont obtenus à partir du gaz naturel, du naphta ou du gazole qui ont été traités par des procédés de vapo-craquage ou de craquage catalytique. Ces procédés sont opérés à haute température et produisent, en plus des composés mono-insaturés recherchés, des composés organiques polyinsaturés tels que l'acétylène, le propadiène et le méthylacétylène (ou propyne), le 1-2-butadiène et le 1-3-butadiène, le vinylacétylène et l'éthylacétylène, et d'autres composés polyinsaturés dont le point d'ébullition correspond à la coupe C5+ (composés hydrocarbonés ayant au moins 5 atomes de carbone), en particulier des composés dioléfiniques ou styréniques ou indéniques. Ces composés polyinsaturés sont très réactifs et conduisent à des réactions parasites dans les unités de polymérisation. Il est donc nécessaire de les éliminer avant de valoriser ces coupes.
- [0118] L'hydrogénation sélective est le principal traitement développé pour éliminer spécifiquement les composés polyinsaturés indésirables de ces charges d'hydrocarbures. Elle permet la conversion des composés polyinsaturés vers les alcènes ou aromatiques correspondants en évitant leur saturation totale et donc la formation des alcanes ou naphthènes correspondants. Dans le cas d'essences de vapocraquage utilisées comme charge, l'hydrogénation sélective permet également d'hydrogéner sélectivement les alcénylaromatiques en aromatiques en évitant l'hydrogénation des noyaux aromatiques.

- [0119] La charge d'hydrocarbures traitée dans le procédé d'hydrogénation sélective a un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C et contient au moins 2 atomes de carbone par molécule et comprend au moins un composé polyinsaturé. On entend par « composés polyinsaturés » des composés comportant au moins une fonction acétylénique et/ou au moins une fonction diénique et/ou au moins une fonction alcénylaromatique.
- [0120] Plus particulièrement, la charge utilisée est une essence de vapocraquage encore appelée essence de pyrolyse ou coupe C5+.
- [0121] 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 et 300°C, de préférence entre 10 et 250°C. Les hydrocarbures polyinsaturés à hydrogéner présents dans ladite essence de vapocraquage sont en particulier des composés dioléfiniques (butadiène, isoprène, cyclopentadiène...), des composés styréniques (styrène, alpha-méthylstyrène...) et des composés indéniques (indène...). L'essence de vapocraquage comprend généralement la coupe C5-C12 avec des traces de C3, C4, C13, C14, C15 (par exemple entre 0,1 et 3% poids pour chacune de ces coupes). Par exemple, une charge formée d'essence de pyrolyse a généralement une composition suivante : 5 à 30 % poids de composés saturés (paraffines et naphènes), 40 à 80 % poids de composés aromatiques, 5 à 20 % poids de mono-oléfines, 5 à 40 % poids de dioléfines, 1 à 20 % poids de composés alcénylaromatiques, l'ensemble des composés formant 100 %. Elle contient également de 0 à 1000 ppm poids de soufre, de préférence de 0 à 500 ppm poids de soufre.
- [0122] La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation sélective est par exemple réalisée par injection, en courant ascendant ou descendant, de la charge d'hydrocarbures polyinsaturés et de l'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe. Ledit réacteur peut être de type isotherme ou de type adiabatique. Un réacteur adiabatique est préféré. La charge d'hydrocarbures polyinsaturés peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs ré-injection(s) de l'effluent, issu dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation sélective, en divers points du réacteur, situés entre l'entrée et la sortie du réacteur afin de limiter le gradient de température dans le réacteur. La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention peut également être avantageusement réalisée par l'implantation d'au moins dudit catalyseur supporté dans une colonne de distillation réactive ou dans des réacteurs – échangeurs ou dans un réacteur de type slurry. Le flux d'hydrogène peut être introduit en même temps que la charge à hydrogéner et/ou en un ou plusieurs points différents du réacteur.
- [0123] Dans un mode de réalisation selon l'invention, lorsqu'on effectue un procédé

d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une essence de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est généralement compris entre 0,5 et 10, de préférence entre 0,7 et 5,0 et de manière encore plus préférée entre 1,0 et 2,0, la température est comprise entre 0 et 200°C, de préférence entre 20 et 200 °C et de manière encore plus préférée entre 30 et 180°C, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 0,5 et 100 h⁻¹, de préférence entre 1 et 50 h⁻¹ et la pression est généralement comprise entre 0,3 MPa et 8,0 MPa, de préférence entre 1,0 MPa et 7,0 MPa et de manière encore plus préférée entre 1,5 MPa et 4,0 MPa.

[0124] Plus préférentiellement, on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une essence de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est compris entre 0,7 et 5,0, la température est comprise entre 20 et 200 °C, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 1 et 50 h⁻¹ et la pression est comprise entre 1,0 MPa et 7,0 MPa.

[0125] Encore plus préférentiellement, on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une essence de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est compris entre 1,0 et 2,0, la température est comprise entre 30 et 180°C, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 1 et 50 h⁻¹ et la pression est comprise entre 1,5 MPa et 4,0 MPa.

[0126] Le débit d'hydrogène est ajusté afin d'en disposer en quantité suffisante pour hydrogéner théoriquement l'ensemble des composés polyinsaturés et de maintenir un excès d'hydrogène en sortie de réacteur.

Exemples

[0127] L'invention va maintenant être illustrée via les exemples ci-après qui ne sont nullement limitatifs.

Exemple 1 : Préparation d'extrudés d'alumine AL-1

[0128] Un gel d'alumine est synthétisé via un mélange d'aluminate de sodium et de sulfate d'aluminium. La réaction de précipitation se fait à une température de 60°C, à un pH de 9, durant 60 minutes et sous une agitation de 200 tr/min.

[0129] Le gel ainsi obtenu subit un malaxage sur un malaxeur bras en Z pour fournir la pâte. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte à travers une filière munie d'orifices de diamètre 1,6 mm en forme de trilobe. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés à 150°C pendant 12 heures puis calcinés à 450°C sous flux d'air sec pendant 5 heures. L'air sec utilisé dans cet exemple et dans tous les exemples ci-dessous contient moins de 5 grammes d'eau par kilogramme d'air.

- [0130] Le support d'alumine AL-1 présente une surface spécifique de 200 m²/g, un volume poreux (déterminé par porosimétrie au mercure) de 0,85 mL/g et un diamètre médian mésoporeux de 15 nm. La teneur en sodium est de 0,0350% en poids et la teneur en soufre de 0,15% en poids par rapport au poids total du support.

Exemple 2 : Préparation d'extrudés d'alumine AL-2

- [0131] Un gel d'alumine est synthétisé via un mélange d'aluminate de sodium et de sulfate d'aluminium. La réaction de précipitation se fait à une température de 50°C, à un pH de 8,7, durant 60 minutes et sous une agitation de 200 tr/min.
- [0132] Le gel ainsi obtenu subit un malaxage sur un malaxeur bras en Z pour fournir la pâte. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte à travers une filière munie d'orifices de diamètre 1,6 mm en forme de trilobe. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés à 150°C pendant 12 heures puis calcinés à 450°C sous flux d'air sec pendant 5 heures. L'air sec utilisé dans cet exemple et dans tous les exemples ci-dessous contient moins de 5 grammes d'eau par kilogramme d'air.
- [0133] Le support d'alumine AL-2 présente une surface spécifique de 300 m²/g, un volume poreux (déterminé par porosimétrie au mercure) de 0,65 mL/g et un diamètre médian mésoporeux de 8 nm. La teneur en sodium est de 0,0550% en poids et la teneur en soufre de 0,20% en poids par rapport au poids total du support.
- [0134] Exemple 3 : préparation d'un catalyseur 10% Cu/AL-1 (non conforme)
- [0135] 12,2 g de nitrate de cuivre hydraté (Cu(NO₃)₂ ; 2,5 H₂O, M= 232,56 g/mol, 5,24 mmol) sont dissous dans 21 mL d'eau dé-ionisée à température ambiante. La solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à 30 g de support mis en forme AL-1 dans un drageoir en rotation en température ambiante. Le matériau est séché 16h sous air à 120°C puis calciné pendant 2h à 400°C sous flux d'air.
- [0136] Le catalyseur A comprend une teneur en élément cuivre de 10% en poids par rapport au poids total du catalyseur.
- [0137] Exemple 4 : préparation d'un catalyseur 6,1% pds In/AL-1 (non conforme)
- [0138] 6,7 g de nitrate d'indium hydraté (In(NO₃)₃ ; 5 H₂O, M=391 g/mol, 1,71 mmol) sont dissous dans 21 mL d'eau dé-ionisée à température ambiante. La solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à 30 g de support mis en forme AL-1 dans un drageoir en rotation en température ambiante. Le matériau est séché 12h sous air à 60°C puis calciné pendant 2h à 400°C sous flux d'air.
- [0139] Le catalyseur B comprend une teneur en élément indium de 6,1% en poids par rapport au poids total du catalyseur.
- [0140] Exemple 5 : préparation d'un catalyseur 9,2% pds Cu 7,6 % pds In/AL-1 (rapport mol/mol Cu/In= 2,2, conforme) par co-imprégnation
- [0141] 9,3 g de nitrate d'indium hydraté (In(NO₃)₃ ; 5 H₂O, M=391 g/mol, 2,37 mmol) et 12,2 g de nitrate de cuivre hydraté (Cu(NO₃)₂ ; 2,5 H₂O, M=232.6 g/mol, 5,24 mmol)

sont dissous dans 21 mL d'eau dé-ionisée à température ambiante. La solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à 30 g de support mis en forme AL-1 dans un drageoir en rotation en température ambiante. Le matériau est séché 16h sous air à 120°C puis calciné pendant 2h à 400°C sous flux d'air.

[0142] Le catalyseur C comprend une teneur en élément cuivre est de 9,2% en poids par rapport au poids total du catalyseur et une teneur en indium est de 7,6% en poids par rapport au poids total du catalyseur. Le rapport molaire Cu/In est de 2,2 mol/mol.

[0143] Exemple 6 : préparation d'un catalyseur 9,9%Cu 0,5 % In/AL-1(rapport mol/mol Cu/In= 33, conforme) par co-imprégnation

[0144] 0,6 g de nitrate d'indium hydraté ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, M=391 g/mol, 0,15 mmol) et 12,2 g de nitrate de cuivre hydraté ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, M=232,6 g/mol, 5,24 mmol) sont dissous dans 21 mL d'eau dé-ionisée à température ambiante. La solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à 30 g de support mis en forme AL-1 dans un drageoir en rotation en température ambiante. Le matériau est séché 16h sous air à 120°C puis calciné pendant 2h à 400°C sous flux d'air.

[0145] Le catalyseur D comprend une teneur en élément cuivre est de 9,9% en poids par rapport au poids total du catalyseur et une teneur en indium est de 0,5% en poids par rapport au poids total du catalyseur. Le rapport molaire Cu/In est de 33 mol/mol.

[0146] Exemple 7 : préparation d'un catalyseur 9,9%Cu 0,5 % In/AL-2 (rapport mol/mol Cu/In= 33, non conforme) par co-imprégnation

[0147] 0,6 g de nitrate d'indium hydraté ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, M=391 g/mol, 0,15 mmol) et 12,2 g de nitrate de cuivre hydraté ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, M=232,6 g/mol, 5,24 mmol) sont dissous dans 21 mL d'eau dé-ionisée à température ambiante. La solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à 30 g de support mis en forme AL-2 dans un drageoir en rotation en température ambiante. Le matériau est séché 16h sous air à 120°C puis calciné pendant 2h à 400°C sous flux d'air.

[0148] Le catalyseur E comprend une teneur en élément cuivre est de 9,9% en poids par rapport au poids total du catalyseur et une teneur en indium est de 0,5% en poids par rapport au poids total du catalyseur. Le rapport molaire Cu/In est de 33 mol/mol.

[0149] Exemple 8 : Tests catalytiques : performances en hydrogénation sélective d'un mélange contenant de l'isoprène

[0150] Les catalyseurs A à E décrits dans les exemples ci-dessus sont testés vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation sélective d'isoprène.

[0151] La composition de la charge à hydrogéner sélectivement est la suivante : 10 % pds isoprène (fournisseur Sigma Aldrich®, pureté 99%), 90 % pds n-heptane (solvant) (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC). Cette composition correspond à la composition initiale du mélange réactionnel.

[0152] La réaction d'hydrogénation sélective est opérée dans un autoclave de 500 mL en

acier inoxydable, muni d'une agitation mécanique à entraînement magnétique et pouvant fonctionner sous une pression maximale de 100 bar (10 MPa) et des températures comprises entre 5°C et 200°C.

[0153] Préalablement à son introduction dans l'autoclave, une quantité de 4 mL de catalyseur (entre 2.5 et 3 g) est réduite *ex situ* sous un flux d'hydrogène de 1 L/h/g de catalyseur, à 450 °C pendant 2 heures (rampe de montée en température de 1 °C/min), puis elle est transvasée dans l'autoclave, à l'abri de l'air. Après ajout de 225 mL de n-heptane (153 g), l'autoclave est fermé, purgé, puis pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène, et porté à la température du test égale à 90°C. Au temps $t=0$, environ 18 g d'isoprène sont introduits dans l'autoclave. Le mélange réactionnel a alors la composition décrite ci-dessus et l'agitation est mise en route à 1600 tr/min. La pression est maintenue constante à 35 bar (3,5 MPa) dans l'autoclave à l'aide d'une bouteille réservoir située en amont du réacteur.

[0154]

[0155] L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers : l'isoprène est hydrogéné en méthyl-butènes. Si la réaction est prolongée plus longtemps que nécessaire, les méthyl-butènes sont à leur tour hydrogénés en isopentane. La consommation d'hydrogène est également suivie au cours du temps par la diminution de pression dans une bouteille réservoir située en amont du réacteur. L'activité catalytique est exprimée en moles de H_2 consommées par minute et par gramme de Cu.

[0156] Les activités catalytiques initiales mesurées pour les catalyseurs A à E sont reportées dans le tableau 1 ci-après. Elles sont exprimées en 10^{-3} mol isoprène converties par seconde et par gramme de catalyseur.

[0157] $\text{Activité} = 10^{-3} \cdot \text{mol isoprène (initial)} - \text{mol isoprène (t)} / t / \text{masse de catalyseur}$

[0158] La conversion de l'isoprène est déterminée selon la formule suivante :

[0159] $\text{Conversion (t, \%)} = 100 \cdot [1 - (\text{mol isoprène (t)} / \text{mol isoprène (initial)})]$

[0160] La sélectivité est représentée par la sélectivité en méthyl-butènes :

[0161] $\text{Sélectivité (\% mol)} = (\text{méthyl-butènes}) / (\text{méthyl-butènes} + \text{isopentane})$

[0162] La sélectivité en méthyl-butènes des catalyseurs est comparée à 85% de conversion de l'isoprène.

[0163] [Tableaux1]

Catalyseur	Teneur en Cu (%) pds)	Teneur en In (%) pds)	Cu/In (mol/mol)	A _{initiale} (10 ⁻³ mol isoprène/seconde/gramme de catalyseur) à 90°C	Sélectivité méthyl-butènes à 85% conversion (%)
A (non conforme)	10	0	-	3	25
B (non conforme)	0	6,1	-	0	0
C (conforme)	9,4	7,6	2,2	0,2	37
D (conforme)	9,5	0,5	33	2,27	72
E (non conforme)	9,5	0,5	33	2,30	20

[0164] Tableau 1 : Comparaison des performances des catalyseurs A à E en hydrogénation sélective d'un mélange contenant de l'isoprène.

[0165] Le catalyseur monométallique B (non conforme) comprenant uniquement de l'indium est inactif pour la réaction. Les catalyseurs C et D, conformes à l'invention sont très sélectifs pour l'hydrogénation sélective de l'isoprène par rapport au catalyseur non conforme A. L'ajout d'indium permet de diminuer la quantité d'alcène formée à iso-conversion de l'isoprène. Par ailleurs, le catalyseur D présente une très bonne activité, et le catalyseur C une activité acceptable. Le catalyseur E, bien qu'aussi actif du fait de la même teneur en cuivre, n'est pas du tout sélectif. En effet, la trop haute surface spécifique de l'alumine conduit à des espèces de cuivre et d'indium isolés les uns des autres. Or, la sélectivité obtenue par les catalyseurs selon l'invention est liée à une forte interaction entre les atomes de cuivre et d'indium.

Revendications

- [Revendication 1] Catalyseur comprenant une phase active comprenant du cuivre et un élément de la colonne IIIA, et un support d'alumine, la teneur en cuivre étant comprise entre 0,5% et 25% en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, le ratio atomique entre le cuivre et l'élément de la colonne IIIA étant compris entre 1 et 50 mol/mol, caractérisé en ce que ledit support se présente sous la forme d'une bille ou d'un extrudé comprenant une surface spécifique comprise entre 10 m²/g et 250 m²/g.
- [Revendication 2] Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel l'élément de la colonne III A est choisi parmi l'indium ou le gallium.
- [Revendication 3] Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel lorsque l'élément IIIA est l'indium, la teneur en indium est comprise entre 0,02% et 25% en poids en élément indium par rapport au poids total du catalyseur.
- [Revendication 4] Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel lorsque l'élément IIIA est le gallium, la teneur en gallium est comprise entre 0,5% et 25% en poids en élément gallium par rapport au poids total du catalyseur.
- [Revendication 5] Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel lorsque l'élément IIIA est l'indium, le cuivre et l'indium sont présents sous la forme d'un alliage.
- [Revendication 6] Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit support est un extrudé comportant trois lobes ou quatre lobes.
- [Revendication 7] Catalyseur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface spécifique dudit support est comprise entre 160 m²/g et 210 m²/g.
- [Revendication 8] Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :
- a) on approvisionne un gel d'alumine ;
 - b) on met en forme le gel d'alumine de l'étape a) pour former un support d'alumine ;
 - c) on réalise la séquence suivante pour obtenir un précurseur de catalyseur :
 - c1) on met en contact le support d'alumine avec une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de cuivre ;

c2) on met en contact le support d'alumine avec au moins une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active à base d'élément de la colonne IIIA ;

les étapes c1) et c2) étant réalisées séparément, dans un ordre indifférent, ou simultanément ;

d) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c) à une température inférieure à 250°C pour obtenir un précurseur de catalyseur séché.

[Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, dans lequel on soumet le gel d'alumine mis en forme obtenu à l'issue de l'étape b) à un traitement thermique comprenant au moins une étape de traitement hydrothermal dans un autoclave en présence d'une solution acide, à une température comprise entre 100°C et 800°C, puis à au moins une étape de calcination, à une température comprise entre 400°C et 1500°C, réalisée après l'étape de traitement hydrothermal, pour obtenir ledit support d'alumine.

[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, dans lequel lorsque les étapes c1) et c2) sont réalisées séparément dans un ordre indifférent, on réalise entre les étapes c1) et c2), ou entre les étapes c2) et c1), une étape intermédiaire de séchage dans laquelle on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c1), ou de l'étape c2), à une température inférieure à 250°C.

[Revendication 11] Procédé selon la revendication 10, dans lequel on soumet le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape de séchage intermédiaire à un traitement thermique à une température comprise entre 250°C et 1000°C.

[Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, dans lequel les étapes c1) et c2) sont réalisées simultanément.

[Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans lequel le précurseur de la phase active de cuivre est choisi parmi l'acétate de cuivre, l'acétylacétonate de cuivre, le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de cuivre ou le fluorure de cuivre.

[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, dans lequel l'élément IIIA de la phase active est l'indium, et le précurseur de la phase active d'indium est choisi parmi l'acétate d'indium, l'acétylacétonate d'indium, le nitrate d'indium, le sulfate d'indium, le sulfure d'indium, le chlorure d'indium, le mercaptoacétate d'indium, le

bromure d'indium, l'iodure d'indium, le fluorure d'indium, l'oxyde d'indium, le phosphore d'indium, l'hydroxyde d'indium.

[Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, dans lequel l'élément IIIA de la phase active est le gallium, et le précurseur de la phase active de gallium est choisi parmi l'acétylacétonate de gallium, le nitrate de gallium, le sulfate de gallium, le sulfure de gallium, le chlorure de gallium, le bromure de gallium, l'iodure de gallium, l'oxyde de gallium, le nitrure de gallium, le phosphore de gallium, le perchlorate de gallium, des précurseurs organiques tels que le triéthyle de gallium et triméthyle de gallium.

[Revendication 16] Procédé d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule contenus dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C, lequel procédé est réalisé à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 h⁻¹ et 200 h⁻¹ lorsque le procédé est réalisé en phase liquide, ou à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 1000 et à une vitesse volumique horaire entre 100 h⁻¹ et 40000 h⁻¹ lorsque le procédé est réalisé en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, ou obtenu par un procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 8 à 15.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 921735
FR 2307372

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 689 517 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 8 octobre 1993 (1993-10-08) * revendications; exemples * -----	1-16	B01J 23/00 B01J 23/08 B01J 23/72 B01J 37/00 B01J 37/08
A	CN 116 060 084 A (YANGZHOU CHENHUA NEW MAT CO LTD) 5 mai 2023 (2023-05-05) * revendications; exemples * -----	1-16	
A	GYÅ RGY ONYESTYÅ K ET AL: "Indium, as an efficient co catalyst of Cu/AlOin the selective hydrogenation of biomass derived fatty acids to alcohols", CATALYSIS COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 26, 20 avril 2012 (2012-04-20), pages 19-24, XP028401285, ISSN: 1566-7367, DOI: 10.1016/J.CATCOM.2012.04.023 [extrait le 2012-04-27] * 2. Experimental * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 janvier 2024		Schoofs, Bart	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2307372 FA 921735

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-01-2024**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2689517	A1	08-10-1993	CA	2093273 A1		03-10-1993
			CN	1081664 A		09-02-1994
			DE	69311192 T2		08-01-1998
			EP	0564328 A1		06-10-1993
			ES	2105150 T3		16-10-1997
			FR	2689517 A1		08-10-1993
			IN	181363 B		30-05-1998
			JP	H0625020 A		01-02-1994
			KR	930021585 A		22-11-1993
			TW	272188 B		11-03-1996
			US	5364998 A		15-11-1994
CN 116060084	A	05-05-2023	AUCUN			