(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
07 octobre 2021 (07.10.2021)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2021/197845 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 45/40 (2006.01) *C07C 5/05* (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2021/056764

(22) Date de dépôt international :
17 mars 2021 (17.03.2021)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2003144 30 mars 2020 (30.03.2020) FR

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

(72) Inventeurs : **CABIAC, Amandine** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **GIREL, Etienne** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **CHAUMONNOT, Alexandra** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, 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))*

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING A PALLADIUM CATALYST COMPRISING A CARRIER PREPARED FROM AN ALUMINIUM MATERIAL AND A POLYOL

(54) **Titre :** PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR DE PALLADIUM COMPRENANT UN SUPPORT PREPARE A PARTIR D'UN MATERIAU ALUMINIQUE ET UN POLYOL

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for preparing a catalyst comprising palladium and a carrier based on a crystalline aluminium material, which comprises the following steps: a) bringing a solution comprising at least one polyol into contact, under stirring, with a crystalline aluminium solid at a temperature of between 50 and 300°C, and at a pressure corresponding at least to the autogenous pressure; b) filtering and washing the suspension obtained at the end of step a); c) drying the solid obtained at the end of step b) in order to obtain the carrier; d) bringing the carrier obtained at the end of step c) into contact with a precursor of the active phase of palladium so as to obtain a catalyst precursor; e) drying the catalyst precursor obtained at the end of step d) at a temperature of between 50 and 150°C so as to obtain the catalyst.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur comprenant du palladium et un support à base d'un matériau aluminique cristallin comprenant les étapes suivantes : a) on met en contact, sous agitation, une solution comprenant au moins un polyol avec un solide aluminique cristallin à une température comprise entre 50 et 300°C, et à une pression correspondant au moins à la pression autogène, b) on filtre et on lave la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) c) on sèche le solide obtenu à l'issue de l'étape b) pour obtenir le support; d) on met en contact le support obtenu à l'issue de l'étape c) avec un précurseur de la phase active de palladium pour obtenir un précurseur de catalyseur; e) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d) à une température comprise entre comprise entre 50 et 150°C pour obtenir le catalyseur.

WO 2021/197845 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR DE PALLADIUM COMPRENANT UN SUPPORT PREPARE A PARTIR D'UN MATERIAU ALUMINIQUE ET UN POLYOL

Domaine technique

La présente invention concerne un catalyseur métallique supporté à base de palladium destiné particulièrement à l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés, et plus particulièrement, l'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés.

Etat de la technique

Le procédé d'hydrogénation sélective permet de transformer les composés polyinsaturés des coupes pétrolières par conversion des composés les plus insaturés vers les alcènes correspondants en évitant la saturation totale et donc la formation des alcanes correspondants. Les catalyseurs d'hydrogénation sélective sont souvent à base de palladium, sous forme de petites particules métalliques déposées sur un support qui peut être un oxyde réfractaire. La teneur en palladium, leur interaction avec le support conditionnent leur dispersion et leur propriétés électroniques qui font partie des critères qui ont une importance sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

L'amélioration des performances catalytiques conduit à développer des nouvelles voies de préparation de catalyseurs métalliques. Il est ainsi reporté dans la littérature de nouvelles voies de préparation de catalyseurs qui utilisent l'ajout d'additif organique pour modifier les propriétés du catalyseur.

Par exemple, dans le domaines de hydrogénations sélectives, le brevet FR3061196 divulgue l'utilisation d'un catalyseur comprenant un support alumine et une phase active de nickel, le catalyseur étant préparé par un procédé comprenant une étape de mise en contact de la phase active et une étape de mise en contact avec un solution comprenant un composé organique contenant au moins une fonction alcool. L'ajout du composé organique est réalisée par imprégnation, à sec ou en excès du support, ladite imprégnation pouvant être réalisée avant, après ou en même temps que l'étape d'imprégnation du support avec le précurseur de la phase active de nickel.

Par ailleurs, certains polyols sont utilisés comme solvant de préparation de catalyseur de type PdO/Al_2O_3. Ainsi, L. Simplicio et al. (Applied Catalysis B: Environmental 63 (2006) 9–14) décrivent une méthode de préparation d'un catalyseur comprenant 3 % en poids de palladium par rapport au poids total du catalyseur, mesuré sous forme oxyde, sur un support d'alumine, dans lequel le précurseur de palladium, l'acétylacétonate, est dissous dans de l'éthylène glycol avant son imprégnation sur le support d'alumine. Cette méthode de

préparation, appelée « procédé polyol » est connue par l'Homme du métier pour permettre d'atteindre de grandes dispersions métalliques. Cependant, dans cette méthode, le polyol joue uniquement le rôle de solvant et de réducteur.

La Demanderesse a découvert de manière surprenante qu'il est possible d'obtenir une amélioration des propriétés catalytiques, notamment en terme d'activité et de sélectivité, d'un catalyseur d'hydrogénation sélective à base de palladium, via un procédé de préparation particulier dudit catalyseur réalisé dans des conditions particulières et en faisant intervenir une famille spécifique de polyols dans le procédé de préparation du catalyseur.

Objets de l'invention

La présente invention concerne un procédé de préparation particulier d'un catalyseur permettant l'obtention de performances au moins aussi bonnes, voire meilleures, en terme d'activité et de sélectivité, dans le cadre des réactions d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés. Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, il semble que cette sélectivité particulièrement élevée des catalyseurs obtenus selon le procédé de préparation de la présente invention est due à l'ajout de composés de type polyol au support du catalyseur lors de la phase de préparation du catalyseur, ce qui induit une répartition différente du palladium sur des sites particuliers du support, et contribuant à une amélioration des propriétés par rapport aux catalyseurs utilisés habituellement.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur comprenant une phase active de palladium et un support à base d'un matériau aluminique cristallin, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) on met en contact, sous agitation, une solution comprenant au moins un polyol avec un solide aluminique cristallin à une température comprise entre 50 et 300°C, et à une pression correspondant au moins à la pression autogène, la concentration en polyol dans ladite solution étant comprise entre 2 et 100 g/L, le ratio massique entre le polyol et le solide aluminique cristallin étant compris entre 0,1 et 2 poids/poids, pour obtenir une suspension ;
b) on filtre la suspension obtenue à l'issue de l'étape a), suivie d'au moins une étape de lavage du solide obtenu ;
c) on sèche le solide obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 25°C et 150°C pour obtenir le support ;
d) on met en contact le support obtenu à l'issue de l'étape c) avec un précurseur de la phase active de palladium pour obtenir un précurseur de catalyseur ;
e) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d) à une température comprise entre comprise entre 50 et 150°C pour obtenir le catalyseur.

De préférence, ledit polyol contient au moins 3 atomes de carbone.

De préférence, ledit polyol contient au moins trois groupements hydroxyles vicinaux hors groupements hydroxyles terminaux.

De préférence, le polyol est sélectionné parmi le xylitol, le sorbitol, le dulcitol.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, la teneur en polyol mise en contact à l'étape a) avec le support aluminique cristallin est comprise entre 0,05 et 15% poids par rapport au poids total du matériau aluminique cristallin.

De préférence, ledit matériau aluminique cristallin comprend une surface spécifique comprise entre 2 et 600 m^2/g.

De préférence, la teneur en palladium, exprimée sous forme oxyde, est comprise entre 0,01 et 15% en poids par rapport au poids total du catalyseur.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, le procédé comprend en outre une étape f) dans laquelle on calcine le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape e) à une température supérieure à 150°C et inférieure ou égale à 600°C.

De préférence, la concentration en polyol dans ladite solution est comprise 5 et 50 g/L.

De préférence, le ratio massique polyol/solide aluminique dans ladite suspension est compris entre 0,3 et 1.

De préférence, ladite pression autogène est comprise entre 0,2 et 10 MPa.

De préférence, l'étape d) de mise en contact est réalisée par échanges ioniques.

De préférence, le solide aluminique cristallin comprend une surface spécifique compris entre 5 et 300 m^2/g.

Un autre objet selon l'invention concerne un procédé d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule, tels que les dioléfines et/ou les acétyléniques et/ou les alcénylaromatiques, contenus dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C, lequel procédé étant réalisé à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire 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 d'un catalyseur obtenu selon le procédé de préparation selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

1. Définitions

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques peuvent être 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.

Dans la présente description, on entend, selon la convention IUPAC, par micropores les pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm, c'est à dire 0,002 µm; par mésopores les pores dont le diamètre est supérieur à 2 nm, c'est à dire 0,002 µm et inférieur à 50 nm, c'est à dire 0,05 µm et par macropores les pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm, c'est à dire 0,05 µm.

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™.

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

La teneur des métaux de la phase active, en particulier le palladium, est mesurée par fluorescence X.

2. Procédé de préparation du catalyseur

L'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant, de préférence constitué de, une phase active à base de palladium et un support comprenant un solide aluminique cristallin, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) on met en contact, sous agitation, une solution comprenant au moins un polyol avec un solide aluminique cristallin à une température comprise entre 50 et 300°C, et à une pression correspondant au moins à la pression autogène, avantageusement comprise entre 0,2 et 10 MPa, la concentration en polyol dans ladite solution étant comprise entre 2 et 100 g/L, le ratio massique entre le polyol et le solide aluminique cristallin étant compris entre 0,1 et 2 poids/poids, pour obtenir une suspension ;

b) on filtre la suspension obtenue à l'issue de l'étape a), suivie d'au moins une étape de lavage du solide obtenu ;

c) on sèche le solide obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 25°C et 150°C pour obtenir le support ;

d) on met en contact le support obtenu à l'issue de l'étape c) avec un précurseur de la phase active de palladium pour obtenir un précurseur de catalyseur ;

e) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d) à une température inférieure à 200°C pour obtenir le catalyseur ;

f) optionnellement, on calcine le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 200°C et 600°C.

Les étapes a) à f) du procédé de préparation selon l'invention sont décrites en détail ci-après.

Etape a) : Mise en contact

Le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprend une étape d'introduction du polyol sur un support aluminique cristallin.

Par matériau aluminique cristallin, on entend tout composé aluminique faisant partie de la famille des alumines de transition ainsi que l'alumine alpha (ou corindon) et leurs dérivés qui résultent de la déshydratation des matériaux aluminiques précurseurs de type trihydroxyde d'aluminium (gibbsite, bayérite, norstandite, doyléite) ou oxy(hydroxy)de d'aluminium (boehmite, diaspore), c'est-à-dire faisant partie de la liste non exhaustive suivante : alumines gamma, delta, thêta, êta, rho, chi, kappa. De manière préférée le matériau aluminique cristallin est choisi parmi l'alumine alpha, delta, téta, gamma. De manière très préférée on choisit l'alumine gamma.

Par solides dérivés des alumines de transition et de l'alumine alpha, on entend toute alumine de transition ou alumine alpha qui comporterait un ou plusieurs éléments additionnel(s), comme par exemple l'alumine beta qui est stabilisée par des ions alcalins.

Le matériau aluminique cristallin peut avantageusement subir un ensemble de traitements avant l'étape d'imprégnation, tel que des calcinations, ou des traitements à la vapeur permettant de faire varier les propriétés de texture du support.

Le matériau aluminique cristallin peut être avantageusement sous la forme de poudre ou d'extrudés. Si le matériau aluminique cristallin est mis en forme, il peut être sous la forme de billes, d'extrudés cylindriques, d'extrudés trilobiques, de pastilles ou de toute type de mise en forme connue de l'homme du métier adaptée à l'application envisagée. De manière encore plus avantageuse, ledit matériau aluminique cristallin se présente sous forme de billes. Le diamètre des billes est avantageusement compris entre 1 mm et 10 mm, de préférence entre 2 et 8 mm.

La surface spécifique du matériau aluminique cristallin est avantageusement comprise entre 2 et 600 m^2/g, de manière préférée entre 2 et 400 m^2/g, et de manière très préférée entre 2 et 300 m^2/g, et de manière encore plus préférée entre 5 et 300 m^2/g.

Le volume poreux du matériau aluminique cristallin est avantageusement compris entre 0,1 et 1,5 ml/g, de manière préférée entre 0,2 et 1,4 ml/g, et de manière très préférée entre 0,3 et 1,3 ml/g.

L'étape a) de mise en contact est réalisée sous agitation, et en conditions hydrothermales, c'est-à-dire que la mise en contact est réalisée dans un autoclave sous agitation, l'ensemble du milieu réactionnel étant alors porté à une température comprise entre 50 et 300°C, de préférence entre 100 et 250°C, et de façon encore plus préférée entre 140 et 210°C, la pression correspondant au minimum à la pression autogène sous agitation associée à la température choisie, ladite pression autogène étant avantageusement comprise entre 0,2 et 10 MPa, de préférence entre 0,2 et 6 MPa. La mise en contact d'un mélange comprenant au moins un polyol avec un solide aluminique cristallin résulte en l'obtention d'une suspension. Cette étape de mise en contact se démarque des techniques d'imprégnations classiques, telles que l'imprégnation à sec ou en excès, permettant d'obtenir un support final avec des propriétés texturales particulières conférant au catalyseur une meilleure activité et une meilleure sélectivité en hydrogénation sélective par rapport à des catalyseurs préparés classiquement, c'est-à-dire en incorporant un additif organique par la technique d'imprégnation.

La mise en contact peut être réalisée sous atmosphère oxydante (air), neutre (gaz inerte : diazote, argon, ...) ou réductrice, c'est-à-dire composée partiellement ou totalement de dihydrogène.

Ledit polyol contient de préférence au moins 3 atomes de carbone et de façon encore plus préférée au moins 5 atomes de carbone. De préférence, ledit polyol présente également au moins trois groupements hydroxyles vicinaux (hors groupements hydroxyles terminaux) et de façon encore plus préférée présente des groupements hydroxyles vicinaux en configuration thréo.

De préférence, le polyol est choisi parmi le xylitol, le sorbitol, le dulcitol.

La solution contenant le polyol est avantageusement aqueuse. Elle peut être neutre, acide ou basique et de préférence neutre. Le pH de la solution peut être assuré par l'ajout de composés permettant de réguler le pH, de manière à conduire à une solution acide, basique ou neutre. Ces composés peuvent appartenir à la liste non exhaustive suivante : acide nitrique, acide chlorhydrique, acide sulfurique, acides carboxyliques, ammoniaque, hydroxyde de tétraéthylammonium, urée.

L'efficacité du dépôt du polyol sur le matériau aluminique cristallin est assurée par un contrôle précis de la quantité de polyol introduit, cette dernière étant essentiellement caractérisée par la concentration massique en polyol dans le mélange (exprimée en g/L) et par le rapport massique polyol/solide aluminique cristallin. Ainsi, la concentration massique en polyol dans le mélange est comprise entre 2 et 100 g/L, de préférence entre 5 et 50 g/L et de façon plus préférée entre 10 et 35 g/L. De même, le rapport massique polyol/solide aluminique dans ladite suspension est compris entre 0,1 et 2, de préférence entre 0,3 et 1 et de façon plus préférée entre 0,3 et 0,6.

La teneur en polyol mis en contact avec le matériau aluminique cristallin est avantageusement comprise entre 0,05 et 15% poids par rapport au poids total dudit matériau, de préférence entre 0,1 et 9% poids et de façon encore plus préférée entre 0,15 et 7% poids.

Etape b) Filtration / Lavage

Le procédé de préparation du catalyseur comprend une étape b) de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a), suivie d'au moins une étape de lavage du solide obtenu. Ladite étape de filtration est réalisée selon les méthodes connues de l'Homme du métier. Ladite étape de filtration est avantageusement suivie d'au moins une étape de lavage à l'eau et de préférence d'une à trois étapes de lavage, avec une quantité d'eau au minimum égale à la quantité de précipité filtré.

Etape c) Séchage

A l'issue de l'étape b), le solide récupéré est séché à une température comprise entre 25 et 150°C, de préférence entre 60°C et 140°C, pendant une durée comprise de préférence entre 0,5 à 24 heures, de façon préférée pendant une durée de 0,5 à 12 heures et de façon encore plus préférée pendant une durée de 0,5 à 11 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

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.

Etape d) : Mise en contact du support avec le palladium

L'introduction du précurseur de la phase active à base de palladium peut être réalisée par toutes les techniques connues de l'Homme du métier telles que un(e) ou plusieurs

imprégnation(s) à sec, imprégnation(s) en excès, échange(s) ionique(s), dépôt(s) en phase vapeur de précurseur. De préférence, l'étape d) de mise en contact est réalisée par échange ionique, laquelle consiste en la mise en suspension, sous agitation, du support obtenu à l'issue de l'étape c) dans une solution comprenant le précurseur de la phase active de palladium, suivie d'une séparation du mélange réactionnel par centrifugation et d'un rinçage à l'eau.

Le dépôt du palladium fait avantageusement intervenir un précurseur dudit métal. Par exemple, il peut s'agir de l'oxyde, du carbure, du sulfure, du chlorure, du fluorure, de l'iodure, du bromure, du nitrate, du sulfate, du carbonate, de l'oxalate, de l'acétate, du phosphate, du perchlorate ou de l'hydroxyde dudit métal. Ledit précurseur peut également être un dérivé organo-métallique. De préférence, les précurseurs sont choisis parmi les carbonates, les complexes organo-métalliques, les sels de métaux comme par exemple les chlorures métalliques et les nitrates métalliques.

De préférence, la teneur en palladium (mesurée sous forme oxyde) est avantageusement comprise entre 0,01 et 15% poids et de manière préférée entre 0,015 et 10% poids par rapport au poids total dudit catalyseur.

Le catalyseur préparé selon l'invention peut comprendre avantageusement au moins un ou plusieurs métaux appartenant aux colonnes 4 à 14 du tableau périodique selon la classification de l'IUPAC ou à la famille des métaux de transition interne, à savoir lanthanides et actinides. Le au moins un métal est avantageusement choisi parmi la liste non exhaustive suivante : Cu, Ag, Au, Zn, Ge, Ga, In, Sn et Pb pris seuls ou en mélange. De manière préférée, le au moins un métal est choisi dans le groupe constitué par Cu, Ag, Au et leurs mélanges.

De préférence, la teneur totale en métal appartenant aux colonnes 4 à 14 du tableau périodique selon la classification de l'IUPAC ou à la famille des métaux de transition interne est avantageusement comprise entre 0,05% et 10% poids et de manière préférée entre 0,05 et 8% poids (mesurée sous forme oxyde) par rapport à la masse totale dudit catalyseur. Lorsque ledit métal est choisi parmi Re, Ru, Rh, Ir, Pt, Ag et Au et leurs mélanges, la teneur en métal, ou en chaque métal s'il y en a plusieurs, est avantageusement comprise entre 0,01% et 15% poids (mesurée sous forme oxyde) et de manière préférée entre 0,01 et 10% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

Le catalyseur préparé selon l'invention peut comprendre avantageusement au moins un ou plusieurs métaux appartenant aux colonnes 1 et 2 du tableau périodique selon la classification de l'IUPAC. Le au moins un métal est avantageusement choisi parmi la liste

non exhaustive suivante : Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba pris seuls ou en mélange. De manière préférée, le au moins un métal est choisi dans le groupe constitué par Na, K, Ca, Ba Mg, et leurs mélanges.

De préférence, la teneur totale en métal appartenant aux colonnes 1 et 2 du tableau périodique selon la classification de l'IUPAC parmi la liste non exhaustive suivante : Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba pris seuls ou en est avantageusement comprise entre 0,01% et 10% poids en élément métal, et de manière préférée entre 0,02 et 8% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

Etape e) Séchage

L'étape e) de séchage est réalisée avantageusement à une température inférieure à 200°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, pendant une durée typiquement comprise entre 0,5 à 12 heures, et de façon encore plus préférée pendant une durée de 0,5 à 5 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

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.

Etape f) Calcination (optionnelle)

L'étape f) de calcination peut être réalisée à une température comprise entre 200°C et 600°C, de préférence entre 350°C et 550°C, pendant une durée typiquement comprise entre 0,5 à 24 heures, de façon préférée pendant une durée de 0,5 à 12 heures, et de façon encore plus préférée pendant une durée de 0,5 à 10 heures, de préférence sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

Lorsque l'étape f) est réalisée, et selon les conditions opératoires utilisées, il se peut qu'au moins une partie ou la totalité de polyol ne se trouve plus dans le catalyseur final. Cependant, le polyol a laissé une empreinte sur le support du catalyseur, conférant l'amélioration des propriétés catalytiques du catalyseur obtenu selon le procédé de préparation selon l'invention.

Traitement réducteur

Préalablement à l'utilisation du catalyseur dans le réacteur catalytique et la mise en œuvre d'un procédé d'hydrogénation, on effectue avantageusement au moins une étape de traitement réducteur en présence d'un gaz réducteur après les étapes e) ou f) de manière à obtenir un catalyseur comprenant du palladium au moins partiellement sous forme métallique.

Ce traitement permet d'activer ledit catalyseur et de former des particules métalliques, en particulier du palladium à l'état zéro valent. Ledit traitement réducteur peut être réalisé *in-situ* ou *ex-situ* c'est-à-dire après ou avant le chargement du catalyseur dans le réacteur d'hydrogénation.

Lorsque, l'étape de réduction est réalisée en phase gazeuse, le gaz réducteur est de préférence l'hydrogène. L'hydrogène peut être utilisé pur ou en mélange (par exemple un mélange hydrogène / azote, ou hydrogène / argon, ou hydrogène / méthane). Dans le cas où l'hydrogène est utilisé en mélange, toutes les proportions sont envisageables. Ledit traitement réducteur est réalisé à une température comprise entre 50 et 500°C, de préférence entre 100 et 450°C. La durée du traitement réducteur est généralement comprise entre 2 et 40 heures, de préférence entre 3 et 30 heures. La montée en température jusqu'à la température de réduction désirée est généralement lente, par exemple fixée entre 0,1 et 10°C/min, de préférence entre 0,3 et 7°C/min. Le débit d'hydrogène, exprimé en L/heure/gramme de catalyseur est compris entre 0,01 et 100 L/heure/gramme de catalyseur, de préférence entre 0,05 et 10 L/heure/gramme de catalyseur, de façon encore plus préférée entre 0,1 et 5 L/heure/gramme de catalyseur.

L'étape de réduction peut également être réalisée en phase liquide en présence d'un agent réducteur, tels que les hydrures de sels de métaux, les borohydrures alcalins, et en particulier le tétrahydruroborate de sodium, l'hydrazine, l'acide formique, ou encore le formaldéhyde. Le rapport molaire entre l'agent réducteur et le métal à réduire est compris entre 1 et 500, de manière préférée entre 1 et 250 et de manière très préférée entre 1 et 150. La température de réduction est comprise entre 20 et 100°C et de manière préférée entre 20 et 90°C. La durée de l'étape de réduction est comprise entre 0,1 et 10 h et de manière préférée entre 0,2 et 8 heures.

Procédé d'hydrogénation sélective

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 dioléfines 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 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 d'un catalyseur obtenu par le procédé de préparation tel que décrit ci-avant dans la description.

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

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

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

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

La coupe C2 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition suivante : entre 40 et 95 % poids d'éthylène, environ 20 % poids d'hydrogène, de l'ordre de 0,1 à 5 % poids d'acétylène, le reste étant essentiellement de l'éthane et du méthane. Dans certaines coupes C2 de vapocraquage, entre 0,1 et 1 % poids de composés en C3 peut aussi être présent.

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

Une coupe C2 - C3 peut aussi être avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention. Elle présente par exemple la composition suivante : de l'ordre de 0,1 à 5 % poids d'acétylène, de l'ordre de 0,1 à 3 % poids de propadiène et de méthylacétylène, de l'ordre de 30 % poids d'éthylène, de l'ordre de 5 % poids de propylène, de l'ordre de 15 % en poids d'hydrogène, le reste étant essentiellement du méthane, de l'éthane et du propane. Cette charge peut aussi contenir entre 0,1 et 2 % poids de composés en C4.

La coupe C4 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition massique moyenne suivante : 1 % poids de butane, 46,5 % poids de butène, 51 % poids de butadiène, 1,3 % poids de vinylacétylène et 0,2 % poids de butyne. Dans certaines coupes C4, entre 0,1 et 2 % poids de composés en C3 et de composés en C5 peut aussi être présent.

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

L'essence de vapocraquage ou essence de pyrolyse, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, correspond à une coupe hydrocarbonée dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 0 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 naphtènes), 40 à 80 % poids de composés aromatiques, 5 à 20 % poids de mono-oléfines, 5 à 40 % poids de dioléfines, 1 à 20 % poids de composés alcénylaromatiques, l'ensemble des composés formant 100 %. Elle contient également de 0 à 1000 ppm poids de soufre, de préférence de 0 à 500 ppm poids de soufre.

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

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

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

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

D'une manière générale, l'hydrogénation sélective d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C s'effectue à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. (définie comme le rapport du débit volumique de charge sur le volume du catalyseur) comprise entre 0,1 et 200 h^{-1} pour un procédé réalisé en phase liquide, ou à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 1000 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 100 et 40000 h^{-1} pour un procédé réalisé en phase gazeuse.

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 et 8,0 MPa, de préférence entre 1,0 et 7,0 MPa et de manière encore plus préférée entre 1,5 et 4,0 MPa.

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

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

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

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

Exemples

Exemple 1 (non-conforme) : Préparation du support S1 et du catalyseur C1

Le support S1 γ-alumina est préparé par calcination à 600ºC sous air de poudre de boehmite commerciale PURAL SB3®.

15 grammes de support S1 γ-alumina de surface spécifique 220 m^2/g et de volume poreux 0,54 mL/g sont mis en suspension dans 300 mL de solution aqueuse de Pd tétra-amine $(NO_3)_2Pd(NH_3)_4$ de concentration 0,05 g/L. Le pH est maintenu au-dessus de 11,4. La suspension est agitée 3 heures puis le mélange est séparé par centrifugation et rincé avec de l'eau.

Le précurseur de catalyseur C1 est séché 12 heures dans une étuve ventilée à 110°C.

Le catalyseur C1 contient 0,035 % en poids de Pd (mesuré sous forme oxyde) par rapport au poids total du catalyseur.

Exemple 2 (conforme) : Préparation du support S2 et du catalyseur C2

15 grammes de support S1 γ-alumina de surface spécifique 220 m^2/g et de volume poreux 0,54 mL/g sont mis en suspension dans 75 mL d'une solution aqueuse contenant du sorbitol à une concentration de 20 g/L dans un réacteur fermé de volume 150 mL muni d'une agitation mécanique. L'ensemble est maintenu à 200°C pendant une heure sous agitation de 500 tr/min et une pression de 1,4 MPa. Le milieu réactionnel est refroidi et le solide est séparé de la suspension par centrifugation. Le solide S2 γ-alumina obtenu est séché 12 heures à 120°C dans un étuve.

15 grammes de support S2 γ-alumina de surface spécifique 255 m^2/g et de volume poreux 0,48 mL/g sont mis en suspension dans 300 mL de solution aqueuse de Pd tétra-amine $(NO_3)_2Pd(NH_3)_4$ de concentration 0,05 g/L. Le pH est maintenu au-dessus de 11,4. La suspension est agitée 3 heures puis le mélange est séparé par centrifugation et rincé avec de l'eau.

Le précurseur de catalyseur C2 est séché 12 heures dans une étuve ventilée à 110°C.

Le catalyseur C2 contient 0,035 % en poids de Pd (mesuré sous forme oxyde) par rapport au poids total du catalyseur et 3,3% en poids de sorbitol par rapport au poids total de catalyseur.

Exemple 3 : Préparation du catalyseur C1' (non conforme)

Le procédé de préparation du catalyseur C1' est identique au procédé décrit dans l'exemple 1 mais comprend une étape supplémentaire de calcination sous air à 450°C pendant deux heures après l'étape de séchage.

Le catalyseur C1' contient 0,035 % en poids de Pd (mesuré sous forme oxyde) par rapport au poids total du catalyseur.

Exemple 4 : Préparation du catalyseur C2' (conforme)

Le procédé de préparation du catalyseur C2' est identique au procédé décrit dans l'exemple 2 mais comprend une étape supplémentaire de calcination sous air à 450°C pendant deux heures après l'étape de séchage.

Le catalyseur C2' contient 0,035 % en poids de Pd (mesuré sous forme oxyde) par rapport au poids total du catalyseur.

Exemple 5 : Utilisation des catalyseurs C1, C2, C1' et C2' pour l'hydrogénation sélective du butadiène

Cet exemple concerne la conversion du butadiène pour la production sélective de butène. Le test catalytique est conduit dans un réacteur fermé de 100 mL à 20°C sous une pression de 1 MPa. 2 grammes de catalyseur C1, C2, C1' et C2' de granulométrie 63-100 µm sont réduits à 150°C dans un réacteur traversé sous flux d'hydrogène de 1 NL/h/g catalyseur pendant 5 heures. Ensuite, le catalyseur est mis en suspension dans une charge comprenant 10% en poids de butadiène et 90% en poids de heptane par rapport au poids total de la charge. L'agitation est maintenue à 1400 tr/min. La pression en hydrogène est maintenue à 1 MPa. L'activité et la sélectivité sont mesurées par la consommation d'hydrogène et par l'analyse périodique via des prélèvements du milieu réactionnel analysés par chromatographie en phase gazeuse.

L'activité est définie selon la formule suivante :

$$a\ (mol_{BD}/g_{Pd}/h) = \frac{\Delta H_2}{\Delta t\, m_{cat} \cdot \%_{Pd}} \cdot 0{,}001$$

avec

BD : butadiène ;

m_{cat} : masse de catalyseur en gramme ;

% Pd : teneur massique en Pd ;

Δt = variation de temps en heure ;

ΔH_2 = consommation molaire H_2 pendant la durée Δt.

La sélectivité est définie selon la formule suivante :

$$S_{BE} = \frac{nBE}{nBE + nBA}$$

avec

BE : butène ;

BA : butane

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1 ci-après.

Tableau 1

Catalyseur	Calcination	Réduction	a (mol_{BD}/g Pd/h)	S_{BE} à 80% conversion de BD
C1 (non conforme)	-	150°C, 4 h	5,1	95
C2 (conforme)	-	150°C, 4 h	50,3	98
C1' (non conforme)	450ºC, 2 h	150°C, 4 h	0,006	93
C2' (conforme)	450ºC, 2 h	150°C, 4 h	0,111	97

Le catalyseur C2 conforme à l'invention est actif et sélectif pour la conversion du butadiène en butène. Les performances catalytiques sont supérieures à celles d'un catalyseur C1 préparé sur un support ne contenant pas de sorbitol.

Par ailleurs, on remarque que l'ajout d'une étape de calcination sous air à 450°C pendant deux heures avant la réduction baisse les activités des catalyseurs C1' et C2'. Cependant, le catalyseur C2' conforme à l'invention reste plus actif et plus sélectif que le catalyseur C1' non conforme soumis aux mêmes conditions opératoires.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur comprenant une phase active de palladium et un support à base d'un matériau aluminique cristallin, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

   a) on met en contact, sous agitation, une solution comprenant au moins un polyol avec un solide aluminique cristallin à une température comprise entre 50 et 300°C, et à une pression correspondant au moins à la pression autogène, la concentration en polyol dans ladite solution étant comprise entre 2 et 100 g/L, le ratio massique entre le polyol et le solide aluminique cristallin étant compris entre 0,1 et 2 poids/poids, pour obtenir une suspension ;

   b) on filtre la suspension obtenue à l'issue de l'étape a), suivie d'au moins une étape de lavage du solide obtenu ;

   c) on sèche le solide obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 25°C et 150°C pour obtenir le support ;

   d) on met en contact le support obtenu à l'issue de l'étape c) avec un précurseur de la phase active de palladium pour obtenir un précurseur de catalyseur ;

   e) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d) à une température inférieure à 200°C pour obtenir le catalyseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit polyol contient au moins 3 atomes de carbone.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit polyol contient au moins trois groupements hydroxyles vicinaux hors groupements hydroxyles terminaux.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polyol est sélectionné parmi le xylitol, le sorbitol, le dulcitol.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la teneur en polyol mise en contact à l'étape a) avec le support aluminique cristallin est comprise entre 0,05 et 15% poids par rapport au poids total du matériau aluminique cristallin.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit matériau aluminique cristallin comprend une surface spécifique comprise entre 2 et 600 m^2/g.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la teneur en palladium, exprimée sous forme oxyde, est comprise entre 0,01 et 15% en poids par rapport au poids total du catalyseur.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant en outre une étape f) dans laquelle on calcine le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 200°C et 600°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la concentration en polyol dans ladite solution est comprise 5 et 50 g/L.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le ratio massique polyol/solide aluminique dans ladite suspension est compris entre 0,3 et 1.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel ladite pression autogène est comprise entre 0,2 et 10 MPa.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'étape d) de mise en contact est réalisée par échanges ioniques.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le solide aluminique cristallin comprend une surface spécifique compris entre 5 et 300 m^2/g.

14. Procédé d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule, tels que les dioléfines et/ou les acétyléniques et/ou les alcénylaromatiques, contenus dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C, lequel procédé étant réalisé à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire 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 d'un catalyseur obtenu selon le procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2021/056764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 45/40(2006.01)i; ***B01J 21/04***(2006.01)i; ***B01J 23/44***(2006.01)i; ***C07C 5/05***(2006.01)i; ***B01J 31/02***(2006.01)i; ***B01J 37/02***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G; B01J; 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	XIAOTONG LI ET AL. "Effect of Metal Dispersion on the Hydrogenation of 2-Amyl Anthraquinone over Pd/Al 2 O 3 Catalyst" *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY,* São Paulo; BR, 01 January 2016 (2016-01-01), DOI: 10.5935/0103-5053.20160001 ISSN: 0103-5053, XP055751871 page 1061 - page 1062	1-14
X	WEI-LI QU ET AL. "Investigation on performance of Pd/Al 2 O 3 -C catalyst synthesized by microwave assisted polyol process for electrooxidation of formic acid" *RSC ADVANCES,* GB, Vol. 2, No. 1, 01 January 2012 (2012-01-01), pages 344-350 DOI: 10.1039/C1RA00504A ISSN: 2046-2069, XP055751874 page 344 - page 345	1-14
A	EP 3332869 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 13 June 2018 (2018-06-13) claims	1-14

☑ 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	Date of mailing of the international search report
03 June 2021	**16 June 2021**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Van der Poel, Wim** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2021/056764

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SIMPLICIO L M T ET AL. "Methane combustion over PdO-alumina catalysts: The effect of palladium precursors" *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,* Vol. 63, No. 1-2, 22 March 2006 (2006-03-22), pages 9-14, [retrieved on 2006-03-22] DOI: 10.1016/J.APCATB.2005.08.009 ISSN: 0926-3373, XP028000925 cited in the application *2.1.2 Polyol method*; abstract	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2021/056764

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 3332869 A1	13 June 2018	CN 108114714 A	05 June 2018
		EP 3332869 A1	13 June 2018
		FR 3059252 A1	01 June 2018
		JP 2018086647 A	07 June 2018
		US 2018147564 A1	31 May 2018

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2021/056764

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C10G45/40 B01J21/04 B01J23/44 C07C5/05 B01J31/02
B01J37/02
ADD.
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C10G B01J 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	XIAOTONG LI ET AL: "Effect of Metal Dispersion on the Hydrogenation of 2-Amyl Anthraquinone over Pd/Al 2 O 3 Catalyst", JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY, 1 janvier 2016 (2016-01-01), XP055751871, São Paulo; BR ISSN: 0103-5053, DOI: 10.5935/0103-5053.20160001 page 1061 - page 1062 ----- -/--	1-14

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

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

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 juin 2021	16/06/2021

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	Van der Poel, Wim

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WEI-LI QU ET AL: "Investigation on performance of Pd/Al 2 O 3 -C catalyst synthesized by microwave assisted polyol process for electrooxidation of formic acid", RSC ADVANCES, vol. 2, no. 1, 1 janvier 2012 (2012-01-01) , pages 344-350, XP055751874, GB ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/C1RA00504A page 344 - page 345	1-14
A	EP 3 332 869 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 13 juin 2018 (2018-06-13) revendications	1-14
A	SIMPLICIO L M T ET AL: "Methane combustion over PdO-alumina catalysts: The effect of palladium precursors", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 63, no. 1-2, 22 mars 2006 (2006-03-22), pages 9-14, XP028000925, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/J.APCATB.2005.08.009 [extrait le 2006-03-22] cité dans la demande *2.1.2 Polyol method*; abrégé	1

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2021/056764

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3332869 A1	13-06-2018	CN 108114714 A	05-06-2018
		EP 3332869 A1	13-06-2018
		FR 3059252 A1	01-06-2018
		JP 2018086647 A	07-06-2018
		US 2018147564 A1	31-05-2018