

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2020/094378 A1**

(43) Date de la publication internationale  
14 mai 2020 (14.05.2020)

(51) Classification internationale des brevets :  
B01J 35/00 (2006.01) C10G 35/085 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2019/078574

(22) Date de dépôt international :  
21 octobre 2019 (21.10.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1871420 08 novembre 2018 (08.11.2018) FR

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

(72) Inventeurs : HARBUZARU, Bogdan ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). LACOMBE, Sylvie ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). LAVY, Jacques ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). VALLEE, Christophe ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). DEBOLT,

Kevin ; 1715 Old River Road, Williamstown, West Virginia 26187-8221 (US). LE GOFF, Pierre-Yves ; AXENS, 89 bd Franklin Roosevelt, 92500 RUEIL-MALMAISON (FR).

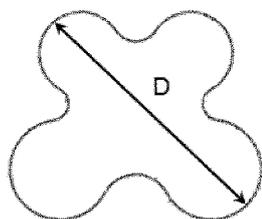
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,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

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

(54) Title: METHOD FOR FIXED-BED REFORMING USING A CATALYST HAVING A PARTICULAR FORM

(54) Titre : PROCÉDE DE REFORMAGE EN LIT FIXE UTILISANT UN CATALYSEUR DE FORME PARTICULIERE

Figure 3a



(57) Abstract: Method for fixed-bed reforming of a hydrocarbon feedstock comprising n-paraffin, naphthenic and aromatic hydrocarbons, at a temperature of between 400 and 700°C, a pressure of between 0.1 and 4 MPa, and a mass flow of feedstock processed per unit mass of catalyst and per hour of between 0.1 and 10 h<sup>-1</sup>, by bringing said feedstock into contact with a catalyst comprising platinum, a promoter metal selected from the group consisting of rhenium and iridium, a halogen selected from the group consisting of fluorine, chlorine, bromine and iodine, and a porous aluminum support in the form of an extrusion characterised by a length 'l' of between 1 and 10 mm, a section comprising four lobes, wherein the largest diameter 'D' of the cross-section of said extrusion is between 1 and 3 mm.

(57) Abrégé : Procédé de reformage en lit fixe d'une charge hydrocarbonée comprenant des hydrocarbures n-paraffiniques, naphthéniques et aromatiques, à une température comprise entre 400 et 700°C, une pression comprise entre 0,1 et 4 MPa, et un débit massique de charge traitée par unité de masse de catalyseur et par heure compris entre 0,1 et 10 h<sup>-1</sup>, par mise en contact de ladite charge avec un catalyseur comprenant du platine, un métal promoteur choisi dans le groupe formé par le rhénium et l'iridium, un halogène choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, et un support poreux d'alumine se présentant sous la forme d'un extrudé caractérisé par une longueur « l » comprise entre 1 et 10 mm, une section comportant quatre lobes dont le plus grand diamètre « D » de la section transversale dudit extrudé est compris entre 1 et 3 mm.



WO 2020/094378 A1

**Publiée:**

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

## PROCEDE DE REFORMAGE EN LIT FIXE UTILISANT UN CATALYSEUR DE FORME PARTICULIERE

### Domaine technique

- 5 L'invention s'applique au domaine technique du raffinage et en particulier au reformage. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de reformage catalytique en lit fixe en utilisant un catalyseur à morphologie spécifique.

### Etat de la technique

- 10 Le procédé de reformage catalytique est un procédé très largement utilisé par les raffineurs pour valoriser l'essence lourde obtenue par distillation. Les hydrocarbures de la charge d'essence lourde (des paraffines et des naphènes) contenant de 5 à 12 atomes de carbone environ par molécule sont transformés au cours de ce procédé en hydrocarbures aromatiques ou à défaut en paraffines branchées. Cette transformation est obtenue à haute
- 15 température (de l'ordre de 500°C), à pression basse à moyenne (3,5 à 25.10<sup>5</sup> Pa) et en présence d'un catalyseur. Le reformage catalytique produit du reformat qui permet d'améliorer l'indice d'octane des coupes pétrolières. Le reformat est majoritairement formé de composés en C5+ (contenant au moins 5 atomes de carbone). Ce procédé produit également un gaz riche en hydrogène, un gaz combustible (formé par des composés en
- 20 C1-C2) et des gaz liquéfiés (formés par des composés en C3-C4). Enfin, il se produit aussi une formation de coke notamment par condensation de noyaux aromatiques formant un produit solide, riche en carbone, qui se dépose sur les sites actifs du catalyseur. Les réactions qui produisent des composés en C1-C4 (appelés aussi C4-) et le coke sont préjudiciables au rendement en reformat et à la stabilité du catalyseur. La forte activité du
- 25 catalyseur doit se conjuguer avec la plus grande sélectivité possible, c'est-à-dire que les réactions de craquage conduisant à des produits légers contenant de 1 à 4 atomes de carbone (C4 -) doivent être limitées.

- Il existe deux grandes catégories de catalyseurs de reformage : d'une part, les catalyseurs
- 30 pour lits fixes (procédé semi-régénératif), d'autre part, les catalyseurs pour lits mobiles (procédé continu). Ce sont des catalyseurs bifonctionnels, c'est-à-dire qu'ils sont constitués de deux fonctions, une métallique et une acide, chacune des fonctions ayant un rôle bien défini dans l'activité du catalyseur. La fonction métallique assure essentiellement la déshydrogénation des naphènes et des paraffines et l'hydrogénation des précurseurs de

5 coke. La fonction acide assure l'isomérisation des naphthènes et des paraffines et la cyclisation des paraffines. La fonction acide est apportée par le support lui-même, le plus souvent une alumine pure halogénée. La fonction métallique est assurée par un métal noble de la famille du platine et au moins un métal additionnel, principalement l'étain pour le procédé continu (lit mobile), et le rhénium dans le procédé semi-régénératif (lit fixe).

10 Ces catalyseurs de reformage sont extrêmement sensibles, outre le coke, à divers poisons ou inhibiteurs susceptibles de dégrader leur activité : en particulier l'azote, les métaux et l'eau. Le coke, en se déposant sur la surface du catalyseur entraîne une perte d'activité au cours du temps qui conduit à des températures de fonctionnement plus élevées, un rendement en reformat plus faible, et une durée de cycle plus faible. Il est donc important de rechercher à augmenter l'activité des catalyseurs pour obtenir des rendements en C5+ élevés à la plus faible température possible, de manière à maximiser la durée de cycle du catalyseur. Il est nécessaire au bout d'une certaine période de régénérer le catalyseur pour  
15 éliminer le coke et les inhibiteurs qui se sont déposés sur ses sites actifs. La régénération des catalyseurs de reformage comprend essentiellement une étape de combustion contrôlée pour en premier lieu éliminer le coke et une étape d'oxychloration qui permet essentiellement de redisperser les métaux et d'ajuster l'acidité de l'alumine par ajout en milieu oxydant de chlore ou de composés organiques chlorés. Les traitements de régénération du catalyseur  
20 s'effectuent dans des conditions très sévères qui peuvent conduire à sa dégradation du fait de la température élevée et de la présence d'eau de combustion. Il est donc important de rechercher à améliorer la stabilité du catalyseur en limitant la formation de coke pour pouvoir ainsi espacer au maximum ces phases de régénération.

25 Généralement, les catalyseurs de reformage se présentent sous la forme de billes, de cylindres ou, plus rarement, de trilobes. Il est bien connu de l'homme du métier que l'étape de mise en forme du catalyseur de reformage revêt une importance du fait de son impact sur la perte de charge subie lors du passage de l'effluent à travers le lit de catalyseur. Il est en effet souhaitable de minimiser cette perte de charge de façon à maîtriser d'une part la  
30 pression opérationnelle du procédé qui a un impact sur les rendements en C5+ et d'autre part à limiter la consommation d'énergie des pompes et compresseurs de l'unité. De même, il est généralement connu que l'activité du catalyseur augmente avec la diminution de la taille des billes, des cylindres ou des trilobes, en cas de limitations diffusionnelles internes.

Cependant, à mesure que la taille des billes, des cylindres ou des trilobes diminue, la perte de charge augmente normalement jusqu' à atteindre des niveaux intolérables. Grâce à l'utilisation de morphologie spécifiques de catalyseur, les pertes de charge peuvent être réduites pour les billes, cylindres ou trilobes plus petits, ce qui augmente l'activité.

## 5 Objets de l'invention

Cependant, à ce jour, aucune différenciation n'a été réellement apportée sur l'avantage de la morphologie d'un catalyseur sur sa stabilité. De façon surprenante, la demanderesse a découvert que la mise en œuvre d'un catalyseur sous forme d'extrudé quadrilobé, i.e. de section comprenant quatre lobes, dans un procédé de reformage en lit fixe permet l'obtention de performances améliorées en termes de stabilité par rapport à celles des catalyseurs sous forme de cylindre, ou sous forme d'extrudés avec d'autres géométries, et en particulier sous forme de trilobe, tout en conservant de bonnes performances en termes d'activité.

Un objet selon l'invention concerne un procédé de reformage en lit fixe d'une charge hydrocarbonée comprenant des hydrocarbures n-paraffiniques, naphthéniques et aromatiques contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule à une température comprise entre 400 et 700°C, une pression comprise entre 0,1 et 4 MPa, et un débit massique de charge traitée par unité de masse de catalyseur et par heure compris entre 0,1 et 10 h<sup>-1</sup>, par mise en contact de ladite charge avec un catalyseur comprenant au moins du platine, au moins un métal promoteur choisi dans le groupe formé par le rhénium et l'iridium, au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, et un support poreux d'alumine se présentant sous la forme d'un extrudé caractérisé par une longueur « l » comprise entre 1 et 10 mm, une section comportant quatre lobes, et de préférence consistant en quatre lobes, section dite quadrilobée, et telle que le plus grand diamètre « D » de la section transversale dudit extrudé est compris entre 1 et 3 mm.

De préférence, le plus grand diamètre « D » de la section transversale dudit extrudé de section quadrilobée, compris entre 1,1 et 2,2 mm.

De préférence, ledit extrudé de section quadrilobée présente une longueur « l » comprise entre 2 et 7 mm.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, ladite section de l'extrudé de section quadrilobée présente des lobes symétriques.

Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, ladite section de l'extrudé de section quadrilobée présente des lobes asymétriques.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, ledit extrudé de section quadrilobée est un extrudé axial.

Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, ledit extrudé de section quadrilobée est un extrudé hélicoïdal ayant un pas de rotation compris entre 10 et 180° par mm.

5 De préférence, la teneur en platine dudit catalyseur par rapport au poids total du catalyseur est comprise entre 0,02 à 2 % poids.

De préférence, la teneur en rhénium ou en iridium dudit catalyseur est comprise entre 0,02 et 10 % en poids par rapport au poids total du catalyseur.

10 De préférence, ledit catalyseur comprend en outre au moins un dopant choisi dans le groupe formé par le gallium, le germanium, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium, le plomb, le bismuth, le titane, le chrome, le manganèse, le molybdène, le tungstène, le rhodium, le zinc et le phosphore.

De préférence, la teneur dudit dopant est comprise entre 0,01 et 2 % en poids par rapport au poids du catalyseur.

15 De préférence, la teneur en halogène dudit catalyseur est comprise entre 0,1 et 15% en poids par rapport au poids total du catalyseur.

De préférence, l'halogène est le chlore et sa teneur est comprise entre 0,5 et 2 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

20 De préférence, la surface spécifique dudit support poreux est comprise entre 150 et 400 m<sup>2</sup>/g.

De préférence, le volume des pores du support dont le diamètre inférieur à 10 microns est compris entre 0,2 et 1 cm<sup>3</sup>/g, et le diamètre moyen des mésopores est compris entre 5 et 20 nm.

## 25 Description détaillée de l'invention

### Définitions

30 Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe IB selon la classification CAS correspond aux métaux de la colonne 11 selon la nouvelle classification IUPAC.

Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie

à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique « Journal of the American Chemical Society », 60, 309, (1938).

On entend par plus grand diamètre « D » le plus grand diamètre du cercle équivalent passant par les extrémités de deux lobes opposées.

5

### Liste des figures

La figure 1 est un graphe illustrant le profil de température :

- d'un catalyseur A (non conforme) comprenant un support sous forme extrudée cylindrique (succession de points sous forme de rond) ;
- 10 - d'un catalyseur B (non conforme) comprenant un support sous forme extrudée trilobée (succession de points sous forme de losange) ;
- d'un catalyseur C conforme à l'invention comprenant un support sous forme extrudée quadrilobée (succession de points sous forme de triangle).

15 L'abscisse représente le temps sous charge (en heures) et l'ordonnée représente la température du lit catalytique (en °C). De ce graphique il est possible de caractériser la stabilité du catalyseur en calculant la pente de la température entre deux temps sous charge donnés. La pente s'exprime ainsi en °C/jour (°C/j). Plus la pente est faible, plus le catalyseur est considéré comme stable.

20 Les figures 2a, 3a et 4a sont des représentations en coupe transversale d'exemples de catalyseurs de type quadrilobe utilisés dans le cadre du procédé selon l'invention. Plus particulièrement, la figure 2a est une représentation en coupe d'un exemple de catalyseur quadrilobe symétrique, la figure 3a est une représentation en coupe d'un exemple de catalyseur quadrilobe asymétrique de type « Butterfly », et la figure 4a est une  
25 représentation en coupe d'un exemple de catalyseur quadrilobe asymétrique de type « Batman ».

Les figures 2b, 3b et 4b représentent des photographies des catalyseurs représentés aux figures 2a, 3a et 4a.

30

### Description détaillée

Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seuls ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

Le procédé de reformage permet d'augmenter l'indice d'octane des fractions essences provenant de la distillation du pétrole brut et/ou d'autres procédés de raffinage. Les procédés de production d'aromatiques fournissent les bases (benzène, toluène et xylène) utilisables en pétrochimie. Ces procédés revêtent un intérêt supplémentaire en contribuant à la production de quantités importantes d'hydrogène indispensable pour les procédés d'hydrotraitement ou hydroconversion de la raffinerie. La charge hydrocarbonée utilisée dans le cadre du procédé selon l'invention contient des hydrocarbures n-paraffiniques, iso-paraffiniques, naphéniques et aromatiques contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule. Cette charge est définie, entre autres, par sa densité et sa composition pondérale.

10

Le procédé de reformage en lit fixe selon l'invention est réalisé par mise en contact d'une charge hydrocarbonée (détaillée ci-après) avec un catalyseur de reformage spécifique (détaillé plus loin dans la description) à une température comprise entre 400 et 700°C, de préférence entre 350 et 550°C, une pression comprise entre 0,1 et 4 MPa, de préférence entre 1 et 3 MPa, et un débit massique de charge traitée par unité de masse de catalyseur et par heure compris entre 0,1 et 10 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,5 et 6 h<sup>-1</sup>. Une partie de l'hydrogène produit est recyclé selon un taux de recyclage molaire (débit d'hydrogène recyclé sur débit de charge hydrocarbonée) compris entre 0,1 et 8, de préférence entre 2 et 7.

20

La charge hydrocarbonée à traiter contient généralement des hydrocarbures paraffiniques, naphéniques et aromatiques contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule. Cette charge est définie, entre autres, par sa densité et sa composition pondérale. Ces charges peuvent avoir un point initial d'ébullition compris entre 40°C et 70°C et un point final d'ébullition compris entre 160°C et 220°C. Elles peuvent également être constituées par une fraction ou un mélange de fractions essences ayant des points d'ébullition initiaux et finaux compris entre 40°C et 220°C. La charge à traiter peut ainsi également être constituée par un naphta lourd ayant un point d'ébullition compris entre 160°C à 200°C.

30

Le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé selon l'invention comprend au moins du platine. La teneur en platine par rapport au poids total du catalyseur peut être comprise entre 0,02 à 2 % poids, de manière préférée entre 0,05 et 1,5 % poids, de manière encore plus préférée entre 0,1 et 0,8 % poids.

Le catalyseur comprend un ou plusieurs métaux promoteurs qui ont pour effet de promouvoir l'activité déshydrogénante du platine, de limiter les réactions parasites de rupture de liaison C-C et de stabiliser la phase métallique. Les métaux promoteurs sont choisis dans le groupe formé par le rhénium et l'iridium. La teneur de chaque métal promoteur peut être comprise  
5 entre 0,02 et 10% poids par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,05 et 5% poids, de manière encore plus préférée entre 0,1 et 2% poids.

Le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre, en outre, au moins un dopant choisi dans le groupe formé par le gallium, le germanium, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium, le plomb, le bismuth, le titane, le chrome, le manganèse, le molybdène, le tungstène, le rhodium, le zinc et le phosphore. De préférence, plusieurs  
10 dopants sont utilisés dans le cadre du procédé selon l'invention. La teneur de chaque dopant peut être comprise par rapport au poids total du catalyseur entre 0,01 à 2 % en poids, de préférence entre 0,01 à 1% en poids, plus préférentiellement entre 0,01 à 0,7% en poids.

Le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé selon l'invention peut comprendre également au moins un halogène utilisé pour acidifier le support d'alumine. La teneur en halogène peut représenter entre 0,1 à 15% en poids par rapport au poids total du catalyseur, de préférence  
15 entre 0,2 à 5 % par rapport au poids total du catalyseur. De préférence, on utilise un seul halogène, en particulier le chlore. Lorsque le catalyseur comprend un seul halogène qui est le chlore, la teneur en chlore est comprise entre 0,5 et 2 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

Le support poreux du catalyseur utilisé dans le cadre du procédé selon l'invention est à base  
25 d'alumine. La ou les alumines du support poreux utilisées dans le catalyseur peuvent être de type  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$  ou  $\delta$ . De manière préférée, elles sont de type  $\gamma$  ou  $\delta$ . De manière encore plus préférée, elles sont de type  $\gamma$ .

Avantageusement, la surface spécifique dudit support poreux est comprise entre 150 et 400  
30  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence entre 150 et 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manière encore plus préférée entre 160 et 250  $\text{m}^2/\text{g}$ . Le volume des pores de diamètre inférieur à 10 microns est de préférence compris entre 0,2 et 1  $\text{cm}^3/\text{g}$ , de manière préférée entre 0,4 et 0,9  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Le diamètre moyen des mésopores (pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm) est de préférence compris entre 5 et 20 nm, de manière préférée entre 7 et 16 nm.

Selon un aspect essentiel de l'invention, la morphologie spécifique du support poreux permet d'augmenter de manière inattendue la stabilité du catalyseur tout en préservant une activité au moins aussi bonne que l'activité des catalyseurs de reformage se présentant sous la forme d'extrudés de type cylindre ou trilobe.

5 Le support poreux se présente sous la forme d'extrudés dont la section comprend quatre lobes, et de préférence est constitué de quatre lobes. La section de l'extrudé (perpendiculaire à l'axe d'extrusion) peut présenter des lobes symétriques. A titre d'exemple et sans caractère limitatif, les figures 2a et 2b présentent un exemple d'extrudé quadrilobe possédant des lobes symétriques (les quatre lobes sont identiques). La section de l'extrudé  
10 (perpendiculaire à l'axe d'extrusion) peut également présenter des lobes asymétriques. A titre d'exemple et sans caractère limitatif, les figures 3a à 4b présentent un exemple d'extrudé quadrilobe possédant des lobes asymétriques (c'est-à-dire qu'au moins un lobe est différent des autres lobes).

Le support poreux peut se présenter sous la forme d'un extrudé de section quadrilobée droit  
15 ou sous la forme d'un extrudé hélicoïdal ayant un pas de rotation compris entre 10 et 180° par mm.

Plus particulièrement, la longueur de l'extrudé de section quadrilobée est comprise entre 1 et 10 mm, de préférence entre 2 et 7 mm.

Le plus grand diamètre « D » de la section transversale de l'extrudé de section quadrilobée  
20 est de préférence compris entre 1 et 3 mm, de manière préférée entre 1,1 et 2,2 mm. On entend par plus grand diamètre « D » le plus grand diamètre du cercle équivalent passant par les extrémités de deux lobes opposées.

Le support poreux à base d'alumine peut être synthétisé par différentes méthodes connues  
25 par l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation, le support poreux à base d'alumine est préparé à partir d'une poudre de boehmite obtenue par hydrolyse d'alcoolates d'aluminium. Des exemples de poudre de boehmite préparée par hydrolyse d'alcoolates d'aluminium peuvent être trouvés  
30 en forme, par exemple par malaxage et extrusion. Un ou plusieurs traitements thermiques peuvent ensuite conduire à l'obtention de l'alumine. De manière préférée, le traitement thermique est une calcination sous air sec à une température comprise entre 540°C et 800°C.

Selon un autre mode de réalisation, le support poreux à base d'alumine est préparé à partir d'une poudre de boehmite obtenue par une réaction de précipitation à partir de sels d'aluminium. La poudre de boehmite peut par exemple être obtenue par précipitation de solutions basiques et/ou acides de sels d'aluminium induite par changement de pH ou toute  
5 autre méthode connue de l'homme de métier. Ce gel est ensuite mis en forme, par exemple par malaxage-extrusion. Puis on effectue une série de traitements thermiques du produit conduisant à l'obtention de l'alumine. Cette méthode est également décrite dans la partie intitulée « Alumina » de P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.L. Le Loarer, J.P. Jolivet et C. Froidefond, dans « Handbook of Porous Solids » (F. Schüth, K.S.W. Sing et J.  
10 Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002).

De manière préférée, le support poreux est préparé à partir d'une poudre de boehmite obtenue par hydrolyse d'alcoolates.

15 Le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé selon l'invention peut être préparé par dépôt de ses différents constituants sur le support d'alumine. Le dépôt de chaque constituant peut être effectué sur le support d'alumine avant ou après mise en forme de celui-ci. Les constituants peuvent être introduits successivement dans n'importe quel ordre, à partir d'une solution ou de solutions distinctes. Dans ce dernier cas, on peut procéder à des séchages  
20 et/ou des calcinations intermédiaires.

Le dépôt des différents constituants du catalyseur peut être effectué par des techniques classiques, en phase liquide ou en phase gazeuse, à partir de composés précurseurs appropriés. Lorsque le dépôt des différents constituants du catalyseur est effectué avant la  
25 mise en forme du support, les techniques employées peuvent être par exemple l'imprégnation à sec ou en excès sur poudre de boehmite, ou encore le mélange de la(les) solution(s) contenant le constituant lors de l'étape de malaxage ou de mélange avant extrusion. Lorsque le dépôt est effectué sur le support d'alumine mis en forme, les techniques employées peuvent être par exemple l'imprégnation à sec, l'imprégnation par  
30 excès de solution. Des étapes de lavage et/ou séchage et/ou calcination peuvent éventuellement être menées avant chaque nouvelle étape d'imprégnation.

Le dépôt du platine peut être effectué par des techniques classiques, notamment l'imprégnation à partir d'une solution aqueuse ou organique d'un précurseur du platine ou

contenant un sel ou un composé du platine. A titre d'exemple de sels ou de composés utilisables, on peut citer l'acide hexachloroplatinique, les composés ammoniaqués, le chloroplatinate d'ammonium, le chlorure de platine, le dichlorure de platine dicarbonyle et l'acide hexahydroxyplatinique. Les composés ammoniaqués peuvent être par exemple les sels de platine II tetraamines de formule  $Pt(NH_3)_4X_2$ , les complexes de platine avec les halogènes-polycétones et les composés halogénés de formule  $H(Pt(acac)_2X)$  dans lesquels l'élément X est un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore, le fluor, le brome et l'iode, et de préférence le chlore, et le groupe acac représente le reste de formule  $C_5H_7O_2$  dérivé de l'acétylacétone. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut citer les hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques ou aromatiques, et les composés organiques halogénés ayant par exemple 1 à 12 atomes de carbone par molécule. On peut citer par exemple le n-heptane, le méthylcyclohexane, le toluène et le chloroforme. On peut aussi utiliser des mélanges de solvants. Le dépôt du platine peut intervenir à tout moment lors de la préparation du catalyseur. Il peut être effectué isolément ou simultanément au dépôt d'autres constituants, par exemple du ou des métaux promoteurs.

Le dépôt du ou des dopants et/ou du ou des promoteurs peut être effectué également par des techniques classiques à partir de composés précurseurs tels que les composés phosphorés, les halogénures, les nitrates, les sulfates, les acétates, les tartrates, les citrates, les carbonates, les oxalates des métaux dopants et les complexes du type amine. Dans le cas de dopants ou précurseurs métalliques, tout autre sel ou oxyde de ces métaux soluble dans l'eau, les acides, ou dans un autre solvant approprié, convient également comme précurseur. A titre d'exemples de tels précurseurs, on peut ainsi citer l'acide perrhénique, les perrhénates, les chromates, les molybdates, les tungstates, le chlorure de gallium, le nitrate de gallium, l'acétate de thallium, le nitrate de thallium, l'acétylacétonate d'indium, le nitrate d'indium, l'acétate d'indium, le trifluoroacétate d'indium, le chlorure d'indium, l'acétate de bismuth, le nitrate de bismuth,  $H_3PO_4$ , une solution de  $(NH_4)_2HPO_4$ , une solution de  $Na_2HPO_4$  et une solution de  $Na_3PO_4$ . On peut aussi introduire le ou les dopants, par mélange d'une solution aqueuse de leur(s) composé(s) précurseur(s) avec le support avant sa mise en forme.

Le dépôt du ou des dopants et/ou du ou des promoteurs peut être effectué à l'aide d'une solution d'un composé organométallique desdits métaux dans un solvant organique. Dans ce cas, on effectue par exemple ce dépôt après celui du platine, puis on calcine le solide et on

effectue éventuellement une réduction sous hydrogène pur ou dilué à haute température, par exemple entre 300 et 500°C. Les composés organométalliques sont choisis dans le groupe constitué par les complexes dudit métal promoteur et les hydrocarbylemétaux tels que les alkyl, cycloalkyl, aryl, alkylaryl et arylalkyl métaux. On peut également employer des composés du type alcoolate ou des composés organohalogénés. On peut citer en particulier le tétrabutylétain dans le cas où le dopant est l'étain, et le triphénylindium dans le cas où le dopant est l'indium. Le solvant d'imprégnation peut être choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures paraffiniques, naphéniques ou aromatiques contenant de 6 à 12 atomes de carbone par molécule et les composés organiques halogénés contenant de 1 à 12 atomes de carbone par molécule. On peut citer par exemple le n-heptane, le méthylcyclohexane et le chloroforme. On peut aussi utiliser des mélanges des solvants définis ci-dessus.

L'halogène, de manière préférée le chlore, peut être introduit dans le catalyseur en même temps qu'un autre constituant métallique, par exemple dans les cas où on utilise un halogénure comme composé précurseur du métal de la famille du platine, du métal promoteur ou du métal dopant.

L'halogène peut également être ajouté au moyen d'une imprégnation par une solution aqueuse de l'acide correspondant, par exemple l'acide chlorhydrique, à tout moment de la préparation. Un protocole typique consiste à imprégner le solide de façon à introduire la quantité d'halogène souhaitée. Le catalyseur est maintenu en contact avec la solution aqueuse pendant au moins 30 minutes pour déposer cette quantité d'halogène.

Le chlore peut également être ajouté au catalyseur au moyen d'un traitement d'oxychloration. Un tel traitement peut par exemple être effectué entre 350 et 550°C pendant deux heures sous un débit d'air contenant la quantité de chlore souhaitée et contenant éventuellement de l'eau.

Lorsque les divers précurseurs utilisés dans la préparation du catalyseur ne contiennent pas d'halogène ou contiennent de l'halogène en quantité insuffisante, il peut être nécessaire d'ajouter un composé halogéné lors de la préparation. Tout composé connu de l'homme de métier peut être utilisé et incorporé à l'une quelconque des étapes de préparation du catalyseur. En particulier, il est possible d'utiliser des composés organiques tels que des halogénures de méthyle ou d'éthyle, par exemple du dichlorométhane, du chloroforme, du dichloroéthane, du méthylchloroforme ou du tétrachlorure de carbone.

La mise en forme du support poreux par extrusion, méthode bien connue de l'Homme du métier, peut être réalisée avant ou après le dépôt de tous les constituants sur ledit support poreux. La géométrie de la filière, qui confère leur forme aux extrudés, est telle que l'extrudé présente une section comportant quatre lobes et dont le plus grand diamètre « D » de la section transversale dudit extrudé est compris entre 1 et 3 mm. Après mise en forme du support poreux et le dépôt de tous les constituants, on procède à un traitement thermique final entre 300 et 1000°C, qui peut ne comporter qu'une seule étape à une température de 400 à 900°C de préférence, et sous atmosphère contenant de l'oxygène, et de préférence en présence d'oxygène libre ou d'air sec. Ce traitement correspond à l'étape de séchage-calcination suivant le dépôt du dernier constituant.

Avant son utilisation, le catalyseur est soumis à un traitement sous hydrogène et à un traitement à l'aide d'un précurseur soufré afin d'obtenir une phase métallique active et sélective. La procédure de ce traitement sous hydrogène, aussi appelée réduction sous hydrogène, consiste à maintenir le catalyseur dans un courant d'hydrogène pur ou dilué à une température comprise entre 100 et 600°C, et de préférence entre 200 et 580°C, pendant 30 minutes à 6 heures. Cette réduction peut être effectuée aussitôt après la calcination, ou plus tard chez l'utilisateur. Il est aussi possible de réduire directement le produit séché chez l'utilisateur. La procédure de traitement à l'aide d'un précurseur soufré s'effectue après la réduction. Elle permet d'obtenir un catalyseur sulfuré dont la teneur totale en soufre est comprise entre 700 et 1600 ppm par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 800 et 1400 ppm et de manière encore plus préférée entre 800 et 1300 ppm. Par "teneur totale en soufre", on entend au sens de la présente invention, la quantité totale de soufre présent sur le catalyseur final obtenu à l'issue de l'étape de sulfuration, le soufre pouvant être sous forme de sulfate et/ou de soufre à l'état réduit. Le traitement au soufre (aussi appelé sulfuration) s'effectue par toute méthode bien connue de l'homme du métier. Par exemple, le catalyseur sous forme réduite est mis en contact avec un précurseur soufré pendant 1 heure à une température entre 450 et 580°C en présence d'hydrogène pur ou dilué. Le précurseur soufré peut être du disulfure de diméthyle, du sulfure de dihydrogène, des mercaptans légers, des sulfures organiques comme par exemple le diméthyldisulfure.

Ainsi, selon un exemple non limitatif, on peut préparer le catalyseur par un procédé de fabrication comprenant les étapes suivantes :

- 1) on prépare un support poreux à base d'alumine ;
- 2) éventuellement, on imprègne ledit support poreux d'alumine avec une solution contenant un précurseur de chlore ;
- 3) on imprègne ledit support d'alumine obtenue à l'étape 1) ou 2) avec au moins une solution d'au moins un précurseur du platine ;
- 4) on imprègne ledit support obtenu à l'étape précédente avec au moins une solution d'au moins un précurseur de métal promoteur ;
- 5) on imprègne ledit support obtenu à l'étape précédente avec au moins une solution d'au moins un dopant, cette étape étant optionnelle ;
- 6) on sèche et calcine ledit support obtenu à l'étape 4) ou 5) pour obtenir un catalyseur sous forme d'oxyde ;
- 7) on réduit sous hydrogène pur le catalyseur sous forme d'oxyde obtenu à l'étape précédente à une température comprise par exemple entre 100 et 600°C et pendant 30 minutes à 6 heures pour obtenir un catalyseur réduit ;
- 8) on met en contact le catalyseur réduit obtenu à l'étape précédente avec au moins un précurseur soufré par exemple, pendant au moins une heure à une température comprise entre 450° et 580°C.

20

Les étapes (2), (3), (4) et (5) dont l'ordre peut être inversé, peuvent être effectuées simultanément ou successivement. Au moins une des étapes (2), (3), (4) et (5) peut être effectuée avant l'étape de mise en forme du support. Ainsi, si le support poreux à base d'alumine selon l'étape 1) n'est pas approvisionnée directement sous la forme d'un extrudé de longueur « l » comprise entre 1 et 10 mm et de section comportant quatre lobes telle que le plus grand diamètre « D » de la section transversale dudit extrudé est compris entre 1 et 3 mm, alors la mise en forme du support peut être réalisée entre l'une des étapes 1) à 6) (c'est-à-dire avant l'étape finale de séchage-calcination).

30 L'invention va maintenant être décrite dans les exemples de réalisation suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

**EXEMPLES**Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur A non conforme (support sous forme d'extrudé en cylindre)

5 Une poudre de boehmite commerciale, issue d'une réaction d'hydrolyse d'alcoolates d'aluminium est malaxée avec de l'eau puis extrudée au travers d'une filière cylindrique de diamètre 2 mm et calcinée à 740 °C. 20 g de ce support sont mis en contact pendant 3 heures avec 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique comprenant 0,2 g de chlore. La solution d'imprégnation est alors soutirée. Le solide ainsi obtenu est séché 1 heure à 120°C puis calciné pendant 2 heures à 450°C. 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse  
10 d'acide hexachloroplatinique comprenant 0,07 g de platine sont ensuite mis en contact avec le support obtenu à l'issue de l'étape précédente pendant 3 heures. La quantité d'acide chlorhydrique est ajustée afin d'avoir une teneur en chlore de 1,1% poids dans le catalyseur final. La solution d'imprégnation est alors soutirée. 60 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse  
15 comprenant 0,09 g de rhénium introduit sous forme de perrhénate d'ammonium sont ensuite mis en contact avec le support obtenu à l'issue de l'étape précédente pendant 3 heures. La solution d'imprégnation est alors soutirée. Le catalyseur ainsi obtenu est séché 1 heure à 120°C, calciné pendant 2 heures à 520°C puis réduit sous hydrogène 2 heures à 520°C. Le catalyseur est alors sulfuré avec un mélange hydrogène/H<sub>2</sub>S (1%vol. d'H<sub>2</sub>S) pendant 9 minutes à 520°C (débit: 0,15 l/min en conditions normales de température et de pression).  
20 Le catalyseur final contient 0,25 % poids de platine, 0,25% poids de rhénium, et 1,1 % poids de chlore par rapport au poids total du catalyseur.

Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur B non conforme (support sous forme d'extrudé trilobé)

25 Le catalyseur est préparé selon un protocole identique à l'exemple 1 à l'exception du fait que l'extrusion est faite au travers d'une filière trilobe dont le plus grand diamètre « D » est de 2 mm.

Exemple 3 : Préparation d'un catalyseur C conforme (support sous forme d'extrudé quadrilobé)

30 Le catalyseur est préparé selon un protocole identique à l'exemple 1 à l'exception du fait que l'extrusion est faite au travers d'une filière quadrilobe symétrique (telle que représentée en figure 2a) dont le plus grand diamètre « D » est de 2 mm.

Exemple 4 : Test catalytique

Les catalyseurs A à C sont testés pour la transformation d'une charge hydrocarbonée de type naphtha issue de la distillation de pétrole, dont les caractéristiques sont les suivantes :

densité à 15°C : 0,761 kg/dm<sup>3</sup>

5 paraffines / naphthènes / aromatiques : 44,1 / 38,7 / 17,2 % vol

Cette transformation est réalisée dans une unité de test pilote en lit traversé en présence d'hydrogène. Le test est conduit en utilisant les conditions opératoires suivantes :

pression totale : 1,2 MPa

10 débit de charge : 4,8 kg par kg de catalyseur par heure

indice d'octane recherche : 102

rapport molaire hydrogène recyclé sur charge hydrocarbonée : 2,5.

15 Tous les tests des catalyseurs ont été réalisés à une température variable mais permettant d'obtenir un indice d'octane recherche (indice RON) constant et égal à 102.

20 Le profil de température des catalyseurs A à C est représenté en figure 1. De ce graphique il est possible de caractériser la stabilité du catalyseur en calculant la pente de la température entre deux temps sous charge donnés. La pente s'exprime ainsi en °C/jour (°C/j). Plus la pente est faible, plus le catalyseur est considéré comme stable. Le catalyseur C est plus stable que les catalyseurs A et B, la pente représentative de la croissance de la température en fonction du temps sous charge étant la plus faible (cf. tableau 1 ci-après). Cette meilleure stabilité est également corrélée à une teneur en carbone (représentative du coke déposé sur le catalyseur) en fin de test plus faible (cf. tableau 1 ci-après).

25

	Pente de température entre 72 et 312 heures (°C/j)	Teneur en carbone en fin de test (%pds)
Catalyseur A	2,2	10,6
Catalyseur B	1,9	9,4
Catalyseur C	1,7	9

Tableau 1 : Stabilité des catalyseurs A à C et teneur en carbone

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de reformage en lit fixe d'une charge hydrocarbonée comprenant des hydrocarbures n-paraffiniques, naphthéniques et aromatiques contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule à une température comprise entre 400 et 700°C, une pression comprise entre 0,1 et 4 MPa, et un débit massique de charge traitée par unité de masse de catalyseur et par heure compris entre 0,1 et 10 h<sup>-1</sup>, par mise en contact de ladite charge avec un catalyseur comprenant au moins du platine, au moins un métal promoteur choisi dans le groupe formé par le rhénium et l'iridium, au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, et un support poreux d'alumine se présentant sous la forme d'un extrudé caractérisé par une longueur « l » comprise entre 1 et 10 mm, une section comportant quatre lobes et telle que le plus grand diamètre « D » de la section transversale dudit extrudé est compris entre 1 et 3 mm.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le plus grand diamètre « D » de la section transversale dudit extrudé est compris entre 1,1 et 2,2 mm.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, dans lequel ledit extrudé présente une longueur « l » comprise entre 2 et 7 mm.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ladite section de l'extrudé présente des lobes symétriques.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ladite section de l'extrudé présente des lobes asymétriques.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ledit extrudé est un extrudé axial.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ledit extrudé est un extrudé hélicoïdal ayant un pas de rotation compris entre 10 et 180° par mm.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la teneur en platine dudit catalyseur par rapport au poids total du catalyseur est comprise entre 0,02 à 2 % poids.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la teneur en rhénium ou en iridium dudit catalyseur est comprise entre 0,02 et 10 % en poids par rapport au poids total du catalyseur.
- 5
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ledit catalyseur comprend en outre au moins un dopant choisi dans le groupe formé par le gallium, le germanium, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium, le plomb, le bismuth, le titane, le chrome, le manganèse, le molybdène, le tungstène, le rhodium, le zinc et le phosphore.
- 10
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel la teneur dudit dopant est compris entre 0,01 et 2 % en poids par rapport au poids du catalyseur.
- 15
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la teneur en halogène dudit catalyseur est comprise entre 0,1 et 15% en poids par rapport au poids total du catalyseur.
- 20
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'halogène est le chlore et sa teneur est comprise entre 0,5 et 2 % poids par rapport au poids total du catalyseur.
- 25
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la surface spécifique dudit support poreux est comprise entre 150 et 400 m<sup>2</sup>/g.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le volume des pores du support dont le diamètre inférieur à 10 microns est compris entre 0,2 et 1 cm<sup>3</sup>/g, et le diamètre moyen des mésopores est compris entre 5 et 20 nm.

Figure 1

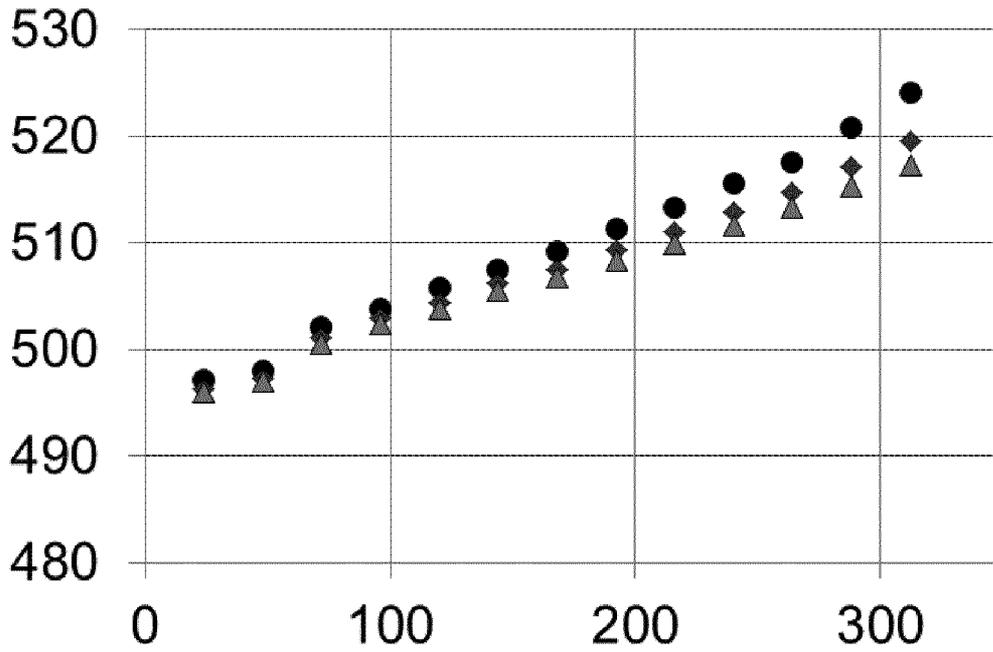


Figure 2a

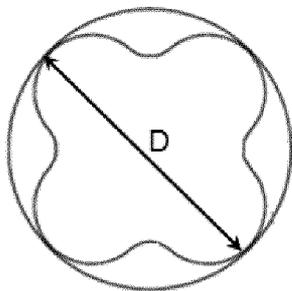


Figure 2b

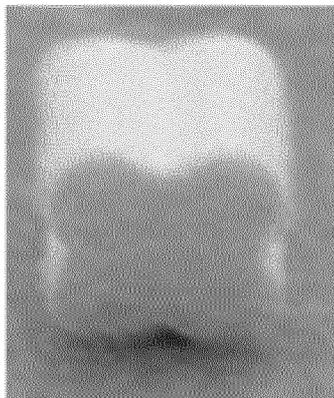


Figure 3a

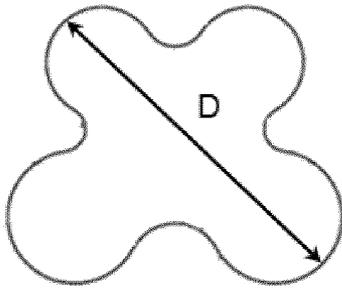


Figure 3b

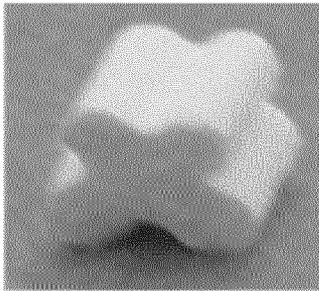
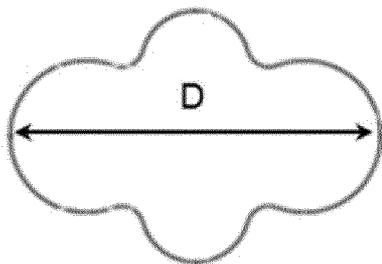
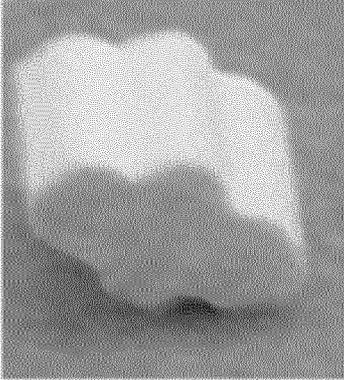


Figure 4a



**Figure 4b**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2019/078574**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>B01J 35/00</i> (2006.01)i; <i>C10G 35/085</i> (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, 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	US 3857780 A (GUSTAFSON W) 31 December 1974 (1974-12-31) the whole document	1-15
A	EP 2441516 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 18 April 2012 (2012-04-18) claims	1-15
A	US 4328130 A (KYAN CHWAN P) 04 May 1982 (1982-05-04) figures	1-15
A	US 3674680 A (HOEKSTRA GERALD B ET AL) 04 July 1972 (1972-07-04) figures	1-15
<input 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>08 January 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>16 January 2020</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>Van der Poel, Wim</b>  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/EP2019/078574**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	3857780	A	31 December 1974	NONE			
EP	2441516	A1	18 April 2012	CN	102553621	A	11 July 2012
				EP	2441516	A1	18 April 2012
				FR	2966058	A1	20 April 2012
				JP	5932284	B2	08 June 2016
				JP	2012086213	A	10 May 2012
				RU	2011141833	A	20 April 2013
				US	2012091038	A1	19 April 2012
				ZA	201107397	B	25 July 2012
US	4328130	A	04 May 1982	CA	1158627	A	13 December 1983
				DE	3141942	A1	05 August 1982
				GB	2087251	A	26 May 1982
				JP	H0442067	B2	10 July 1992
				JP	S57110337	A	09 July 1982
				NL	8104315	A	17 May 1982
				US	4328130	A	04 May 1982
US	3674680	A	04 July 1972	NONE			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/078574

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J35/00 C10G35/085 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) 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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 857 780 A (GUSTAFSON W) 31 décembre 1974 (1974-12-31) le document en entier -----	1-15
A	EP 2 441 516 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 18 avril 2012 (2012-04-18) revendications -----	1-15
A	US 4 328 130 A (KYAN CHWAN P) 4 mai 1982 (1982-05-04) figures -----	1-15
A	US 3 674 680 A (HOEKSTRA GERALD B ET AL) 4 juillet 1972 (1972-07-04) figures -----	1-15
<input 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 8 janvier 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/01/2020
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 Van der Poel, Wim

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/078574

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3857780	A	31-12-1974	AUCUN	
-----				
EP 2441516	A1	18-04-2012	CN 102553621 A	11-07-2012
			EP 2441516 A1	18-04-2012
			FR 2966058 A1	20-04-2012
			JP 5932284 B2	08-06-2016
			JP 2012086213 A	10-05-2012
			RU 2011141833 A	20-04-2013
			US 2012091038 A1	19-04-2012
			ZA 201107397 B	25-07-2012
-----				
US 4328130	A	04-05-1982	CA 1158627 A	13-12-1983
			DE 3141942 A1	05-08-1982
			GB 2087251 A	26-05-1982
			JP H0442067 B2	10-07-1992
			JP S57110337 A	09-07-1982
			NL 8104315 A	17-05-1982
			US 4328130 A	04-05-1982
-----				
US 3674680	A	04-07-1972	AUCUN	
-----				