

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2022/002675 A1**

(43) Date de la publication internationale  
06 janvier 2022 (06.01.2022)

(51) Classification internationale des brevets :

*B01J 23/755* (2006.01)      *B01J 37/16* (2006.01)  
*B01J 37/02* (2006.01)      *C10G 45/36* (2006.01)  
*B01J 35/00* (2006.01)

(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).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2021/066881

(22) Date de dépôt international :

21 juin 2021 (21.06.2021)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

Publiée:

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

(30) Données relatives à la priorité :

FR2007082      03 juillet 2020 (03.07.2020)      FR

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

(72) Inventeurs : **BOUALLEG, Malika** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **JOTHIE, Laetitia** ; 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.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A SELECTIVE HYDROGENATION CATALYST OBTAINED FROM MOLTEN SALTS AND A NICKEL-COPPER ALLOY

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROGENATION SELECTIVE OBTENU A PARTIR DE SELS FONDUS ET UN ALLIAGE NICKEL CUIVRE

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a selective hydrogenation catalyst, the method including the following steps: - bringing the carrier into contact with an organic additive containing oxygen and/or nitrogen; - bringing the carrier into contact with a nickel metal salt, at a temperature below the melting point of said nickel metal salt, to form a solid mixture; - heating while stirring the solid mixture at a temperature between the melting point of said metal salt and 200°C; - bringing the carrier into contact with a solution containing at least one copper precursor and a nickel precursor at a desired copper concentration to obtain on the final catalyst a content of between 0.5 and 15 wt. % of copper element relative to the total weight of the final catalyst.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant les étapes suivantes : - mise en contact du support avec un additif organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote; - mise en contact du support avec un sel métallique de nickel, à une température inférieure à la température de fusion dudit sel métallique de nickel, pour former un mélange solide; - chauffage sous agitation du mélange solide à une température comprise entre la température de fusion dudit sel métallique et 200°C; - mise en contact du support avec une solution contenant au moins un précurseur de cuivre et un précurseur de nickel à une concentration en cuivre voulue pour obtenir sur le catalyseur final une teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur final.



WO 2022/002675 A1

## PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROGENATION SELECTIVE OBTENU A PARTIR DE SELS FONDUS ET UN ALLIAGE NICKEL CUIVRE

### Domaine technique

- 5 La présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur métallique supporté à base de nickel destiné particulièrement à l'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés.

### Etat de la technique

- 10 De nombreux procédés de synthèse sont connus de l'art antérieur pour améliorer la réductibilité de la phase métallique ou encore pour contrôler les tailles de particules. Parmi ces méthodes, l'utilisation de sels fondus en tant que précurseurs de la phase active d'un catalyseur ou d'une masse de captation est connue de la littérature.
- Par exemple, le document US 5,036,032 divulgue une méthode de préparation de catalyseur supporté à base de cobalt par la mise en contact (de l'ordre de quelques dizaines de
- 15 secondes) d'un support dans un bain de sel fondu de nitrate de cobalt, suivi d'une étape de séchage et de réduction sans calcination intermédiaire. Cette méthode permet la localisation préférentielle de la phase cobalt en périphérie du support. Néanmoins, la méthode ne permet pas un contrôle précis de la quantité de phase active (ici le cobalt) déposée en raison du
- 20 temps de contact très court et d'autre part le type de catalyseur obtenu n'est pas adapté à une mise en œuvre dans un réacteur opérant en phase liquide avec un catalyseur en suspension (appelé "slurry reactor" ou "slurry" selon la terminologie anglo-saxonne) en raison de la perte de métal par attrition trop importante. D'autre part, l'absence d'étape de calcination est risquée puisque la réaction entre l'élément réducteur et les nitrates dans le
- 25 solide est très exothermique. Enfin, cette méthode nécessite de manipuler de grandes quantités de nitrate de cobalt (toxique) sous forme liquide et en température, avec des ratios d'environ 4 grammes de précurseurs de phase active pour 1 gramme de support. Les catalyseurs obtenus par cette voie de préparation sont utilisés pour la synthèse d'hydrocarbures Fischer-Tropsch.
- 30 Il est connu de Chem. Mater., 1999, 11, p.1999-2007 de préparer des phosphates mixtes par une voie de type sels fondus. Le mélange réactionnel contient un sel de précurseur métallique (notamment  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ), une source de phosphore ( $\text{NH}_4\text{HPO}_4$ ), et un nitrate de métal alcalin (Na ou K). Ces préparations sont réalisées à des températures élevées de l'ordre de 400 à 450°C. Des solides de type phosphates mixtes sont obtenus, par
- 35 exemple  $\text{Na}_3\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ou  $\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$ . Ces solides peuvent trouver des applications en échange d'ions, conduction ionique à haute température ou en catalyse.

Le document GB 191308864 divulgue un procédé de synthèse de catalyseur massique à base de nickel ou de cobalt pour la production d'hydrogène par reformage à la vapeur (« *steam-reforming* » selon la terminologie anglo-saxonne). Ces catalyseurs peuvent être obtenus par liquéfaction de sels métalliques à température modérées puis coulés dans un moule avant traitement thermique de calcination.

La publication de J.-Y. Tilquin intitulée « *Intercalation of CoCl<sub>2</sub> into graphite: Mixing method vs molten salt method* » publiée dans Carbon, 35(2), p. 299-306, 1997, propose l'utilisation sous forme de sel fondu d'un mélange CoCl<sub>2</sub>-NaCl à haute température (450-580°C) pour l'intercalation entre des feuillets de graphite. Ces composés d'intercalation de graphite trouvent des applications en catalyse pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustibles à électrolyte polymère.

Le document EP 2921227 divulgue un catalyseur Fischer-Tropsch à base d'un métal du groupe VIII B déposé sur un support d'oxydes comprenant de l'alumine, de la silice, une spinelle et du phosphore ainsi que son procédé de fabrication. Ce procédé comprend la préparation du support oxyde ainsi que l'imprégnation de ce support avec une solution aqueuse d'un précurseur de métal suivi d'un séchage et d'une calcination. Dans le cas de teneurs en métaux élevées, l'imprégnation/séchage/calcination de la phase active en plusieurs étapes est préférée.

## Objets de l'invention

La présente invention concerne ainsi un nouveau procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant des performances au moins aussi bonnes, voir meilleures que les catalyseurs selon l'art antérieur, tout en utilisant une quantité de phase active à base de nickel au moins égale, voire inférieure à celle utilisée typiquement dans l'état de la technique.

La présente invention concerne donc selon un premier aspect un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant une phase active de nickel, un alliage nickel-cuivre, et un support d'alumine, ledit catalyseur comprenant une teneur en élément nickel comprise dans la phase active supérieure ou égale à 1 % en poids et inférieure à 20 % poids par rapport au poids total du catalyseur, et une teneur en élément cuivre comprise entre 0,5 à 15 % en poids par rapport au poids total du catalyseur, la taille des particules de nickel de la phase active du catalyseur, mesurée sous forme oxyde, étant inférieure à 18 nm, lequel procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :
- a1) on met en contact le support d'alumine ou le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) avec au moins un additif organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel étant supérieur à 0,05 mol/mol ;
- 5 a2) on met en contact le support d'alumine avec au moins un sel métallique de nickel, à une température inférieure à la température de fusion dudit sel métallique de nickel, pour former un mélange solide, le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine étant compris entre 0,1 et 2,3,
- 10 les étapes a1) et a2) étant réalisées soit successivement dans cet ordre, soit simultanément ;
- a3) on chauffe sous agitation le mélange solide obtenu à l'issue des étapes a1) et a2) à une température comprise entre la température de fusion dudit sel métallique et 200°C, pour obtenir un précurseur de catalyseur ;
- 15 a4) optionnellement, on sèche le précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape a3) à une température inférieure à 250°C pour obtenir un précurseur de catalyseur séché ;
- b) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :
- b1) on imprègne soit le support poreux, soit le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape a), avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cuivre et un
- 20 précurseur de nickel à une concentration en cuivre prédéterminée pour obtenir sur le catalyseur final une teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur final ;
- b2) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b1) à une température inférieure à 250°C ;
- 25 ladite étape b) étant réalisée, soit avant l'étape a), soit après l'étape a), étant entendu que lorsqu'on réalise l'étape b) avant l'étape a), alors la sous-étape a4) est obligatoire.

Le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention conduit à un catalyseur présentant une taille de particule du nickel inférieure à 18 nm, conférant une activité intrinsèque de la

30 phase active de nickel importante. Egalement, le procédé de préparation du catalyseur mis en œuvre dans le cadre de la présente invention permet, d'introduire le précurseur de la phase active de nickel sans ajout de solvant et donc permet, en un nombre d'étapes très limité et surtout inférieur au procédé de préparation classique (i.e. par imprégnation classique du précurseur de la phase active sur le support), l'obtention d'un catalyseur dont

35 les performances catalytiques sont au moins aussi bonnes voir supérieures aux catalyseurs

classiques. De plus, la présence sur le catalyseur d'un alliage NiCu permet audit catalyseur d'être réduit *in situ* dans le réacteur avant hydrogénation et ce à des températures très basses par rapport à la température de réduction classique qui se déroule ainsi ex situ et qui nécessite dès lors une étape en plus de passivation.

- 5 Dans un mode de réalisation selon l'invention, ledit procédé comprend une étape c) dans laquelle on réduit le précurseur de catalyseur issu de l'enchaînement des étapes a) + b), ou b) + a), par mise en contact dudit précurseur de catalyseur avec un gaz réducteur à une température supérieure ou égale à 150°C et inférieure à 250°C.

Avantageusement, le précurseur de cuivre est choisi parmi l'acétate de cuivre, 10 l'acétylacétonate de cuivre, le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de cuivre et le fluorure de cuivre.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, ledit procédé comprend en outre une étape c5) dans laquelle on calcine le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c4) à une température comprise entre 250°C et 600°C.

- 15 Avantageusement, la température de fusion dudit sel métallique est comprise entre 20°C et 150°C.

Avantageusement, le rapport molaire entre ledit additif organique introduit à l'étape a1) et l'élément nickel introduit à l'étape a2) est compris entre 0,1 et 5,0 mol/mol.

Avantageusement, les étapes a1) et a2) sont réalisées simultanément.

- 20 Avantageusement, l'additif organique de l'étape a1) est choisi parmi les aldéhydes renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, les cétones ou polycétones renfermant 3 à 18 atomes de carbone par molécule, les éthers et les esters renfermant 2 à 14 atomes de carbone par molécule, les alcools ou polyalcools renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule et les acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques renfermant 1 à 14 25 atomes de carbone par molécule, ou une combinaison des différents groupes composés ci-dessus référencés.

Avantageusement, ledit additif organique de l'étape a1) est choisi parmi l'acide formique, le formaldéhyde, l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide glycolique, l'acide malonique, l'acide lévulinique, l'éthanol, le méthanol, le formiate d'éthyle, le formiate de 30 méthyle, le paraldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide gamma-valérolactone, le glucose et le sorbitol.

Avantageusement, l'additif organique est choisi parmi l'acide citrique, l'acide formique, l'acide glycolique, l'acide lévulinique et l'acide oxalique.

Avantageusement, l'additif organique est l'acide citrique.

Avantageusement, l'étape a3) est réalisée au moyen d'un tambour fonctionnant à une vitesse comprise entre 4 et 70 tours par minute.

Avantageusement, à l'étape a2) le rapport massique entre ledit sel métallique et le support  
5 d'alumine est compris entre 0,2 et 2.

Avantageusement, la teneur en précurseur de nickel approvisionnée à l'étape b1) est à une concentration prédéterminée pour obtenir sur le catalyseur une teneur en nickel comprise dans l'alliage cuivre-nickel comprise entre 0,5 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.

10 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 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner)  
15 compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 200 h<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> lorsque le procédé est réalisé en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur obtenu par le procédé selon le premier aspect.

20

## **Description détaillée de l'invention**

### 1. Définitions

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS  
25 (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  
30 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 ou égal à 2 nm, c'est à dire 0,002 µm et inférieur ou égal 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  $140^\circ$ , par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

- 5 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.

10 On définit également le diamètre médian mésoporeux comme étant le diamètre tel que tous les pores, parmi l'ensemble des pores constituant le volume mésoporeux, de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume mésoporeux total déterminé par intrusion au porosimètre à mercure.

15 On entend par « taille des particules de nickel » le diamètre des cristallites de nickel comprise dans la phase active du catalyseur sous forme oxyde. Le diamètre des cristallites de nickel sous forme oxyde est déterminé par diffraction des rayons X, à partir de la largeur de la raie de diffraction située à l'angle  $2\theta=43^\circ$  (c'est-à-dire selon la direction cristallographique [200]) à l'aide de la relation de Scherrer. Cette méthode, utilisée en diffraction des rayons X sur des poudres ou échantillons polycristallins qui relie la largeur à  
20 mi-hauteur des pics de diffraction à la taille des particules, est décrite en détail dans la référence : Appl. Cryst. (1978), 11, 102-113 « Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size », J. I. Langford and A. J. C. Wilson.

25 La teneur en nickel et en cuivre est mesurée par fluorescence X.

## 2. Procédé de préparation du catalyseur

Les étapes dudit procédé de préparation sont décrites en détail ci-après.

### Etape a)

L'étape a) comprend les sous-étapes suivantes :

#### 30 Etape a1)

Selon l'étape a1) du procédé de préparation du catalyseur, on met en contact le support poreux ou le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) avec au moins un additif organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote, de préférence choisi parmi les aldéhydes renfermant de 1 à 14 atomes de carbone par molécule (de préférence de 2 à 12),  
35 les cétones ou polycétones renfermant de 3 à 18 (de préférence de 3 à 12) atomes de

carbone par molécule, les éthers ou les esters renfermant de 2 à 14 (de préférence de 3 à 12) atomes de carbone par molécule, les alcools ou polyalcools renfermant de 1 à 14 (de préférence de 2 à 12) atomes de carbone par molécule et les acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques renfermant de 1 à 14 (de préférence de 1 à 12) atomes de carbone par molécule. L'additif organique peut être composé d'une combinaison des différents groupes composés cités ci-dessus.

De préférence, l'additif organique est choisi parmi l'acide formique  $\text{HCOOH}$ , le formaldéhyde  $\text{CH}_2\text{O}$ , l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide glycolique ( $\text{HOOC-CH}_2\text{-OH}$ ), l'acide malonique ( $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ ), l'acide lévulinique ( $\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ), l'éthanol, le méthanol, le formiate d'éthyle  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ , le formiate de méthyle  $\text{HCOOCH}_3$ , le paralaldéhyde ( $\text{CH}_3\text{-CHO}$ )<sub>3</sub>, l'acétaldéhyde  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , l'acide gamma-valérolactone ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ), le glucose et le sorbitol.

De manière particulièrement préférée, l'additif organique est choisi parmi l'acide citrique, l'acide formique, l'acide glycolique, l'acide lévulinique et l'acide oxalique.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, ladite étape a1) est réalisée par mise en contact du support avec au moins un additif organique se présentant sous la forme d'une poudre.

Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, ladite étape a1) est réalisée par mise en contact du support avec au moins un additif organique se présentant sous la forme d'une poudre dissous dans une quantité minimale d'eau. On entend par quantité minimale d'eau la quantité d'eau permettant la dissolution au moins partielle dudit additif organique dans l'eau. Cette quantité minimale d'eau ne peut pas être assimilable à un solvant. Dans ce cas, et, lorsque l'étape d'introduction de l'additif est réalisé séparément de l'introduction du précurseur de la phase active du catalyseur (i.e. les étapes a1) et a2) sont réalisées séparément) l'étape de mise en contact du support avec l'additif organique est avantageusement suivie d'un séchage à une température inférieure à  $250^\circ\text{C}$ , de préférence comprise entre  $15$  et  $240^\circ\text{C}$ , plus préférentiellement entre  $30$  et  $220^\circ\text{C}$ .

La mise en contact selon l'étape a1) est généralement réalisée à une température entre  $0$  et  $70^\circ\text{C}$ , de préférence entre  $10$  et  $60^\circ\text{C}$ , et de manière particulièrement préférée à température ambiante.

Selon l'étape a1), la mise en contact dudit support poreux ou du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) avec l'additif organique peut se faire par toute méthode connue de l'Homme du métier. De manière préférée, on pourra employer des mélangeurs convectifs, des mélangeurs à tambour ou des mélangeurs statiques. L'étape a1) est réalisée



avantageusement pendant une durée comprise entre 5 minutes à 5 heures selon le type de mélangeur utilisé, de préférence entre 10 minutes et 4 heures.

5 Selon l'invention, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel est supérieur à 0,05 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 et 5 mol/mol, plus préférentiellement compris entre 0,12 et 3 mol/mol, et de façon encore plus préférée compris entre 0,15 et 2,5 mol/mol.

#### Etape a2)

10 Selon l'étape a2), on met en contact le support d'alumine, optionnellement obtenu à l'issue de l'étape a1), avec au moins un sel métallique de nickel, à une température inférieure à la température de fusion du sel métallique, optionnellement pendant une durée comprise entre 5 minutes à 5 heures, pour former un mélange solide, le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine étant compris entre 0,1 et 2,3, de préférence entre 0,2 et 2.

15 De préférence, la température de fusion dudit sel métallique est comprise entre 20°C et 150°C. De manière préférée le sel métallique est hydraté. De manière préférée, le sel métallique est le nitrate de nickel hexahydraté ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{\text{fusion}} = 56,7^\circ\text{C}$ ).

20 Selon l'étape a2), la mise en contact dudit support poreux d'alumine et du sel métallique de nickel peut se faire par toute méthode connue de l'Homme du métier. De manière préférée, on pourra employer des mélangeurs convectifs, des mélangeurs à tambour ou des mélangeurs statiques. L'étape a2) est réalisée avantageusement pendant une durée comprise entre 5 minutes à 5 heures selon le type de mélangeur utilisé, de préférence entre 25 10 minutes et 4 heures.

#### Mise en œuvre des étapes a1) et a2)

Selon l'invention :

- les étapes a1) a2) sont réalisées successivement dans cet ordre, ou
- 30 - les étapes a) et a2) sont réalisées simultanément.

Dans un mode de réalisation préférentiel, on réalise l'étape a1) avant de réaliser l'étape a2).

#### Etape a3)

35 Selon l'étape a3), le mélange obtenu à l'issue des étapes a1) et a2) est chauffé sous agitation à une température comprise entre la température de fusion du sel métallique et 200°C, et optionnellement sous pression atmosphérique. De préférence, la température est comprise entre 50 et 100°C.

Avantageusement, l'étape a3) est réalisée pendant une durée comprise entre 5 minutes et 12 heures, de manière préférée entre 5 minutes et 4 heures.

5 Selon l'étape a3), l'homogénéisation mécanique du mélange peut se faire par toute méthode connue de l'Homme du métier. De manière préférée, on pourra employer des mélangeurs convectifs, des mélangeurs à tambour ou des mélangeurs statiques. Encore plus  
10 préférentiellement, l'étape a3) est réalisée au moyen d'un mélangeur à tambour dont la vitesse de rotation comprise entre 4 et 70 tours/minute, de préférence entre 10 et 60  
15 tours/minute. En effet, si la rotation du tambour est trop élevée, la phase active du catalyseur peut être moins bien répartie dans le grain du support.

#### Etape a4) (optionnelle)

Dans un mode de réalisation selon l'invention, l'étape a4) de séchage est réalisée  
15 avantageusement 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, optionnellement pendant  
20 une durée 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  
25 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  
25 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 a5) (optionnelle)

L'étape a5) de calcination peut être réalisée après l'étape a3) ou après l'étape optionnelle  
a4) à une température comprise entre 250°C et 600°C, de préférence entre 350°C et 550°C,  
30 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.

Etape b)

L'étape b) comprend les sous-étapes suivantes.

Etape b1)

5 Lors de l'étape b1) du procédé, on imprègne soit le support poreux, soit le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape a) avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cuivre et un précurseur de nickel à une concentration en cuivre prédéterminée pour obtenir sur le catalyseur final une teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément

10

Le pH de ladite solution comprenant au moins un précurseur de nickel et un précurseur de cuivre imprégné pourra être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base.

15

De manière préférée, ledit précurseur de nickel et le précurseur de cuivre sont introduits en solution aqueuse.

20

Lorsque le précurseur de nickel est introduit en solution aqueuse, on utilise avantageusement un précurseur de nickel sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, d'hydroxyde, d'hydroxycarbonate, d'oxalate, de sulfate, de formiate, de complexes formés par un polyacide ou un acide-alcool et ses sels, de complexes formés avec les

20 acétylacétonates, de complexes tétrammine ou hexammine, ou encore de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit précurseur de catalyseur. De manière préférée, on utilise avantageusement comme précurseur de nickel, le nitrate de nickel, l'hydroxyde de nickel, le carbonate de nickel, le chlorure de nickel, ou le hydroxycarbonate de nickel. De manière très préférée, le précurseur de nickel est le

25 nitrate de nickel, le carbonate de nickel ou le hydroxyde de nickel.

25

30

Lorsque le précurseur de cuivre est introduit en solution aqueuse, on utilise avantageusement un précurseur de cuivre sous forme minérale ou organique. Sous forme minérale, le précurseur de cuivre peut être 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,

30 l'iodure de cuivre ou le fluorure de cuivre. De manière très préférée, le sel précurseur du cuivre est le nitrate de cuivre.

De préférence, le précurseur de nickel est approvisionné à l'étape b1) à une concentration prédéterminée pour obtenir sur le catalyseur final (i.e. obtenu à l'issue des étapes a) + b) ou b) + a)) une teneur en nickel comprise dans l'alliage cuivre-nickel comprise entre 0,5 et 15%

en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 1 et 12% en poids, et plus préférentiellement entre 1 et 10% en poids.

Les quantités du ou des précurseurs de cuivre introduites dans la solution selon l'étape b1) sont choisies de telle manière que la teneur totale en cuivre est comprise entre 0,5 et 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur final (i.e. obtenu à l'issue des étapes a) + b) ou b) + a)), de préférence comprise entre 0,5 et 12 % poids, de manière préférée comprise entre 0,75 et 10 % poids, et encore plus préférentiellement entre 1 et 9% en poids.

#### Etape b2)

On réalise une étape b2) de séchage du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b1). L'étape b2) de séchage est réalisée avantageusement 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 préférée entre 70 et 140°C, optionnellement pendant une durée comprise entre 0,5 heure à 12 heures, et de façon encore plus préférée pendant une durée de 0,5 heure 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 b2')

Dans un mode de réalisation selon l'invention, on réalise une étape b2') de calcination du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b2) à une température comprise entre 250°C et 600°C. L'étape b2') de calcination peut être réalisée à une température comprise entre 250°C et 600°C, de préférence entre 350°C et 550°C, optionnellement pendant une durée 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.

Mise en œuvre des étapes a) et b)

Le procédé de préparation du catalyseur comporte plusieurs modes de mises en œuvre. Ils se distinguent notamment par l'ordre d'introduction de la solution comprenant le précurseur de la phase active de nickel et de la solution à base de nickel et de cuivre pour l'obtention de l'alliage NiCu.

L'étape b) peut être réalisée soit avant l'étape a), soit après l'étape a) du procédé de préparation.

Lorsqu'on réalise l'étape b) avant l'étape a), alors la sous-étape a4) est obligatoire. De préférence, on réalise également les étapes a5) et/ou b2').

Etape c) Réduction par un gaz réducteur

Préalablement à l'utilisation du catalyseur dans le réacteur catalytique et la mise en œuvre d'un procédé d'hydrogénation, on effectue une étape de traitement réducteur c) en présence d'un gaz réducteur de manière à obtenir un catalyseur comprenant du nickel au moins partiellement sous forme métallique. Cette étape est avantageusement réalisée *in-situ* c'est-à-dire après le chargement du catalyseur dans un réacteur d'hydrogénation. Ce traitement permet d'activer ledit catalyseur et de former des particules métalliques, en particulier du nickel à l'état zéro valent. La réalisation *in-situ* du traitement réducteur du catalyseur permet de s'affranchir d'une étape supplémentaire de passivation du catalyseur par un composé oxygéné ou par le CO<sub>2</sub>, ce qui est nécessairement le cas lorsque le catalyseur est préparé en réalisant un traitement réducteur ex-situ, c'est-à-dire en dehors du réacteur utilisé pour l'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques. En effet, lorsque le traitement réducteur est réalisé ex-situ, il est nécessaire de réaliser une étape de passivation afin de préserver la phase métallique du catalyseur en présence d'air (lors des opérations de transport et de chargement du catalyseur dans le réacteur d'hydrogénation), puis de réaliser une étape nouvelle étape de réduction du catalyseur.

Le gaz réducteur est de préférence l'hydrogène. L'hydrogène peut être utilisé pur ou en mélange (par exemple un mélange hydrogène/azote, hydrogène/argon, hydrogène/méthane). Dans le cas où l'hydrogène est utilisé en mélange, toutes les proportions sont envisageables.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation du procédé de préparation selon l'invention, ledit traitement réducteur est réalisé à une température supérieure ou égale à 150°C et inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 160 et 230°C, et plus préférentiellement entre 170 et

220°C. La durée du traitement réducteur est comprise entre 5 minutes et moins de 5 heures, de préférence entre 10 minutes et 4 heures, et encore plus préférentiellement entre 10 minutes et 110 minutes.

5 La présence de l'alliage de nickel-cuivre au moins partiellement sous forme réduite permet de recourir à des conditions opératoires de réduction de la phase active de nickel moins sévères que dans l'art antérieur et permet ainsi de réaliser directement l'étape de réduction au sein du réacteur dans lequel on souhaite réaliser l'hydrogénation de composés insaturés ou aromatiques.

10 Par ailleurs, la présence de cuivre dans le catalyseur permet de conserver une bonne activité du catalyseur et une bonne durée de vie du catalyseur lorsque ce dernier est mis en contact avec une charge hydrocarbonée comprenant du soufre. En effet, par rapport au nickel, le cuivre présent dans le catalyseur capte plus facilement les composés soufrés compris dans la charge, ce qui limite l'empoisonnement irréversible des sites actifs. La montée en température jusqu'à la température de réduction désirée est généralement lente, 15 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 précurseur 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 précurseur de catalyseur, de façon encore plus préférée entre 0,1 et 5 L/heure/gramme de précurseur de catalyseur.

#### 20 Etape d) Passivation (optionnelle)

Le procédé selon l'invention peut comprendre avantageusement une étape de passivation par un composé soufré qui permet d'améliorer la sélectivité des catalyseurs et d'éviter les emballements thermiques lors des démarrages de catalyseurs neufs (« run-away » selon la terminologie anglo-saxonne). La passivation consiste généralement à empoisonner 25 irréversiblement par le composé soufré les sites actifs les plus virulents du nickel qui existent sur le catalyseur neuf et donc à atténuer l'activité du catalyseur en faveur de sa sélectivité. L'étape de passivation est réalisée par la mise en œuvre de méthodes connues de l'Homme du métier

30 L'étape de passivation par un composé soufré est généralement effectuée à une température comprise entre 20 et 350°C, de préférence entre 40 et 200°C, pendant 10 à 240 minutes. Le composé soufré est par exemple choisi parmi les composés suivants : thiophène, thiophane, alkylmonosulfures tels que diméthylsulfure, diéthylsulfure, dipropylsulfure et propylméthylsulfure ou encore un disulfure organique de formule HO-R<sub>1</sub>-S-

S-R<sub>2</sub>-OH tel que le di-thio-di-éthanol de formule HO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-S-S-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OH (appelé souvent DEODS). La teneur en soufre est généralement comprise entre 0,1 et 2 % poids dudit élément par rapport au poids total du catalyseur.

- 5 Dans un mode de réalisation selon l'invention, la préparation du catalyseur est effectuée ex-situ, c'est-à-dire avant chargement du catalyseur dans l'unité réactionnelle du procédé d'hydrogénation sélective ou d'hydrogénation des aromatiques.

### Catalyseur

- 10 La teneur en nickel comprise dans la phase active du catalyseur obtenu selon le procédé de préparation selon l'invention est supérieure ou égale à 1 % en poids et inférieure à 20 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, plus préférentiellement entre 2 et 19 % poids et encore plus préférentiellement entre 3 et 19 % poids et encore plus préférentiellement 5 et 18% poids par rapport au poids total du catalyseur.

- 15 La teneur en cuivre comprise dans l'alliage du catalyseur obtenu selon le procédé de préparation selon l'invention est comprise entre 0,5 et 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, de préférence comprise entre 0,5 et 12 % poids, de manière préférée comprise entre 0,75 et 10 % poids, et encore plus préférentiellement entre  
20 1 et 9 % en poids.

- Une partie du nickel et du cuivre compris dans le catalyseur se présente sous la forme d'un alliage de nickel-cuivre, répondant avantageusement à la formule Ni<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub> avec x compris entre 0,1 et 0,9 et y compris entre 0,1 et 0,9. De préférence, la teneur en nickel comprise  
25 dans l'alliage cuivre-nickel obtenu par le procédé de préparation selon l'invention est comprise entre 0,5 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 1 et 12% en poids, et plus préférentiellement entre 1 et 10% en poids.

- 30 De préférence, le ratio molaire entre le nickel de l'alliage et le cuivre est compris entre 0,5 et 5, de préférence compris entre 0,7 et 4,5, plus préférentiellement entre 0,9 et 4.

Avantageusement, la phase active du catalyseur ne comprend pas de métal du groupe VIB. Elle ne comprend notamment pas de molybdène ou de tungstène.

- 35 La taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, est inférieure à 18 nm, de préférence inférieure à 15 nm, plus préférentiellement comprise entre

0,5 et 12 nm, de manière préférée comprise entre 1 et 8 nm, de manière encore plus préférée entre 1 et 6 nm, et encore plus préférentiellement entre 1 et 5 nm.

5 Ledit catalyseur est généralement présenté sous toutes les formes connues de l'Homme du métier, par exemple sous forme de billes (ayant généralement un diamètre compris entre 1 et 8 mm), d'extrudés, de tablettes, de cylindres creux. De préférence, il est constitué d'extrudés de diamètre généralement compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 et 2,5 mm et de longueur moyenne comprise  
10 entre 0,5 et 20 mm. On entend par « diamètre moyen » des extrudés le diamètre moyen du cercle circonscrit à la section droite de ces extrudés. Le catalyseur peut être avantageusement présenté sous la forme d'extrudés cylindriques, multilobés, trilobés ou quadrilobés. De préférence sa forme sera trilobée ou quadrilobée. La forme des lobes pourra être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.

15 La surface spécifique du catalyseur est généralement supérieure ou égale à 30 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 60 m<sup>2</sup>/g et 500 m<sup>2</sup>/g, et encore plus préférentiellement comprise entre 70 m<sup>2</sup>/g et 400 m<sup>2</sup>/g.

20 Le volume total poreux du catalyseur est généralement compris entre 0,1 et 1,5 cm<sup>3</sup>/g, de préférence compris entre 0,35 et 1,2 cm<sup>3</sup>/g, et encore plus préférentiellement compris entre 0,4 et 1,0 cm<sup>3</sup>/g, et encore plus préférentiellement entre 0,45 et 0,9 cm<sup>3</sup>/g.

25 Le catalyseur présente avantageusement un volume macroporeux inférieur ou égal à 0,6 mL/g, de préférence inférieur ou égal à 0,5 mL/g, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,4 mL/g, et encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,3 mL/g.

30 Le volume mésoporeux du catalyseur est généralement d'au moins 0,10 mL/g, de préférence d'au moins 0,20 mL/g, de manière préférée compris entre 0,25 mL/g et 0,80 mL/g, de manière plus préférée entre 0,30 et 0,65 mL/g.

35 Le diamètre médian mésoporeux du catalyseur est avantageusement compris entre 3 nm et 25 nm, et de préférence entre 6 et 20 nm, et de manière particulièrement préférée compris entre 8 et 18 nm.

Le catalyseur présente avantageusement un diamètre médian macroporeux compris entre 50 et 1500 nm, de préférence entre 80 et 1000 nm, de manière encore plus préférée compris entre 250 et 800 nm.



De préférence, le catalyseur présente une microporosité inférieure à 0,05 ml/g, de manière très préférée il ne présente aucune microporosité.

## 5 Support

Le support est une 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.

10 Selon l'invention, le support d'alumine, peut comprendre des impuretés telles que les 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  
15 ou le baryum ou encore du soufre.

La surface spécifique du support est généralement supérieure ou égale à 30 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 60 m<sup>2</sup>/g et 500 m<sup>2</sup>/g, et encore plus préférentiellement comprise entre 70 m<sup>2</sup>/g et 400 m<sup>2</sup>/g.

20

Le volume total poreux du support est généralement compris entre 0,1 et 1,5 cm<sup>3</sup>/g, de préférence compris entre 0,35 et 1,2 cm<sup>3</sup>/g, et encore plus préférentiellement compris entre 0,4 et 1,0 cm<sup>3</sup>/g, et encore plus préférentiellement entre 0,45 et 0,9 cm<sup>3</sup>/g.

25 Le support présente avantageusement un volume macroporeux inférieur ou égal à 0,6 mL/g, de préférence inférieur ou égal à 0,5 mL/g, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,4 mL/g, et encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,3 mL/g.

30 Le volume mésoporeux du support est généralement d'au moins 0,10 mL/g, de préférence d'au moins 0,20 mL/g, de manière préférée compris entre 0,25 mL/g et 0,80 mL/g, de manière plus préférée entre 0,30 et 0,65 mL/g.

35 Le diamètre médian mésoporeux du support est avantageusement compris entre 3 nm et 25 nm, et de préférence entre 6 et 20 nm, et de manière particulièrement préférée compris entre 8 et 18 nm.

Le support présente avantageusement un diamètre médian macroporeux compris entre 50 et 1500 nm, de préférence entre 80 et 1000 nm, de manière encore plus préférée compris entre 250 et 800 nm.

- 5 De préférence, le catalyseur présente une microporosité inférieure à 0,05 ml/g, de manière très préférée il ne présente aucune microporosité.

### Procédé d'hydrogénation sélective

La présente invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation sélective de  
10 composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule, tels que les dioléfinés 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. Le procédé peut être réalisé à une température comprise entre 0 et 300°C, à une  
15 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<sup>-1</sup> 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  
20 une vitesse volumique horaire entre 100 et 40000 h<sup>-1</sup> lorsque le procédé est réalisé en phase gazeuse, en présence du 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  
25 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  
30 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.

35

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.

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, présente par exemple la composition suivante : entre 40 et 95 % poids d'éthylène, 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, 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. 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, 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, 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  
5 % 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, présente par exemple la composition suivante : 21 % poids de pentanes, 45 % poids de pentènes, 34 % poids de pentadiènes.

10

L'essence de vapocraquage ou essence de pyrolyse, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective, 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  
15 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  
20 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-oléfiniques, 5 à 40 % poids de dioléfiniques, 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.

25

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

30 Le procédé d'hydrogénation sélective 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  
35 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 peut également être avantageusement réalisée par l'implantation du catalyseur 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.

Dans un mode de réalisation, 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<sup>-1</sup>, de préférence entre 1 et 50 h<sup>-1</sup> 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 hydrogèner) 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<sup>-1</sup> et la pression est comprise entre 1,0 et 7,0 MPa.

- 5 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 hydrogèner) 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<sup>-1</sup> et la pression est comprise entre 1,5 et 4,0 MPa.

10

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.

- 15 Dans un autre mode de réalisation, 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 hydrogèner) 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<sup>-1</sup>, de préférence entre 500 et 30000 h<sup>-1</sup> et la pression est généralement comprise entre 0,1 et 6,0 MPa, de préférence entre 0,2 et 5,0 MPa.

20

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

25

### Exemples

Pour tous les catalyseurs mentionnés dans les exemples mentionnés ci-après, le support est une alumine AL-1 présentant une surface spécifique de 80 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux de 0,7 mL/g.

30 Exemple 1 : Préparation d'une solution aqueuse des précurseurs de l'alliage NiCu (5%Ni)

La solution aqueuse de précurseurs de Ni (utilisée pour la préparation des catalyseurs contenant du NiCu) est préparée en dissolvant 14,5 g de nitrate de nickel (NiNO<sub>3</sub>, fournisseur Strem Chemicals®) dans un volume de 13 mL d'eau distillée. On obtient une solution dont la concentration en Ni est de 116,6 g de Ni par litre de solution. Le précurseur de nitrate de

35 cuivre est ensuite ajouté afin d'avoir un ratio molaire Ni/Cu de 1 (catalyseurs A à E). On

obtient la solution S. Elle permet d'introduire les précurseurs de l'alliage NiCu avec une teneur massique en Ni par rapport au catalyseur final d'environ 5% poids.

Exemple 2 (conforme, 15% poids de nickel sel fondu + acide citrique (Ac) + NiCu en pré-imprégnation, ratio Ac /Ni=0,2 )

5 La solution préparée dans l'exemple 1 est ajoutée sur 10 grammes (g) d'alumine AL-1. Le ratio Ni/Cu est de 1. La teneur à l'issue de cette étape en nickel est de 5% poids par rapport au poids total du catalyseur. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

10 10 g de l'alumine imprégnée avec le NiCu sont mis en contact avec 2,38 g d'acide citrique dissous dans 5,4 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C.

Ensuite, le support est mis en contact avec 11,37 g de nitrate de nickel hexa hydraté dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est  
15 ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire entre l'acide citrique et le nickel est de 0,2.

La teneur en nickel visée sur cette deuxième étape d'imprégnation est de 15% en poids de nickel par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à  
20 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur A contenant 20% en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur (15% en poids en Ni dans la phase active et 5% en poids en Ni dans l'alliage nickel-cuivre). Les caractéristiques du catalyseur A ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

25

Exemple 3 : (conforme, 15% poids de nickel sel fondu + acide citrique (Ac) + NiCu en pré-imprégnation, ratio Ac /Ni=0,4 )

La solution préparée dans l'exemple 1 est ajoutée sur 10 g d'alumine. Le ratio Ni/Cu est de 1. La teneur à l'issue de cette étape en Ni est de 5% poids. Le solide ainsi obtenu est ensuite  
30 séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

10 g de l'alumine imprégnée avec le NiCu sont mis en contact avec 4,78 g d'acide citrique dissous dans 10 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C. Ensuite, le support est mis en contact avec 11,37 g  
35 de nitrate de nickel hexa hydraté dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une

vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire acide citrique sur Ni est de 0,4. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. On obtient le catalyseur B contenant 20 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur. Les caractéristiques du catalyseur B ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Exemple 4 (conforme 15% poids de nickel Sel Fondu + acide citrique (Ac) + NiCu en post imprégnation, ratio Ac /Ni=0,2 )

10 10 g de support d'alumine AL-1 sont mis en contact avec 2,38 g d'acide citrique dissous dans 5,4 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C. Ensuite, le support est mis en contact avec 11,37 g de nitrate de nickel hexa hydratée dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 15 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire acide citrique sur Ni est de 0,2. La teneur en nickel visée sur cette étape est de 15% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. On obtient le précurseur de catalyseur C' contenant 15 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur. La solution préparée dans l'exemple 1 est ajoutée sur 20 10 g du précurseur de catalyseur préparé ci-dessus. Le ratio Ni/Cu est de 1. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. On obtient le catalyseur C contenant 20 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids 25 total du catalyseur. Les caractéristiques du catalyseur C ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Exemple 5 (conforme 15% poids de nickel Sel Fondu + Acide glycolique (Ag)+ NiCu en post-imprégnation, ratio Ag /Ni=0,2)

30 10 g de support d'alumine AL-1 sont mis en contact avec 0,93 g d'acide glycolique dissous dans 5,4 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C. Ensuite, le support est mis en contact avec 11,37 g de nitrate de nickel hexa hydratée dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est 35 ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire acide glycolique sur Ni est de 0,2.



Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. On obtient le précurseur de catalyseur D' contenant 15 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.

- 5 La solution préparée dans l'exemple 1 est ensuite ajoutée sur 10 grammes du précurseur de catalyseur préparé ci-dessus. Le ratio Ni/Cu est de 1.

Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

- 10 On obtient le catalyseur D contenant 20 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur. Les caractéristiques du catalyseur D ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

#### Exemple 6 (non conforme sans acide citrique mais avec NiCu en post imprégnation)

- 15 10 g de support d'alumine AL-1 sont imprégnés à sec avec 11,37 g de nitrate de nickel hexa hydraté dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes.

- 20 La teneur en nickel visée sur cette étape est de 15% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. On obtient le précurseur de catalyseur E' contenant 15 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.

- 25 La solution préparée dans l'exemple 1 est ensuite ajoutée sur 10 grammes du précurseur de catalyseur préparé ci-dessus. Le ratio Ni/Cu est de 1. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur E contenant 20 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur. Les caractéristiques du catalyseur E ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

- 30 Exemple 7 ( non conforme, 15% poids de nickel sel fondu + Acide Citrique (Ac) + sans NiCu, ratio Ac /Ni=0,2 )

10 g de support d'alumine AL-1 sont mis en contact avec 2,38 g d'acide citrique dissous dans 5,4 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C.

- 35 Ensuite, le support est mis en contact avec 11,37 g de nitrate de nickel hexa hydraté dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est

ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire en poids entre l'acide citrique et le nickel est de 0,2.

La teneur en nickel visée sur cette étape est de 15% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur F contenant 15 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur. Les caractéristiques du catalyseur F ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

#### Exemple 8: Caractérisation

Tous les catalyseurs contiennent les teneurs visées lors de l'imprégnation c'est-à-dire 20% poids en élément nickel pour les catalyseurs A à E et 15% poids pour le catalyseur F (caractérisé par Fluorescence X) par rapport au poids total du catalyseur, et le % de Cuivre ajouté (caractérisé par Fluorescence X).

La quantité d'alliage obtenue après l'étape de calcination puis réduction a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons de catalyseur sous forme de poudre.

La quantité de nickel sous forme métallique obtenue après l'étape de réduction a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons de catalyseur sous forme de poudre. Entre l'étape de réduction et pendant toute la durée de la caractérisation par DRX les catalyseurs ne sont jamais remis à l'air libre. Les diagrammes de diffraction sont obtenus par analyse radiocristallographique au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

Le taux de réduction a été calculé en calculant l'aire de la raie de  $Ni^0$  située vers  $52^\circ 2\theta$ , sur l'ensemble des diffractogrammes de chaque échantillon de catalyseur analysé, puis en soustrayant le signal présent dès la température ambiante sous la raie à  $52^\circ$  et qui est dû à l'alumine.

La tableau 1 ci-après rassemble les taux de réduction ou encore la teneur en nickel métallique  $Ni^0$  (exprimée en % poids par rapport au poids total de Ni « actif » qui ne compose pas l'alliage) pour tous les catalyseurs A à F caractérisés par DRX après une étape de réduction à 170°C pendant 90 minutes sous flux d'hydrogène. Ces valeurs ont également été comparées avec le taux de réduction obtenu pour le catalyseur A (Ni seul) après une étape de réduction classique (c'est-à-dire à une température de 400°C pendant 15 heures sous flux d'hydrogène).

A température ambiante sur tous les catalyseurs, après calcination, contenant du cuivre et du nickel, nous détectons de l'alumine sous forme delta et thêta, et des grandes raies de NiO et de CuO.

Nous détectons par ailleurs après réduction une raie correspondant à l'alliage sous forme

5 Ni<sub>0,76</sub>Cu<sub>0,24</sub>.

Afin d'évaluer le taux de réductibilité et donc la formation du Ni<sup>0</sup>, on mesure l'aire de la raie de Ni<sup>0</sup> située vers 52°2θ, sur l'ensemble des diffractogrammes, en soustrayant le signal présent dès la température ambiante sous la raie à 52° et qui est dû à l'alumine. On peut ainsi déterminer le pourcentage relatif de Ni<sup>0</sup> cristallisé après la réduction.

10 Le tableau 1 ci-dessous récapitule les taux de réductibilité ou encore la teneur en Ni<sup>0</sup> pour tous les catalyseurs caractérisés par DRX après réduction à 170°C pendant 90 minutes sous flux d'hydrogène. Ces valeurs ont également été comparées avec le taux de réduction obtenu pour le catalyseur F (Ni seul) après une étape de réduction classique (c'est-à-dire à une température de 400°C pendant 15 heures sous flux d'hydrogène).

15

Tableau 1

Catalyseur	Réduction finale	Ni/Cu	Taille des particules (nm)	Pourcentage de Ni <sup>0</sup> seul (DRX) après réduction (%)
A (conforme)	170°C, 90 min	oui	4	90
B (conforme)	170°C, 90 min	oui	4	92
C (conforme)	170°C, 90 min	oui	4	90
D (conforme)	170°C, 90 min	oui	4	90
E (non conforme)	170°C, 90 min	oui	20	90
F (non conforme)	170°C, 90 min	non	2	0*
F (non conforme)	400°C, 15h	non	2	80

Exemple 9 : Tests catalytiques : performances en hydrogénation sélective d'un mélange contenant du styrène et de l'isoprène (A<sub>HYD1</sub>)

Les catalyseurs A à F décrits dans les exemples ci-dessus sont testés vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation sélective d'un mélange contenant du styrène et de l'isoprène.

- 5 La composition de la charge à hydrogéner sélectivement est la suivante : 8 % pds styrène (fournisseur Sigma Aldrich®, pureté 99%), 8 % pds isoprène (fournisseur Sigma Aldrich®, pureté 99%), 84 % pds n-heptane (solvant) (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC). Cette composition correspond à la composition initiale du mélange réactionnel. Ce mélange de molécules modèles est représentatif d'une essence de pyrolyse.
- 10 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.

Dans une autoclave sont ajoutés 214 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC) et une quantité de 3 mL de catalyseur. L'autoclave est fermé et purgé.

15 Ensuite l'autoclave est pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène. Le catalyseur est d'abord réduit *in situ*, à 170 °C pendant 90 minutes sous un flux d'hydrogène de 1 L/h/g (rampe de montée en température de 1 °C/min) pour les catalyseurs A à F (ce qui correspond ici à l'étape g) du procédé de préparation selon l'invention selon un mode de réalisation). Ensuite l'autoclave est porté à la température du test égale à 30°C. Au temps

20 t=0, environ 30 g d'un mélange contenant du styrène, de l'isoprène, du n-heptane, du pentanethiol et du thiophène 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

25 située en amont du réacteur.

Un autre test a été effectué pour le catalyseur F, mais avec une température de réduction du catalyseur de 400°C pendant 15 heures.

L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers : le styrène est hydrogéné en éthylbenzène, sans

30 hydrogénation du cycle aromatique, et 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<sub>2</sub> consommées par minute et par

35 gramme de Ni.

Les activités catalytiques mesurées pour les catalyseurs A à F sont reportées dans le tableau 2 ci-après. Elles sont rapportées à l'activité catalytique ( $A_{HYD1}$ ) mesurée pour le catalyseur F préparé dans les conditions classiques de réduction (à une température de 400°C pendant 15 heures sous flux d'hydrogène).

5 Tableau 2

Catalyseur	Teneur en Ni (%)	Taille des particules de Ni° (nm)	$A_{HYD1}$ (%)
A (conforme)	20	4	220
B (conforme)	20	4	250
C (conforme)	20	4	250
D (conforme)	20	4	220
E (non conforme)	20	20	50
F(non conforme)	20	2	20
F réduit à 400°C	20	2	200

Les catalyseurs A, B, C et D selon l'invention conduisent à des activités en hydrogénation sélectives très importantes. Dans l'exemple 6, l'additif n'a pas été ajouté ce qui conduit au catalyseur E avec une activité très en retrait du fait de la taille des particules de nickel de 20 nm, soit 10 fois plus importante que pour les catalyseurs. Dans l'exemple 7, le NiCu n'a pas été ajouté ce qui conduit après réduction à 170°C à un catalyseur présentant que des atomes de Ni sous le forme oxyde non actif en hydrogénation.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant une phase active de nickel, un alliage nickel-cuivre, et un support d'alumine, ledit catalyseur comprenant une teneur en élément nickel comprise dans la phase active supérieure ou égale à 1 % en poids et inférieure à 20 % poids par rapport au poids total du catalyseur, et une teneur en élément cuivre comprise entre 0,5 à 15 % en poids par rapport au poids total du catalyseur, la taille des particules de nickel de la phase active du catalyseur, mesurée sous forme oxyde, étant inférieure à 18 nm, lequel procédé comprend au moins les étapes suivantes :
- 5
- 10 a) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :
- a1) on met en contact le support d'alumine ou le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) avec au moins un additif organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel étant supérieur à 0,05 mol/mol ;
- a2) on met en contact le support d'alumine avec au moins un sel métallique de nickel, à une
- 15 température inférieure à la température de fusion dudit sel métallique de nickel, pour former un mélange solide, le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine étant compris entre 0,1 et 2,3,
- les étapes a1) et a2) étant réalisées soit successivement dans cet ordre, soit simultanément ;
- 20 a3) on chauffe sous agitation le mélange solide obtenu à l'issue des étapes a1) et a2) à une température comprise entre la température de fusion dudit sel métallique et 200°C, pour obtenir un précurseur de catalyseur ;
- a4) optionnellement, on sèche le précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape a3) à une température inférieure à 250°C pour obtenir un précurseur de catalyseur séché ;
- 25 b) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :
- b1) on imprègne soit le support d'alumine, soit le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape a), avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cuivre et un précurseur de nickel à une concentration en cuivre prédéterminée pour obtenir sur le catalyseur final une teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément cuivre par rapport
- 30 au poids total du catalyseur final ;
- b2) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b1) à une température inférieure à 250°C ;
- ladite étape b) étant réalisée, soit avant l'étape a), soit après l'étape a), étant entendu que lorsqu'on réalise l'étape b) avant l'étape a), alors la sous-étape a4) est obligatoire.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend une étape c) dans laquelle on réduit le précurseur de catalyseur issu de l'enchaînement des étapes a) + b), ou b) + a), par mise en contact dudit précurseur de catalyseur avec un gaz réducteur à une température supérieure ou égale à 150°C et inférieure à 250°C.
- 5 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le précurseur 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 et le fluorure de cuivre.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape a5) dans laquelle on calcine le précurseur de catalyseur  
10 obtenu à l'issue de l'étape a4) à une température comprise entre 250°C et 600°C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la température de fusion dudit sel métallique est comprise entre 20°C et 150°C.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le rapport molaire entre ledit additif organique introduit à l'étape a1) et l'élément nickel introduit à l'étape a2) est  
15 compris entre 0,1 et 5,0 mol/mol.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel les étapes a1) et a2) sont réalisées simultanément.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'additif organique de l'étape a1) est choisi parmi les aldéhydes renfermant 1 à 14 atomes de carbone par  
20 molécule, les cétones ou polycétones renfermant 3 à 18 atomes de carbone par molécule, les éthers et les esters renfermant 2 à 14 atomes de carbone par molécule, les alcools ou polyalcools renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule et les acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, ou une combinaison des différents composés ci-dessus référencés.
- 25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit additif organique de l'étape a1) est choisi parmi l'acide formique, le formaldéhyde, l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide glycolique, l'acide malonique, l'acide lévulinique, l'éthanol, le méthanol, le formiate d'éthyle, le formiate de méthyle, le paraldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide gamma-valérolactone, le glucose et le sorbitol.
- 30 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'additif organique est choisi parmi l'acide citrique, l'acide formique, l'acide glycolique, l'acide lévulinique et l'acide oxalique.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'additif organique est l'acide citrique.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'étape a3) est réalisée au moyen d'un tambour fonctionnant à une vitesse comprise entre 4 et 70 tours par minute.
- 5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel à l'étape a2) le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine est compris entre 0,2 et 2.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la teneur en précurseur de nickel approvisionnée à l'étape b1) est à une concentration voulue pour obtenir sur le catalyseur une teneur en nickel comprise dans l'alliage cuivre-nickel comprise  
10 entre 0,5 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.
15. 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 et 10 MPa, à un ratio molaire  
15 hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 200 h<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> lorsque le procédé est réalisé en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur obtenu par le procédé  
20 selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2021/066881**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b><i>B01J 23/755</i></b> (2006.01)i; <b><i>B01J 37/02</i></b> (2006.01)i; <b><i>B01J 35/00</i></b> (2006.01)i; <b><i>B01J 37/16</i></b> (2006.01)i; <b><i>C10G 45/36</i></b> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J; C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2006084830 A1 (RYU J Y [US]) 20 April 2006 (2006-04-20) abstract paragraphs [0002], [0011], [0012] paragraphs [0016] - [0020] claims; examples 4-7; table 1	15 1-14
X Y	WO 2015055380 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 23 April 2015 (2015-04-23) abstract page 3, line 27 - page 4, line 23 page 7, line 29 - page 8, line 27 page 10, line 13 - page 13, line 9 claims; example 5; table 1	15 1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>30 July 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>13 August 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Nazario, Luis</b>  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/066881

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BHOGESWARARAO SEEMALA ET AL. "Effects of Cu-Ni Bimetallic Catalyst Composition and Support on Activity, Selectivity, and Stability for Furfural Conversion to 2-Methylfuran" <i>ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY &amp; ENGINEERING</i> , US, Vol. 6, No. 2, 21 December 2017 (2017-12-21), pages 2152-2161 DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03572 ISSN: 2168-0485, XP055532205 abstract page 2153, right-hand column, paragraph 3 page 2154, right-hand column, paragraph 1	1-14
Y	US 2017001863 A1 (PARK JI CHAN [KR] ET AL) 05 January 2017 (2017-01-05) abstract paragraph [0077] - paragraph [0093]; figure 1	1-14
Y	US 2020070137 A1 (TELLIER ELODIE [FR] ET AL) 05 March 2020 (2020-03-05) abstract paragraph [0009] paragraph [0042] - paragraph [0062] paragraph [0067] - paragraph [0079]; claims	1-14
X,P	WO 2021018599 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 04 February 2021 (2021-02-04) abstract claims 1-12	15
X,P	WO 2021018600 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 04 February 2021 (2021-02-04) abstract claims 1-17	15
X,P	WO 2021018601 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 04 February 2021 (2021-02-04) abstract claims 1-14	15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2021/066881**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2006084830	A1	20 April 2006	CN	101432247	A	13 May 2009
				JP	2008516765	A	22 May 2008
				KR	20070074568	A	12 July 2007
				RU	2355670	C2	20 May 2009
				TW	200613060	A	01 May 2006
				US	2006084830	A1	20 April 2006
				US	2009299114	A1	03 December 2009
				WO	2006044005	A2	27 April 2006
WO	2015055380	A1	23 April 2015	FR	3011844	A1	17 April 2015
				US	2016264882	A1	15 September 2016
				WO	2015055380	A1	23 April 2015
US	2017001863	A1	05 January 2017	KR	101634946	B1	01 July 2016
				US	2017001863	A1	05 January 2017
US	2020070137	A1	05 March 2020	FR	3085284	A1	06 March 2020
				US	2020070137	A1	05 March 2020
WO	2021018599	A1	04 February 2021	FR	3099390	A1	05 February 2021
				WO	2021018599	A1	04 February 2021
WO	2021018600	A1	04 February 2021	FR	3099388	A1	05 February 2021
				WO	2021018600	A1	04 February 2021
WO	2021018601	A1	04 February 2021	FR	3099386	A1	05 February 2021
				WO	2021018601	A1	04 February 2021

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2021/066881

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. B01J23/755 B01J37/02 B01J35/00 B01J37/16 C10G45/36 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C10G				
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, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	US 2006/084830 A1 (RYU J Y [US]) 20 avril 2006 (2006-04-20)	15		
Y	abrégé alinéas [0002], [0011], [0012] alinéas [0016] - [0020] revendications; exemples 4-7; tableau 1 -----	1-14		
X	WO 2015/055380 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 23 avril 2015 (2015-04-23)	15		
Y	abrégé page 3, ligne 27 - page 4, ligne 23 page 7, ligne 29 - page 8, ligne 27 page 10, ligne 13 - page 13, ligne 9 revendications; exemple 5; tableau 1 ----- -/--	1-14		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">30 juillet 2021</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">13/08/2021</div>			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Nazario, Luis</div>			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>BHOGESWARARAO SEEMALA ET AL: "Effects of Cu-Ni Bimetallic Catalyst Composition and Support on Activity, Selectivity, and Stability for Furfural Conversion to 2-Methyfurane",                      ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY &amp; ENGINEERING,                      vol. 6, no. 2,                      21 décembre 2017 (2017-12-21), pages                      2152-2161, XP055532205,                      US                      ISSN: 2168-0485, DOI:                      10.1021/acssuschemeng.7b03572                      abrégé                      page 2153, colonne de droite, alinéa 3                      page 2154, colonne de droite, alinéa 1</p>	1-14
Y	<p>US 2017/001863 A1 (PARK JI CHAN [KR] ET AL) 5 janvier 2017 (2017-01-05)                      abrégé                      alinéa [0077] - alinéa [0093]; figure 1</p>	1-14
Y	<p>US 2020/070137 A1 (TELLIER ELODIE [FR] ET AL) 5 mars 2020 (2020-03-05)                      abrégé                      alinéa [0009]                      alinéa [0042] - alinéa [0062]                      alinéa [0067] - alinéa [0079];                      revendications</p>	1-14
X,P	<p>WO 2021/018599 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR])                      4 février 2021 (2021-02-04)                      abrégé                      revendications 1-12</p>	15
X,P	<p>WO 2021/018600 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR])                      4 février 2021 (2021-02-04)                      abrégé                      revendications 1-17</p>	15
X,P	<p>WO 2021/018601 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR])                      4 février 2021 (2021-02-04)                      abrégé                      revendications 1-14</p>	15

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2021/066881

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006084830	A1	20-04-2006	CN 101432247 A	13-05-2009
			JP 2008516765 A	22-05-2008
			KR 20070074568 A	12-07-2007
			RU 2355670 C2	20-05-2009
			TW 200613060 A	01-05-2006
			US 2006084830 A1	20-04-2006
			US 2009299114 A1	03-12-2009
			WO 2006044005 A2	27-04-2006
-----				
WO 2015055380	A1	23-04-2015	FR 3011844 A1	17-04-2015
			US 2016264882 A1	15-09-2016
			WO 2015055380 A1	23-04-2015
-----				
US 2017001863	A1	05-01-2017	KR 101634946 B1	01-07-2016
			US 2017001863 A1	05-01-2017
-----				
US 2020070137	A1	05-03-2020	FR 3085284 A1	06-03-2020
			US 2020070137 A1	05-03-2020
-----				
WO 2021018599	A1	04-02-2021	FR 3099390 A1	05-02-2021
			WO 2021018599 A1	04-02-2021
-----				
WO 2021018600	A1	04-02-2021	FR 3099388 A1	05-02-2021
			WO 2021018600 A1	04-02-2021
-----				
WO 2021018601	A1	04-02-2021	FR 3099386 A1	05-02-2021
			WO 2021018601 A1	04-02-2021
-----				