

(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 2023/001642 A1**

(43) Date de la publication internationale  
26 janvier 2023 (26.01.2023)

(51) Classification internationale des brevets :

*B01J 21/04* (2006.01)      *B01J 37/00* (2006.01)  
*B01J 23/755* (2006.01)    *B01J 37/02* (2006.01)  
*B01J 35/00* (2006.01)      *B01J 37/08* (2006.01)  
*B01J 35/02* (2006.01)      *B01J 37/16* (2006.01)  
*B01J 35/10* (2006.01)

NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (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/EP2022/069500

(22) Date de dépôt international :

12 juillet 2022 (12.07.2022)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2107963      22 juillet 2021 (22.07.2021)      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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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,

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))  
— en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A CATALYST COMPRISING A NICKEL ACTIVE PHASE DISTRIBUTED IN A CRUST VIA IMPREGNATION OF HEPTANOL

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR COMPRENANT UNE PHASE ACTIVE DE NICKEL REPARTIE EN CROUTE VIA IMPREGNATION D'HEPTANOL

(57) Abstract: Method for preparing a catalyst comprising a nickel active phase and an alumina support, said catalyst comprising between 1% and 50% by weight of elemental nickel relative to the total weight of the catalyst, the nickel being distributed both over a crust at the periphery of the support, and at the core of the support, which method comprises the following steps: a) said support is impregnated with a volume V1 of a heptanol solution of between 0.2 and 0.8 times the total pore volume TPV of said support in order to obtain an impregnated support; b) the impregnated support obtained at the end of step a) is impregnated with a solution comprising a precursor of the nickel active phase in order to obtain a catalyst precursor; c) the catalyst precursor obtained at the end of step b) is dried at a temperature below 250°C.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'un catalyseur comprenant une phase active de nickel et un support d'alumine, ledit catalyseur comprenant entre 1 et 50% en poids de nickel élémentaire par rapport au poids total du catalyseur, le nickel étant réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, et à cœur du support, lequel procédé comprend les étapes suivantes : a) on imprègne ledit support avec un volume V1 d'une solution d'heptanol compris entre 0,2 et 0,8 fois le volume poreux total VPT dudit support pour obtenir un support imprégné; b) on imprègne le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) avec une solution comprenant un précurseur de la phase active de nickel pour obtenir un précurseur de catalyseur; c) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) à une température inférieure à 250°C.

WO 2023/001642 A1

## PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR COMPRENANT UNE PHASE ACTIVE DE NICKEL REPARTIE EN CROUTE VIA IMPREGNATION D'HEPTANOL

### 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 des hydrocarbures insaturés, et plus particulièrement, d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés ou d'hydrogénation des aromatiques.

### 10 Etat de la technique

Les composés organiques mono-insaturés tels que par exemple l'éthylène et le propylène, sont à la source de la fabrication de polymères, de matières plastiques et d'autres produits chimiques à valeur ajoutée. Ces composés sont obtenus à partir du gaz naturel, du naphta ou du gazole qui ont été traités par des procédés de vapocraquage ou de craquage catalytique.

15 Ces procédés sont opérés à haute température et produisent, en plus des composés mono-insaturés recherchés, des composés organiques polyinsaturés tels que l'acétylène, le propadiène et le méthylacétylène (ou propyne), le 1-2-butadiène et le 1-3-butadiène, le vinylacétylène et l'éthylacétylène, et d'autres composés polyinsaturés dont le point d'ébullition correspond à la fraction essence C5+ (essences contenant des composés hydrocarbonés  
20 ayant 5 atomes de carbone ou plus), en particulier des composés styréniques ou indéniques. Ces composés polyinsaturés sont très réactifs et conduisent à des réactions parasites dans les unités de polymérisation. Il est donc nécessaire de les éliminer avant de valoriser ces coupes. L'hydrogénation sélective est le principal traitement développé pour éliminer  
25 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 naphènes correspondants.

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

La répartition macroscopique des particules métalliques dans le support constitue un critère  
35 important, principalement dans le cadre de réactions rapides et consécutives telles que les hydrogénations sélectives. Il est généralement souhaitable que ces éléments se situent dans une croûte à la périphérie du support afin d'éviter les problèmes de transfert de matière

intragranulaire pouvant conduire à des défauts d'activité et une perte de sélectivité. De tels catalyseurs sont aussi appelé catalyseurs "eggshell" selon la terminologie anglo-saxonne.

De tels catalyseurs sont largement connus dans le cas des catalyseurs d'hydrogénation sélective à base de palladium. En effet, grâce à la faible teneur en palladium (généralement inférieure à 1 % en poids (1 % pds) de palladium par rapport au catalyseur) et des procédés de préparation adaptés, une croûte fine de palladium à la périphérie des grains de support peut être obtenue (FR2922784, US2010/217052).

Il est souvent proposé de substituer le palladium par le nickel, métal moins actif que le palladium, qu'il est donc nécessaire de disposer en plus grande quantité dans le catalyseur. Ainsi, les catalyseurs à base de nickel ont généralement une teneur en métal entre 5 et 50 % pds de nickel par rapport au catalyseur. Dans ces catalyseurs, le nickel est généralement réparti de façon homogène au sein du support. Une des voies d'amélioration possible de ces catalyseurs en matière d'activité et de sélectivité est de contrôler la répartition du nickel au sein du support en déposant le nickel de façon plus concentrée sur une croûte, à la périphérie du support. De tels catalyseurs sont connus de l'état de l'art.

Le document US 4 519 951 décrit un catalyseur de type « eggshell » avec du nickel sur un support poreux ayant un volume poreux des pores dont la taille est inférieure à 11,7 nm d'au moins 0,2 ml/g et un volume poreux des pores dont la taille est supérieure à 11,7 nm d'au moins 0,1 ml/g. Plus de 50 % du nickel se trouve dans une croûte dont l'épaisseur est égale à 0,15 fois le rayon du support. Ce catalyseur est utilisé pour l'hydrogénation de matières grasses.

Le document CN101890351 décrit un catalyseur supporté de nickel dans lequel plus de 90 % du nickel se trouve dans une croûte de 700 µm d'épaisseur. Le catalyseur est préparé en utilisant une solution ammoniacale pour dissoudre le sel de nickel. Ces catalyseurs sont utilisés dans une application d'hydrogénation sélective.

Le document US2012/0065442 décrit un catalyseur supporté de nickel repartit à la fois sur une croûte d'une épaisseur de 3 à 15 % du diamètre et à cœur, le ratio de concentration en nickel entre la croûte et le cœur étant compris entre 3,0 : 1 et 1,3 : 1. Le dépôt de la phase active de nickel est réalisé par pulvérisation (« *spray coating* » selon la terminologie anglo-saxonne) d'une solution ammoniacale d'un sel de nickel sur le support.

Le document FR3099387 décrit un procédé de préparation d'un catalyseur à base de nickel sur un support d'alumine obtenu selon une méthode bien spécifique, le nickel étant réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, et à cœur du support, l'épaisseur de ladite

croûte étant comprise entre 2% et 15% du diamètre du catalyseur. Le procédé de préparation d'un tel catalyseur nécessite d'une part l'utilisation d'un support d'alumine spécifique ayant subi un traitement hydrothermal en présence d'une solution acide, et d'autre part la réalisation d'une étape de traitement hydrothermal après l'ajout d'un additif organique spécifique sur le précurseur de catalyseur.

### Objets de l'invention

De manière surprenante, la Demanderesse a découvert que la réalisation d'une étape particulière d'imprégnation d'une solution d'heptanol sur un support poreux d'alumine, quel que soit son origine, et cela sans réaliser d'étape de séchage intermédiaire entre l'imprégnation d'heptanol et l'imprégnation du précurseur de la phase active de nickel, permet d'obtenir un catalyseur dans lequel au moins une partie du nickel est répartie sur une croûte à la périphérie du support, l'autre partie du nickel étant répartie au cœur du catalyseur. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, la présence d'heptanol empêche la migration de la phase active de nickel au cœur du support. En effet, une partie seulement de la porosité est occupée par l'heptanol. De plus, l'heptanol et l'eau étant peu miscibles, la couche d'heptanol constitue une barrière à la diffusion du nickel à cœur du support.

La présente invention concerne ainsi un nouveau procédé de préparation d'un catalyseur qui permet l'obtention d'un catalyseur comprenant des performances au moins aussi bonnes, voire meilleures, en terme d'activité et de sélectivité dans le cadre des réactions d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés ou d'hydrogénation des aromatiques, tout en utilisant une quantité de phase de nickel effective inférieure (c'est-à-dire une quantité de nickel se trouvant in-fine en croûte en périphérie du support permettant la réalisation des réactions d'hydrogénation sélective ou d'hydrogénation des aromatiques) à celle utilisée typiquement dans l'état de la technique, ce qui est due à une meilleure répartition de la phase active de nickel dans le support, rendant cette dernière plus accessible aux réactifs.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur comprenant une phase active à base de nickel et un support d'alumine, ledit catalyseur comprenant entre 1 et 50% en poids de nickel élémentaire par rapport au poids total du catalyseur, le nickel étant réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, et à cœur du support, l'épaisseur de ladite croûte étant comprise entre 2% et 15% du diamètre du catalyseur, la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, étant inférieure à 15 nm, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

a) on imprègne ledit support avec un volume  $V_1$  d'une solution d'heptanol compris entre 0,2 et 0,8 fois le volume poreux total  $V_{PT}$  dudit support pour obtenir un support imprégné ;

b) on imprègne le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) avec une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel pour obtenir un précurseur de catalyseur ;

5 c) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) à une température inférieure à 250°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, à l'étape b) le volume V2 de la solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel imprégné sur le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) est tel que le  $V2 = VPT - V1$ .

10

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape c) est réalisée pendant un temps compris entre 0,5 heure et 12 heures.

15

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit procédé comprend en outre une étape d) dans laquelle on calcine le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c) à une température comprise entre 250°C et 600°C.

20

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape d) est réalisée pendant 0,5 heure à 24 heures.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, à l'étape a) ledit volume V1 de ladite solution d'heptanol est compris entre 0,25 et 0,75 fois le volume poreux total VPT dudit support.

25

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, à l'étape a) on utilise une solution de n-heptanol.

30

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit procédé comprend en outre une étape b1) dans laquelle on imprègne soit le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a), soit le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b), avec au moins une solution contenant au moins un composé organique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, ou au moins une fonction alcool, ou au moins une fonction ester, ou au moins une fonction amide, ou au moins une fonction amine, les étapes b) et b1) étant réalisées dans un ordre indifférent, ou simultanément.

35

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le volume V2 de la solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel et le volume V3 de la solution comprenant au moins un composé organique imprégnés sur le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) sont tels que  $V2 + V3 = VPT - V1$ .

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les étapes b) et b1) sont réalisées simultanément.

5 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le volume  $V2'$  de la solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel et au moins un composé organique imprégnés sur le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) est tel que  $V2' = VPT - V1$ .

10 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le rapport molaire entre ledit composé organique introduit à l'étape b1) et l'élément nickel également introduit à l'étape b) est compris entre 0,01 et 5,0 mol/mol.

15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le composé organique de l'étape b1) est choisi parmi l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide tartronique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide pyruvique, l'acide lévulinique, l'éthylène glycol, le propane-1,3-diol, le butane-1,4-diol, le glycérol, le xylitol, le mannitol, le sorbitol, le diéthylène glycol, le glucose, la gamma valérolactone, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, la formamide, la N-méthylformamide, l'acétamide, la N-méthylacétamide, la N,N-diméthylméthanamide, la 2-pyrrolidone, le  $\gamma$ -lactame, la lactamide, l'urée, l'alanine, l'arginine, la lysine, la proline, la sérine, l'EDTA.

20 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, on réalise une étape a1) dans laquelle on laisse mûrir le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) pendant 0,5 heure à 40 heures.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, est inférieure à 13 nm.

## 25 Description de la figure

30 La figure 1 est un schéma représentant la répartition du nickel dans le catalyseur. L'axe des abscisses correspond à l'épaisseur du catalyseur, mesurée depuis le bord du catalyseur (en  $\mu\text{m}$ ). L'axe des ordonnées correspond à la densité en nickel (en gramme de Ni /  $\text{mm}^3$ ). Le nickel est réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, d'épaisseur  $ep1$ , et à cœur du support. La densité en nickel sur la croûte  $d_{\text{croûte}}$  est supérieure à la densité en nickel au cœur du support  $d_{\text{cœur}}$ . L'intervalle de transition entre le cœur et la croûte du catalyseur a une épaisseur notée  $ep2-ep1$ .

## Description détaillée de l'invention

### 1. Définitions

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

Dans la présente description, on entend, selon la convention IUPAC, par micropores les pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm, c'est à dire 0,002  $\mu\text{m}$ ; par mésopores les pores dont le  
10 diamètre est supérieur ou égal à 2 nm, c'est à dire 0,002  $\mu\text{m}$  et inférieur ou égal à 50 nm, c'est à dire 0,05  $\mu\text{m}$  et par macropores les pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm, c'est à dire 0,05  $\mu\text{m}$ .

Afin d'analyser la répartition de la phase métallique sur le support, on mesure une épaisseur  
15 de croûte par microsonde de Castaing (ou microanalyse par microsonde électronique). L'appareil utilisé est un CAMECA XS100, équipé de quatre cristaux monochromateurs permettant l'analyse simultanée de quatre éléments. La technique d'analyse par microsonde de Castaing consiste en la détection de rayonnement X émis par un solide après excitation de ses éléments par un faisceau d'électrons de hautes énergies. Pour les besoins de cette  
20 caractérisation, les grains de catalyseur sont enrobés dans des plots de résine époxy. Ces plots sont polis jusqu'à atteindre la coupe au diamètre des billes ou extrudés puis métallisés par dépôt de carbone en évaporateur métallique. La sonde électronique est balayée le long du diamètre de cinq billes ou extrudés pour obtenir le profil de répartition moyen des éléments constitutifs des solides. Cette méthode, bien connue de l'Homme du métier, est définie dans  
25 la publication de L. Sorbier *et al.* "Measurement of palladium crust thickness on catalyst by EPMA" Materials Science and Engineering 32 (2012). Elle permet d'établir le profil de répartition d'un élément donné, ici le Nickel, au sein du grain. Par ailleurs, la concentration en Ni est définie pour chaque mesure et donc pour chaque pas d'analyse. La densité de Ni au sein du grain est donc définie comme la concentration de Ni par  $\text{mm}^3$ .

30 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™.

La surface spécifique BET est mesurée par physisorption à l'azote selon la norme ASTM  
35 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.

On entend par « taille des particules de nickel » le diamètre des cristallites de nickel 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 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.

La teneur en nickel 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)

Selon l'étape a) du procédé, on imprègne le support d'alumine avec un volume V1 d'une solution d'heptanol compris entre 0,2 et 0,8 fois le volume poreux total (appelé aussi ici VPT) dudit support à imprégner, de préférence entre 0,25 et 0,75.

Par heptanol, on entend les composés organiques comprenant une fonction alcool répondant à la formule chimique brute  $C_7H_{16}O$ . On entend ainsi par heptanol la famille des composés organiques suivants : le heptan-1-ol (ou n-heptanol), le heptan-2-ol, et leurs isomères. De préférence l'étape a) est réalisée en présence de heptan-1-ol.

### Etape a1) (optionnelle)

Après l'étape a), le support imprégné peut être mûri à l'état humide pendant 0,5 heure à 40 heures, de manière préférée pendant 1 heure à 30 heures. L'étape a1) de maturation est de préférence réalisée à une température inférieure ou égale à  $60^\circ\text{C}$ , et plus préférentiellement à température ambiante. Cette étape permet la migration de la solution d'heptanol au cœur du support. Lorsqu'elle est réalisée, l'étape a1) de maturation permet à la solution d'heptanol de renforcer la migration à cœur du support et de libérer une « couronne de pores libres » à la



périphérie du support accessible par le nickel lors de l'étape d'imprégnation du précurseur de la phase active.

### **Etape b)**

5 Lors de l'étape b) du procédé, on imprègne le support poreux d'alumine imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) (ou imprégné mûré obtenu à l'issue de l'étape a1)) avec une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel pour obtenir un précurseur de catalyseur. L'étape d'imprégnation peut être réalisée par imprégnation à sec ou en excès selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier.

10

Le pH de ladite solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel imprégné peut être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base.

15

De manière préférée, ledit précurseur de nickel est introduit en solution aqueuse, par exemple sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, d'oxalate, de complexes formés par un polyacide ou un acide-alcool et ses sels, de complexes formés avec les acétylacétonates, ou de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit support. De manière préférée, on utilise avantageusement comme précurseur de nickel, le nitrate de nickel, le chlorure de nickel, l'acétate de nickel ou le hydroxycarbonate de nickel. De manière très préférée, le précurseur de nickel est le nitrate de nickel.

20

La concentration en nickel en solution est ajustée selon le volume poreux du support encore disponible de façon à obtenir pour le catalyseur supporté, une teneur en nickel comprise entre 25 1 et 50 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, plus préférentiellement entre 2 et 40 % poids et encore plus préférentiellement entre 3 et 35 % poids et encore plus préférentiellement 5 et 25 % poids.

### **Etape b1) (optionnelle)**

30 Lorsqu'on réalise l'étape b1), on imprègne le support poreux d'alumine imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) (ou imprégné mûré obtenu à l'issue de l'étape a1)) ou le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) avec une solution contenant au moins un composé organique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, ou au moins une fonction alcool, ou au moins une fonction ester, ou au moins une fonction amide, ou au moins une 35 fonction amine, lesdites étapes b) et b1) étant réalisées dans un ordre indifférent, ou simultanément.

L'étape d'imprégnation peut être réalisée par imprégnation à sec ou en excès selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier. En effet, il a été en outre remarqué que les catalyseurs préparés en présence d'un composé organique (cités ci-après) sont plus actifs que les catalyseurs préparés en l'absence de ce type de composé organique. Cet effet est lié à la diminution de la taille des particules de nickel.

5

Ladite solution contenant au moins un composé organique comprenant au moins une fonction acide carboxylique est de préférence aqueuse. Ledit composé organique est préalablement au moins partiellement dissous dans ladite solution à la concentration voulue. Le pH de ladite solution peut être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base.

10

Avantageusement, le rapport molaire entre ledit composé organique introduit à l'étape b1) et l'élément nickel également introduit à l'étape b) est compris entre 0,01 et 5,0 mol/mol, de préférence entre 0,05 et 2,0 mol/mol, plus préférentiellement entre 0,1 et 1,5 mol/mol et encore plus préférentiellement entre 0,3 et 1,2 mol/mol.

15

Ledit composé organique comprenant au moins une fonction acide carboxylique peut être un composé organique aliphatique, saturé ou insaturé, ou un composé organique aromatique. De préférence, le composé organique aliphatique, saturé ou insaturé, comprend entre 1 et 9 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 7 atomes de carbone. De préférence, le composé organique aromatique comprend entre 7 et 10 atomes de carbone, de préférence entre 7 et 9 atomes de carbone.

20

Ledit composé organique aliphatique, saturé ou insaturé, ou ledit composé organique aromatique, comprenant au moins une fonction acide carboxylique peut être choisi parmi les acides monocarboxyliques, les acides dicarboxyliques, les acides tricarboxyliques, les acides tétracarboxyliques.

25

Avantageusement, le composé organique comprenant au moins une fonction acide carboxylique est choisi parmi l'acide éthanedioïque (acide oxalique), l'acide propanedioïque (acide malonique), l'acide pentanedioïque (acide glutarique), l'acide hydroxyacétique (acide glycolique), l'acide 2-hydroxypropanoïque (acide lactique), l'acide 2-hydroxypropanedioïque (acide tartronique), l'acide 2-hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylique (acide citrique), l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque (acide tartrique), l'acide 2-oxopropanoïque (acide pyruvique), l'acide 4-oxopentanoïque (acide lévulinique).

30

**Mises en œuvre des étapes b) et b1)**

Le procédé de préparation du catalyseur au nickel peut comporter plusieurs modes de mises en œuvre si l'étape b1) est réalisée. Ils se distinguent notamment par l'ordre d'introduction du composé organique et du précurseur de nickel, la mise en contact du composé organique avec le support pouvant être effectuée soit après la mise en contact du précurseur de nickel avec le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) (ou a1)), soit avant la mise en contact du précurseur de nickel avec le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) (ou a1)), ou soit en même temps que la mise en contact du nickel avec le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) (ou a1)) .

10

Un premier mode de mise en œuvre consiste à effectuer ladite étape b) préalablement à ladite étape b1) (post-imprégnation).

15

Un deuxième mode de mise en œuvre consiste à effectuer ladite étape b1) préalablement à ladite étape b) (pré-imprégnation).

20

Chaque étape b) et b1) d'imprégnation du support imprégné avec le précurseur de nickel, et d'imprégnation du support imprégné éventuellement mûri avec au moins une solution contenant au moins un composé organique comprenant au moins une fonction acide carboxylique est réalisée au moins une fois et peut avantageusement être réalisée plusieurs fois, éventuellement en présence d'un précurseur de nickel et/ou d'un composé organique identique(s) ou différent(s) à chaque étape b) et/ou b1) respectivement, toutes les combinaisons possibles de mises en œuvre des étapes b) et b1) étant incluses dans la portée de l'invention.

25

De préférence, le volume V2 de la solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel et le volume V3 de la solution comprenant au moins un composé organique imprégnés sur le support imprégné éventuellement mûri obtenu à l'issue de l'étape a) sont tels que  $V2 + V3 = VPT - V1$ .

30

Un troisième mode de mise en œuvre consiste à effectuer ladite étape b) et ladite étape b1) simultanément (co-imprégnation). Ce mode de mise en œuvre peut comprendre avantageusement la mise en œuvre d'une ou plusieurs étapes b), éventuellement avec un précurseur de nickel identique ou différent à chaque étape b). En particulier, une ou plusieurs étapes b) précède(nt) et/ou suit(suivent) avantageusement ladite étape de co-imprégnation, éventuellement avec un précurseur de nickel identique ou différent à chaque étape. Ce mode de mise en œuvre peut également comprendre plusieurs étapes de co-imprégnation : les

35

étapes b) et b1) sont effectuées de manière simultanée à plusieurs reprises, éventuellement en présence d'un précurseur de nickel et/ou d'un composé organique identique(s) ou différent(s) à chaque étape de co-imprégnation.

De préférence, les étapes b) et b1) sont réalisées simultanément. De préférence, le volume V2' de la solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel et au moins un composé organique imprégné sur le support obtenu à l'issue de l'étape a) (ou a1)) est tel que  $V2' = VPT - V1$ .

### **Etape c)**

10 L'étape c) de séchage est réalisée avantageusement à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15°C et 180°C, plus préférentiellement entre 30°C et 160°C, encore plus préférentiellement entre 50°C et 150°C, et de manière encore plus préférentielle entre 70°C et 140°C, pendant une durée typiquement 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  
15 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  
20 préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique et en présence d'air ou d'azote.

A l'issue de l'étape c), la présence totale, partielle, ou l'absence de la solution d'heptanol dans le catalyseur n'a pas d'incidence sur l'activité et/ou la sélectivité du catalyseur dans le cadre de l'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés ou l'hydrogénation de composés aromatiques.

25

### **Etape d) (optionnelle)**

L'étape d) de calcination peut être réalisée à une température comprise entre 250°C et 600°C, de préférence entre 350°C et 550°C, pendant une durée typiquement comprise entre 0,5 heure à 24 heures, de façon préférée pendant une durée de 0,5 heure à 12 heures, et de façon  
30 encore plus préférée pendant une durée de 0,5 heure 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.

A l'issue de l'étape d), la présence totale, partielle, ou l'absence de la solution d'heptanol dans le catalyseur n'a pas d'incidence sur l'activité et/ou la sélectivité du catalyseur dans le cadre

de l'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés ou l'hydrogénation de composés aromatiques.

### Etape e) (optionnelle)

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

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

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

Ledit traitement réducteur est réalisé à une température comprise entre 120°C et 500°C, de préférence entre 150°C et 450°C. Lorsque le catalyseur ne subit pas de passivation, ou subit un traitement réducteur avant passivation, le traitement réducteur est effectué à une  
20 température comprise entre 180°C et 500°C, de préférence entre 200°C et 450°C, et encore plus préférentiellement entre 350°C et 450°C. Lorsque le catalyseur a subi au préalable une passivation, le traitement réducteur est généralement effectué à une température comprise entre 120°C et 350°C, de préférence entre 150°C et 350°C.

25 La durée du traitement réducteur est généralement comprise entre 2 heures et 40 heures, de préférence entre 3 heures et 30 heures. La montée en température jusqu'à la température de réduction désirée est généralement lente, par exemple fixée entre 0,1°C/min et 10°C/min, de préférence entre 0,3°C/min et 7°C/min.

30 Le débit d'hydrogène, exprimé en L/heure/gramme de catalyseur est compris entre 0,01 et 100 L/heure/gramme de catalyseur, de préférence entre 0,05 et 10 L/heure/gramme de catalyseur, de façon encore plus préférée entre 0,1 et 5 L/heure/gramme de catalyseur.

### 3. Catalyseur

Le procédé de préparation selon l'invention permet d'obtenir un catalyseur comprenant une phase active à base de nickel et un support d'alumine, ledit catalyseur comprenant entre 1 et

50 % poids de nickel élémentaire par rapport au poids total du catalyseur, le nickel étant réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, et à cœur du support, l'épaisseur de ladite croûte (appelée aussi ep1) étant comprise entre 2% et 15% du diamètre du catalyseur, la taille des particules de nickel, mesurée sous forme oxyde, dans le catalyseur est inférieure à 15 nm.

5

De préférence, le nickel est réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, et à cœur du support, l'épaisseur de ladite croûte (appelée aussi ep1) étant comprise entre 2% et 15% du diamètre du catalyseur, de préférence entre 2,5% et 12% du diamètre du catalyseur, de façon encore plus préférée entre 3% et 10 % du diamètre du catalyseur et de façon encore plus préférée entre 3% et 7,5% du diamètre du catalyseur.

10

De préférence, le ratio de densité en nickel entre la croûte et le cœur (appelé aussi ici  $d_{\text{croûte}}/d_{\text{cœur}}$ ) est supérieur strictement à 3, de préférence supérieur à 3,5 et de préférence compris entre 3,8 et 15 ;

15

De préférence, ladite croûte comprend plus de 25% en poids d'élément nickel par rapport au poids total d'élément nickel contenu dans le catalyseur, de préférence plus de 40% en poids, plus préférentiellement entre 45% et 90% en poids, et encore plus préférentiellement entre 60% et 90% en poids.

20

Avantageusement, l'intervalle de transition entre le cœur et la croûte du catalyseur (appelé aussi ici intervalle de transition cœur/croûte, ou ep2-ep1 d'après les notations de la figure 1), lié à la variation de la densité de nickel mesurée sur l'épaisseur du catalyseur depuis le bord du catalyseur jusqu'au centre du catalyseur, est très abrupte. De préférence, l'intervalle de transition cœur/croûte est compris entre 0,05 % et 3 % du diamètre du catalyseur, de préférence entre 0,5 % et 2,5 % du diamètre du catalyseur.

25

La teneur en nickel dans ledit catalyseur est avantageusement comprise entre 1 et 50 % poids par rapport au poids total du catalyseur, plus préférentiellement entre 2 et 40 % poids et encore plus préférentiellement entre 3 et 35 % poids et encore plus préférentiellement 5 et 25% poids par rapport au poids total du catalyseur. Les valeurs « % poids » se basent sur la forme élémentaire du nickel.

30

Le catalyseur peut être qualifié de catalyseur « semi egg-shell », i.e. la concentration du nickel est plus élevée en périphérie du support que dans le cœur du support, ladite concentration du nickel dans le cœur du support étant non nulle.

35

La surface spécifique du catalyseur est généralement comprise entre 10 m<sup>2</sup>/g et 350 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 25 m<sup>2</sup>/g et 300 m<sup>2</sup>/g, de façon plus préférée entre 40 m<sup>2</sup>/g et 250 m<sup>2</sup>/g.

5 Le volume poreux total du catalyseur est généralement compris entre 0,1 ml/g et 1 ml/g, de préférence compris entre 0,2 ml/g et 0,8 ml/g, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,3 ml/g et 0,7 ml/g.

10 La taille des particules de nickel, mesurée sous forme oxyde, dans le catalyseur est avantageusement inférieure à 15 nm, de préférence inférieure à 13 nm, de préférence inférieure à 10 nm. Lorsque l'étape b1) du procédé selon l'invention est réalisée, alors la taille des particules de nickel, mesurée sous forme oxyde, dans le catalyseur est avantageusement inférieure à 7 nm, de préférence inférieure à 5 nm, plus préférentiellement inférieure à 4 nm, et encore plus préférentiellement inférieure à 3 nm.

15 La phase active du catalyseur ne comprend pas de métal du groupe VIB. Elle ne comprend notamment pas de molybdène ou de tungstène.

Ledit catalyseur (et le support utilisé pour la préparation du catalyseur) est sous forme de grains ayant avantageusement un diamètre compris entre 0,5 mm et 10 mm. Les grains  
20 peuvent avoir toutes les formes connues de l'Homme du métier, par exemple la forme de billes (ayant de préférence un diamètre compris entre 1 mm et 8 mm), d'extrudés, de tablettes, de cylindres creux. De préférence, le catalyseur (et le support utilisé pour la préparation du catalyseur) sont sous forme d'extrudés de diamètre compris entre 0,5 mm et 10 mm, de préférence entre 0,8 mm et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 mm et 2,5 mm et de  
25 longueur comprise entre 0,5 mm et 20 mm. On entend par « diamètre » des extrudés le diamètre 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 est trilobée ou quadrilobée. La forme des lobes peut être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.

30

#### 4. Support

Les caractéristiques de l'alumine, mentionnées dans cette section, correspondent aux caractéristiques de l'alumine avant la réalisation de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention.

35

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.

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, par exemple 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, par exemple le lithium, le sodium ou le potassium, et/ou les alcalino-terreux, par exemple le magnésium, le calcium, le strontium ou le baryum ou encore du soufre.

La surface spécifique BET de l'alumine est généralement comprise entre 10 m<sup>2</sup>/g et 400m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 30 m<sup>2</sup>/g et 350 m<sup>2</sup>/g, de façon plus préférée entre 50 m<sup>2</sup>/g et 300m<sup>2</sup>/g.

Le volume poreux total de l'alumine est généralement compris entre 0,1 ml/g et 1,2 ml/g, de préférence compris entre 0,3 ml/g et 0,9 ml/g, et de manière très préférée compris entre 0,5 ml/g et 0,9 ml/g.

### 5. Procédé d'hydrogénation sélective

La présente invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule, tels que les dioléfines et/ou les acétyléniques et/ou les alcénylaromatiques, aussi appelés styréniques, contenus dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C, lequel procédé étant réalisé à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 200 h<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 h<sup>-1</sup> et 40000 h<sup>-1</sup> lorsque le procédé est réalisé en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur obtenu par le procédé de préparation tel que décrit ci-avant dans la description.

Les composés organiques mono-insaturés tels que par exemple l'éthylène et le propylène, sont à la source de la fabrication de polymères, de matières plastiques et d'autres produits chimiques à valeur ajoutée. Ces composés sont obtenus à partir du gaz naturel, du naphta ou du gazole qui ont été traités par des procédés de vapocraquage ou de craquage catalytique.

Ces procédés sont opérés à haute température et produisent, en plus des composés mono-insaturés recherchés, des composés organiques polyinsaturés tels que l'acétylène, le



propadiène et le méthylacétylène (ou propyne), le 1-2-butadiène et le 1-3-butadiène, le vinylacétylène et l'éthylacétylène, et d'autres composés polyinsaturés dont le point d'ébullition correspond à la coupe C5+ (composés hydrocarbonés ayant au moins 5 atomes de carbone), en particulier des composés dioléfiniques ou styréniques ou indéniques. Ces composés polyinsaturés sont très réactifs et conduisent à des réactions parasites dans les unités de polymérisation. Il est donc nécessaire de les éliminer avant de valoriser ces coupes.

L'hydrogénation sélective est le principal traitement développé pour éliminer spécifiquement les composés polyinsaturés indésirables de ces charges d'hydrocarbures. Elle permet la conversion des composés polyinsaturés vers les alcènes ou aromatiques correspondants en évitant leur saturation totale et donc la formation des alcanes ou 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 selon l'invention, 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 selon l'invention, présente par exemple la composition moyenne suivante : de l'ordre de 90 % poids de propylène, de l'ordre de 1 à 8 % poids de propadiène et de méthylacétylène, le reste étant essentiellement du propane. Dans certaines coupes C3, entre 0,1 et 2 % poids de composés en C2 et de composés en C4 peut aussi être présent.

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

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

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

L'essence de vapocraquage ou essence de pyrolyse, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, correspond à une coupe hydrocarbonée dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 10°C et 250°C. Les hydrocarbures polyinsaturés à hydrogéner présents dans ladite essence de vapocraquage sont en particulier des composés dioléfiniques (butadiène, isoprène, cyclopentadiène...), des composés styréniques (styrène, alpha-méthylstyrène...) et des composés indéniques (indène...). L'essence de vapocraquage comprend généralement la coupe C5-C12 avec des traces de C3, C4, C13, C14, C15 (par exemple entre 0,1 et 3% poids pour chacune de ces coupes). Par exemple, une charge formée d'essence de pyrolyse a généralement une composition suivante: 5 à 30 % poids de composés saturés (paraffines et naphènes), 40 à 80 % poids de composés aromatiques, 5 à 20 % poids de mono-oléfines, 5 à 40 % poids de dioléfines, 1 à 20 % poids de composés alcénylaromatiques, l'ensemble des composés formant 100 %. Elle contient également de 0 à 1000 ppm poids de soufre, de préférence de 0 à 500 ppm poids de soufre.

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

Le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention vise à éliminer lesdits hydrocarbures polyinsaturés présents dans ladite charge à hydrogéner sans hydrogéner les hydrocarbures monoinsaturés. Par exemple, lorsque ladite charge est une coupe C2, le procédé

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

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

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

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

ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 1000 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 100 et 40000 h<sup>-1</sup> pour un procédé réalisé en phase gazeuse.

5 Dans un mode de réalisation selon l'invention, lorsqu'on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une essence de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est généralement compris entre 0,5 et 10, de préférence entre 0,7 et 5,0 et de manière encore plus préférée entre 1,0 et 2,0, la température est comprise entre 0°C et 200°C, de préférence entre 20°C et 200 °C et de manière encore plus préférée entre 30°C et 180°C, la vitesse  
10 volumique horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 0,5 h<sup>-1</sup> 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 MPa et 8,0 MPa, de préférence entre 1,0 MPa et 7,0 MPa et de manière encore plus préférée entre 1,5 MPa et 4,0 MPa.

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

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

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

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

généralement entre 100 h<sup>-1</sup> et 40000 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 500 h<sup>-1</sup> et 30000 h<sup>-1</sup> et la pression est généralement comprise entre 0,1 MPa et 6,0 MPa, de préférence entre 0,2 MPa et 5,0 MPa.

## 5 6. Procédé d'hydrogénation des aromatiques

La présente invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, généralement entre 20°C et 650°C, et de préférence entre 20°C et 450°C. Ladite charge d'hydrocarbures contenant au moins un  
10 composé aromatique ou polyaromatique peut être choisi parmi les coupes pétrolières ou pétrochimiques suivantes : le reformat du reformage catalytique, le kérosène, le gazole léger, le gazole lourd, les distillats de craquage, tels que l'huile de recyclage de FCC, le gazole d'unité de cokéfaction, les distillats d'hydrocraquage.

La teneur en composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans la charge  
15 d'hydrocarbures traitée dans le procédé d'hydrogénation selon l'invention est généralement compris entre 0,1% et 80% en poids, de préférence entre 1% et 50% en poids, et de manière particulièrement préférée entre 2% et 35% en poids, le pourcentage étant basé sur le poids total de la charge d'hydrocarbures. Les composés aromatiques présents dans ladite charge  
20 d'hydrocarbures sont par exemple le benzène ou des alkylaromatiques tels que le toluène, l'éthylbenzène, l'o-xylène, le m-xylène, ou le p-xylène, ou encore des aromatiques ayant plusieurs noyaux aromatiques (polyaromatiques) tels que le naphthalène.

La teneur en soufre ou en chlore de la charge est généralement inférieure à 5000 ppm poids de soufre ou de chlore, de préférence inférieure à 100 ppm poids, et de manière  
25 particulièrement préférée inférieure à 10 ppm poids.

La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques est par exemple réalisée par injection, en courant ascendant ou descendant, de la charge d'hydrocarbures et de l'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe. Ledit  
30 réacteur peut être de type isotherme ou de type adiabatique. Un réacteur adiabatique est préféré. La charge d'hydrocarbures peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs ré-injection(s) de l'effluent, issu dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation des aromatiques, 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  
35 procédé d'hydrogénation des aromatiques selon l'invention peut également être avantageusement réalisée par l'implantation d'au moins dudit catalyseur supporté dans une colonne de distillation réactive ou dans des réacteurs - échangeurs ou dans un réacteur de

type slurry. Le flux d'hydrogène peut être introduit en même temps que la charge à hydrogéner et/ou en un ou plusieurs points différents du réacteur.

L'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. D'une manière générale, l'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques s'effectue à une température comprise entre 30°C et 350°C, de préférence entre 50°C et 325°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 20 MPa, de préférence entre 0,5 MPa et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,05 h<sup>-1</sup> et 50 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup> d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés aromatiques ou polyaromatiques et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, généralement entre 20°C et 650°C, et de préférence entre 20°C et 450°C.

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

La conversion des composés aromatiques ou polyaromatiques est généralement supérieure à 20% en mole, de préférence supérieure à 40% en mole, de manière plus préférée supérieure à 80% en mole, et de manière particulièrement préférée supérieure à 90 % en mole des composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans la charge hydrocarbonée. La conversion se calcule en divisant la différence entre les moles totales des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures et dans le produit par les moles totales des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures.

Selon une variante particulière du procédé selon l'invention, on réalise un procédé d'hydrogénation du benzène d'une charge d'hydrocarbures, tel que le reformat issu d'une unité de reformatage catalytique. La teneur en benzène dans ladite charge d'hydrocarbures est généralement comprise entre 0,1 et 40% poids, de préférence entre 0,5 et 35% poids, et de manière particulièrement préférée entre 2 et 30% poids, le pourcentage en poids étant basé sur le poids total de la charge d'hydrocarbures.

La teneur en soufre ou en chlore de la charge est généralement inférieure à 10 ppm poids de soufre ou chlore respectivement, et de préférence inférieure à 2 ppm poids.

L'hydrogénation du benzène contenu dans la charge d'hydrocarbures peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. Lorsqu'elle est réalisée en phase liquide, un solvant peut être présent, tel que le cyclohexane, l'heptane, l'octane. D'une manière générale, l'hydrogénation du benzène s'effectue à une température comprise entre 30°C et 250°C, de préférence entre 50°C et 200°C, et de manière plus préférée entre

80°C et 180°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, de préférence entre 0,5 MPa et 4 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(benzène) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,05 h<sup>-1</sup> et 50 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup>.

La conversion du benzène est généralement supérieure à 50% en mole, de préférence supérieure à 80% en mole, de manière plus préférée supérieure à 90% en mole et de manière particulièrement préférée supérieure à 98 % en mole.

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

10

### Exemples

Pour tous les catalyseurs mentionnés dans les exemples ci-après, le support est une alumine A présentant une surface spécifique de 80 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux total (VPT) de 0,7 mL/g et un diamètre médian mésoporeux de 12 nm.

15

#### Exemple 1 : Préparation d'une solution aqueuse de précurseur de Ni avec additif

La solution aqueuse S utilisée pour la préparation des catalyseurs B à H est préparée en dissolvant 43,5 g de nitrate de nickel (NiNO<sub>3</sub>, fournisseur Strem Chemicals®) et 7,69 g d'acide malonique (CAS 141-82-2 ; fournisseur Fluka®) dans un volume de 13 mL d'eau distillée. Le ratio molaire additif/Ni est fixé à 0,5. On obtient la solution S dont la concentration en Ni est de 350 g de Ni par litre de solution.

20

#### Exemple 1bis : Préparation d'une solution aqueuse de précurseur de Ni sans additif

La solution aqueuse S' utilisée pour la préparation du catalyseur A est préparée en dissolvant 43,5 g de nitrate de nickel (NiNO<sub>3</sub>, fournisseur Strem Chemicals®) dans un volume de 13 mL d'eau distillée. On obtient la solution S' dont la concentration en Ni est de 350 g de Ni par litre de solution.

25

#### Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur A selon invention [10% poids de Ni – heptanol 25% VRE en pré-imprégnation]

30

10 g d'alumine A sont imprégnés avec 2,4 ml de n-heptanol ajouté au goutte à goutte. Le support imprégné est ensuite laissé à maturer pendant 30 min à 60°C. Ensuite, 7,1 ml de la solution S' préparée à l'exemple 1bis est imprégnée goutte-à-goutte sur le support imprégné. Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. On obtient le catalyseur A contenant 10 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.

35

Les caractéristiques du catalyseur A ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Exemple 3 : Préparation d'un catalyseur B selon invention [10% poids de Ni – heptanol 25% VRE en pré-imprégnation+ additif]

- 5 10 g d'alumine A sont imprégnés avec 2,4 ml de n-heptanol ajouté au goutte à goutte. Le support imprégné est ensuite laissé à maturer pendant 30 min à 60°C. Ensuite, 7,1 ml de la solution S préparée à l'exemple 1 est imprégnée goutte-à-goutte sur le support imprégné. Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.
- 10 On obtient le catalyseur B contenant 10 % 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 : Préparation d'un catalyseur C selon invention [5% poids de Ni – heptanol 25%VRE en pré-imprégnation+ additif]

- 15 10 g d'alumine A sont imprégnés avec 2,4 ml de n-heptanol ajouté au goutte à goutte. Le support imprégné est ensuite laissé à maturer pendant 30 min à 60°C. Ensuite, 3,55 ml la solution S préparée à l'exemple 1 diluée avec de l'eau afin de compléter à 7,1 ml est imprégnée goutte-à-goutte sur le support imprégné. Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est ensuite
- 20 séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.
- On obtient le catalyseur C contenant 5 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.

Les caractéristiques du catalyseur C ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

25

Exemple 5 : Préparation d'un catalyseur D selon invention [10% poids de Ni – heptanol 75% du VRE en pré-imprégnation+ additif]

- 10 g d'alumine A sont imprégnés avec 7,2 ml de n-heptanol ajouté au goutte à goutte. Le support imprégné est ensuite laissé à maturer pendant 30 min à 60°C. Ensuite, 2,4 ml de la
- 30 solution S préparée à l'exemple 1 est imprégnée goutte-à-goutte sur le support imprégné. Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.
- On obtient le catalyseur D contenant 10 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.
- 35 Les caractéristiques du catalyseur D ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.



Exemple 6 : Préparation d'un catalyseur E non-conforme à l'invention [imprégnation classique 10%Ni+ additif]

La solution S préparée à l'exemple 1 est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, sur 10 g d'alumine. Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur E contenant 10 % 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.

Exemple 7 : Préparation d'un catalyseur F non-conforme [10% poids de Ni – heptanol 25%VRE en post-imprégnation]

7,1 ml de la solution S préparée à l'exemple 1 est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, sur 10 g de l'alumine. Les 10 g du précurseur de catalyseur préparé sont imprégnés avec 2,4 ml de n-heptanol ajouté au goutte à goutte. Le solide est ensuite laissé à maturé pendant 30 min à 60°C.

Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur F contenant 10 % 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 : Préparation d'un catalyseur G non-conforme [10% poids de Ni – toluène 25%VRE en pré-imprégnation]

10 g d'alumine A sont imprégnés avec 2,4 ml de toluène ajouté au goutte à goutte. Le support imprégné est ensuite laissé à maturer pendant 30 min à 60°C. Ensuite, 7,1 ml de la solution S préparée à l'exemple 1 est imprégnée goutte-à-goutte sur le support imprégné. Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur G contenant 10 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.

Les caractéristiques du catalyseur G ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Exemple 9 : Préparation d'un catalyseur H non conforme [10% poids de Ni – n-propanol 25% VRE en pré-imprégnation]

10 g d'alumine A sont imprégnés avec 2,4 ml de n-propanol ajouté au goutte à goutte. Le support imprégné est ensuite laissé à maturer pendant 30 min à 60°C. Ensuite, 7,1 ml de la

solution S préparée à l'exemple 1 est imprégnée goutte-à-goutte sur le support imprégné. Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur H contenant 10 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.

Les caractéristiques du catalyseur H ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Catalyseur	« solvant »	Ni (% pds)	Taille des particules (nm)	Epaisseur de croûte / diamètre du grain (%)	$d_{\text{croûte}}/d_{\text{coeur}}$	Teneur en Ni dans la croûte / Ni total (%)
A (conforme)	25% n-heptanol en pré-imprégnation	10	8	6,8	6	68
B (conforme)	25% n-heptanol en pré-imprégnation	10	2,2	6,8	5,9	61
C (conforme)	25% n-heptanol en pré-imprégnation	5	2,1	3,8	13	70
D (conforme)	75% n-heptanol en pré-imprégnation	10	2,3	4,7	11	74
E (non conforme)	-	10	2,3	<1%	1,5	7
F (non conforme)	25% n-heptanol en post-imprégnation	10	2,3	Répartition homogène	-	-
G (non conforme)	25% toluène en pré-imprégnation	10	2,3	Répartition homogène	-	-
H (non conforme)	25% n-propanol en pré-imprégnation	10	2,3	Répartition homogène	-	-

Tableau 1 : Caractéristiques des catalyseurs A à H

Exemple 10 : Tests catalytiques : performances en hydrogénation sélective d'un mélange contenant du styrène et de l'isoprène (A<sub>HYD1</sub>)

Les catalyseurs A à H 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 charge contient également des composés soufrés en très faible teneur : 10 ppm
- 10 ppm pds de soufre introduits sous forme de pentanethiol (fournisseur Fluka®, pureté > 97%) et 100 ppm pds de soufre introduits sous forme de thiophène (fournisseur Merck®, pureté 99%). Cette composition correspond à la composition initiale du mélange réactionnel. Ce mélange de molécules modèles est représentatif d'une essence de pyrolyse.

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

15 fonctionner sous une pression maximale de 100 bar (10 MPa) et des températures comprises entre 5°C et 200°C.

Préalablement à son introduction dans l'autoclave, une quantité de 3 mL de catalyseur est réduite *ex situ* sous un flux d'hydrogène de 1 L/h/g de catalyseur, à 400 °C pendant 16 heures (rampe de montée en température de 1 °C/min), puis elle est transvasée dans l'autoclave, à

20 l'abri de l'air. Après ajout de 214 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC), l'autoclave est fermé, purgé, puis pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène, et porté à la température du test égale à 30°C. Au temps 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-

25 dessus et l'agitation est mise en route à 1600 tr/min. La pression est maintenue constante à 35 bar (3,5 MPa) dans l'autoclave à l'aide d'une bouteille réservoir située en amont du réacteur.

L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à

30 intervalles de temps réguliers : le styrène est hydrogéné en éthylbenzène, sans 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 gramme de Ni.

Les activités catalytiques mesurées pour les catalyseurs A à H sont reportées dans le tableau 2 ci-après. Elles sont rapportées à l'activité catalytique (A<sub>HYD1</sub>) mesurée pour le catalyseur E.

5 Exemple 11 : Tests catalytiques : performances en hydrogénation du toluène (A<sub>HYD2</sub>)

Les catalyseurs A à H décrits dans les exemples ci-dessus sont également testés vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du toluène.

La réaction d'hydrogénation sélective est opérée dans le même autoclave que celui décrit à l'exemple 9.

- 10 Préalablement à son introduction dans l'autoclave, une quantité de 2 mL de catalyseur est réduite *ex situ* sous un flux d'hydrogène de 1 L/h/g de catalyseur, à 400°C pendant 16 heures (rampe de montée en température de 1°C/min), puis elle est transvasée dans l'autoclave, à l'abri de l'air. Après ajout de 216 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC), l'autoclave est fermé, purgé, puis pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa)
- 15 d'hydrogène, et porté à la température du test égale à 80°C. Au temps t=0, environ 26 g de toluène (fournisseur SDS®, pureté > 99,8%) sont introduits dans l'autoclave (la composition initiale du mélange réactionnel est alors toluène 6 % pds / n-heptane 94 % pds) et l'agitation est mise en route à 1600 tr/min. La pression est maintenue constante à 35 bar (3,5 MPa) dans l'autoclave à l'aide d'une bouteille réservoir située en amont du réacteur.
- 20 L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers : le toluène est totalement hydrogéné en méthylcyclohexane. 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 gramme de Ni.
- 25 Les activités catalytiques mesurées pour les catalyseurs A à H sont reportées dans le tableau 2 ci-après. Elles sont rapportées à l'activité catalytique (A<sub>HYD2</sub>) mesurée pour le catalyseur E.

Catalyseur	Teneur en Ni <sup>o</sup> (%)	A <sub>HYD1</sub> (%)	A <sub>HYD2</sub> (%)
A (conforme)	10	105	110
B (conforme)	10	170	200
C (conforme)	5	130	160
D (conforme)	10	185	220
E (non conforme)	10	100	100
F (non conforme)	10	50	50
G (non conforme)	10	70	80
H (non conforme)	10	95	98

Tableau 2 : Comparaison des performances des catalyseurs A à H en hydrogénation sélective d'un mélange contenant du styrène et de l'isoprène (A<sub>HYD1</sub>) et en hydrogénation du toluène (A<sub>HYD2</sub>)

5

Ces exemples montrent bien les performances améliorées des catalyseurs A, B, C et D selon l'invention, par rapport aux catalyseurs E, F, G et H non conformes. Ceci s'explique par la répartition du nickel en croûte sur les catalyseurs A, B, C et D qui leur confèrent une activité nettement améliorée notamment dans les réactions rapides d'hydrogénation. Le catalyseur A malgré le fait que les particules soient plus importantes en taille (8 nm) du fait de la non-utilisation d'acide malonique reste assez performant car le nickel est bien réparti en croûte et donc très accessible. Le catalyseur E est en retrait d'activité du fait de l'imprégnation classique mis en œuvre sans pré-imprégnation d'heptanol. Le catalyseur F a subi une post-imprégnation d'heptanol ce qui ne permet pas une répartition en croûte du nickel. Le catalyseur G est préparé avec une étape de pré-imprégnation au toluène. Ainsi, bien que le toluène soit peu miscible avec l'eau, comme dans le cas de l'heptanol, l'absence de groupements -OH dans la molécule ne lui permet pas une interaction forte avec les -OH du support d'alumine, qui peut expliquer la migration du toluène par l'eau contenue dans la solution de nitrate de nickel lors de l'étape d'imprégnation du nickel. Dans le cas du propanol, les groupements -OH semblent lui permettre bien à la fois d'aller à cœur du support et d'être en interaction avec le support. En revanche, l'eau et le n-propanol étant très miscibles contrairement au couple heptanol/eau, la diffusion à cœur de la solution aqueuse de nitrate de nickel semble avoir lieu compte tenu

10

15

20

à la fois des caractéristiques physico-chimiques du catalyseur final obtenu et des résultats de tests catalytiques. Ainsi, pour les catalyseurs F, G et H, le nickel est réparti de façon homogène dans tout le grain de catalyseur. Les catalyseurs F et G ont dès lors une activité bien en retrait du catalyseur A en  $A_{HYD1}$  et en  $A_{HYD2}$ . Le catalyseur G est encore plus en retrait du fait de la présence de toluène qui perturbe l'imprégnation de la solution de nitrate de nickel.

5

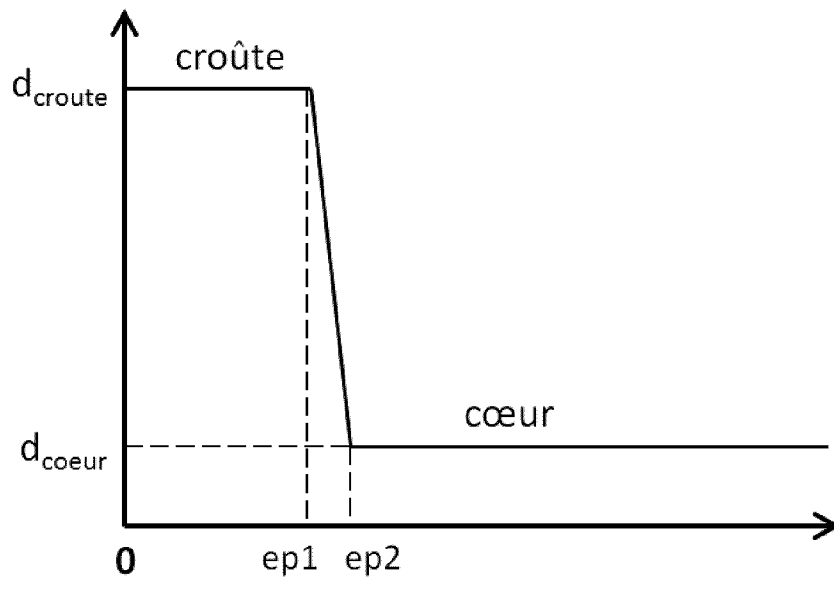
## REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur comprenant une phase active à base de nickel et un support d'alumine, ledit catalyseur comprenant entre 1 et 50% en poids de nickel élémentaire par rapport au poids total du catalyseur, le nickel étant réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, et à cœur du support, l'épaisseur de ladite croûte étant comprise entre 2% et 15% du diamètre du catalyseur, la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, étant inférieure à 15 nm, lequel procédé comprend les étapes suivantes :
- 5 a) on imprègne ledit support avec un volume V1 d'une solution d'heptanol compris entre 0,2 et 0,8 fois le volume poreux total VPT dudit support pour obtenir un support imprégné ;
- b) on imprègne le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) avec une solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel pour obtenir un précurseur de catalyseur ;
- 10 c) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) à une température inférieure à 250°C.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape b) le volume V2 de la solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel imprégné sur le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) est tel que le  $V2 = VPT - V1$ .
- 20 3. Procédé selon des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape c) est réalisée pendant un temps compris entre 0,5 heure et 12 heures.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d) dans laquelle on calcine le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c) à une température comprise entre 250°C et 600°C.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'étape d) est réalisée pendant 0,5 heure à 24 heures.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel à l'étape a) ledit volume V1 de ladite solution d'heptanol est compris entre 0,25 et 0,75 fois le volume poreux total VPT dudit support.
- 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel à l'étape a) on utilise une solution de n-heptanol.



8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel on réalise une étape b1) dans laquelle on imprègne soit le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a), soit le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b), avec au moins une solution contenant au moins un composé organique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, ou au moins une fonction alcool, ou au moins une fonction ester, ou au moins une fonction amide, ou au moins une fonction amine, les étapes b) et b1) étant réalisées dans un ordre indifférent, ou simultanément.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le volume V2 de la solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel et le volume V3 de la solution comprenant au moins un composé organique imprégnés sur le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) sont tels que  $V2 + V3 = VPT - V1$ .
10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, dans lequel les étapes b) et b1) sont réalisées simultanément.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le volume V2' de la solution comprenant au moins un précurseur de la phase active de nickel et au moins un composé organique imprégnés sur le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) est tel que  $V2' = VPT - V1$ .
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel le rapport molaire entre ledit composé organique introduit à l'étape b1) et l'élément nickel également introduit à l'étape b) est compris entre 0,01 et 5,0 mol/mol.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans lequel le composé organique de l'étape b1) est choisi parmi l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide tartronique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide pyruvique, l'acide lévulinique, l'éthylène glycol, le propane-1,3-diol, le butane-1,4-diol, le glycérol, le xylitol, le mannitol, le sorbitol, le diéthylène glycol, le glucose, la gamma valérolactone, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, la formamide, la N-méthylformamide, l'acétamide, la N-méthylacétamide, la N,N-diméthylméthanamide, la 2-pyrrolidone, la  $\gamma$ -lactame, la lactamide, l'urée, l'alanine, l'arginine, la lysine, la proline, la sérine, l'EDTA.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel on réalise une étape a1) dans laquelle on laisse mûrir le support imprégné obtenu à l'issue de l'étape a) pendant 0,5 heure à 40 heures.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, dans lequel la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, étant inférieure à 13 nm.

Figure 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2022/069500**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>B01J 21/04</b> (2006.01)i; <b>B01J 23/755</b> (2006.01)i; <b>B01J 35/00</b> (2006.01)i; <b>B01J 35/02</b> (2006.01)i; <b>B01J 35/10</b> (2006.01)i; <b>B01J 37/00</b> (2006.01)i; <b>B01J 37/02</b> (2006.01)i; <b>B01J 37/08</b> (2006.01)i; <b>B01J 37/16</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		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JANG MIN-SU ET AL. "Facile preparation of egg-shell-type pellet catalysts using immiscibility between hydrophobic solvent and hydrophilic solution: Enhancement of catalytic activity due to position control of metallic nickel inside alumina pellet" <i>APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 530, 16 November 2016 (2016-11-16), pages 211-216 DOI: 10.1016/J.APCATA.2016.11.025 ISSN: 0926-860X, XP029858638 see 2.2 Preparation of pellet catalysts, 3.2 Characterization of egg-shell type pellet catalyst, figures 1, 3 and 4 and table 2	1-15
A	US 2015099622 A1 (KO CHANG HYUN [KR] ET AL) 09 April 2015 (2015-04-09) claims	1-15
X,P	WO 2022002674 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 06 January 2022 (2022-01-06) the whole document	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>17 October 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>24 October 2022</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>de Cauwer, Robby</b> Telephone No.

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

International application No.

**PCT/EP2022/069500**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2015099622	A1	09 April 2015	US	2015099622	A1	09 April 2015
				US	2017072385	A1	16 March 2017
WO	2022002674	A1	06 January 2022	FR	3112087	A1	07 January 2022
				WO	2022002674	A1	06 January 2022

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2022/069500

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>		
<b>INV.</b>	<b>B01J21/04</b>	<b>B01J23/755</b>
	<b>B01J37/00</b>	<b>B01J37/02</b>
		<b>B01J35/00</b>
		<b>B01J35/02</b>
		<b>B01J35/10</b>
		<b>B01J37/08</b>
		<b>B01J37/16</b>
<b>ADD.</b>		
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)		
<b>B01J</b>		
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)		
<b>EPO-Internal, WPI Data</b>		
<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
<b>A</b>	<p><b>JANG MIN-SU ET AL: "Facile preparation of egg-shell-type pellet catalysts using immiscibility between hydrophobic solvent and hydrophilic solution: Enhancement of catalytic activity due to position control of metallic nickel inside alumina pellet", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 530, 16 novembre 2016 (2016-11-16), pages 211-216, XP029858638, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2016.11.025 voir 2.2 Preparation of pellet catalysts, 3.2 Characterization of egg-shell type pellet catalyst, figures 1, 3 et 4 et tableau 2</b></p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	<b>1-15</b>
<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	"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	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"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	
"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)	"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	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
<b>17 octobre 2022</b>	<b>24/10/2022</b>	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	<b>de Cauwer, Robby</b>	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2015/099622 A1 (KO CHANG HYUN [KR] ET AL) 9 avril 2015 (2015-04-09) revendications -----	1-15
X,P	WO 2022/002674 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 6 janvier 2022 (2022-01-06) le document en entier -----	1-15

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/069500

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2015099622 A1	09-04-2015	US 2015099622 A1	09-04-2015
		US 2017072385 A1	16-03-2017
-----			
WO 2022002674 A1	06-01-2022	FR 3112087 A1	07-01-2022
		WO 2022002674 A1	06-01-2022
-----			