

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/002674 A1

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

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 23/755 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *C10G 45/48* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2021/066879

(22) Date de dépôt international :

21 juin 2021 (21.06.2021)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2007084 03 juillet 2020 (03.07.2020) FR

Publiée:

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

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

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

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

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

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

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



WO 2022/002674 A1

**PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROGENATION DE
COMPOSES AROMATIQUES OBTENU A PARTIR DE SELS FONDUS ET UN ALLIAGE
NICKEL CUIVRE**

5 Domaine technique

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, en hydrogénation de composés aromatiques.

10 Etat de la technique

De nombreux procédés de synthèse sont connus de l'art antérieur pour améliorer la réductibilité de la phase métallique ou encore pour contrôler les tailles de particules. Parmi ces méthodes, l'utilisation de sels fondus en tant que précurseurs de la phase active d'un catalyseur ou d'une masse de captation est connue de la littérature.

15 Par exemple, le document US 5,036,032 divulgue une méthode de préparation de catalyseur supporté à base de cobalt par la mise en contact (de l'ordre de quelques dizaines de secondes) d'un support dans un bain de sel fondu de nitrate de cobalt, suivi d'une étape de séchage et de réduction sans calcination intermédiaire. Cette méthode permet la localisation préférentielle de la phase cobalt en périphérie du support. Néanmoins, la méthode ne permet
20 pas un contrôle précis de la quantité de phase active (ici le cobalt) déposée en raison du temps de contact très court et d'autre part le type de catalyseur obtenu n'est pas adapté à une mise en œuvre dans un réacteur opérant en phase liquide avec un catalyseur en suspension (appelé "slurry reactor" ou "slurry" selon la terminologie anglo-saxonne) en raison de la perte de métal par attrition trop importante. D'autre part, l'absence d'étape de
25 calcination est risquée puisque la réaction entre l'élément réducteur et les nitrates dans le solide est très exothermique. Enfin, cette méthode nécessite de manipuler de grandes quantités de nitrate de cobalt (toxique) sous forme liquide et en température, avec des ratios d'environ 4 grammes de précurseurs de phase active pour 1 gramme de support. Les catalyseurs obtenus par cette voie de préparation sont utilisés pour la synthèse
30 d'hydrocarbures Fischer-Tropsch.

Il est connu de Chem. Mater., 1999, 11, p.1999-2007 de préparer des phosphates mixtes par une voie de type sels fondus. Le mélange réactionnel contient un sel de précurseur métallique (notamment $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), une source de phosphore (NH_4HPO_4), et un nitrate de métal alcalin (Na ou K). Ces préparations sont réalisées à des températures
35 élevées de l'ordre de 400 à 450°C. Des solides de type phosphates mixtes sont obtenus, par exemple $\text{Na}_3\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)\text{PO}_4$, $\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ou $\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$. Ces solides peuvent trouver des applications en échange d'ions, conduction ionique à haute température ou en catalyse.

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

La publication de J.-Y. Tilquin intitulée « *Intercalation of CoCl₂ into graphite: Mixing method vs molten salt method* » publiée dans Carbon, 35(2), p. 299-306, 1997, propose l'utilisation sous forme de sel fondu d'un mélange CoCl₂-NaCl à haute température (450-580°C) pour l'intercalation entre des feuillets de graphite. Ces composés d'intercalation de graphite trouvent des applications en catalyse pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustibles à électrolyte polymère.

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

Objets de l'invention

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

La présente invention concerne donc selon un premier aspect un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation de composés aromatiques et/ou polyaromatiques comprenant une phase active de nickel, un alliage nickel-cuivre, et un support d'alumine, ledit catalyseur comprenant une teneur en nickel dans la phase active étant comprise entre 20 et 60 % en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, et une teneur en cuivre étant comprise entre 0,5 et 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, étant inférieure à 18 nm, lequel procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

a) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :

a1) on met en contact le support d'alumine ou le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) avec au moins un additif organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel étant supérieur à 0,05 mol/mol ;

a2) on met en contact le support d'alumine avec au moins un sel métallique de nickel, à une température inférieure à la température de fusion dudit sel métallique de nickel, pour former un mélange solide, le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine étant compris entre 0,1 et 2,3,

les étapes a1) et a2) étant réalisées soit successivement dans cet ordre, soit simultanément ;

a3) on chauffe sous agitation le mélange solide obtenu à l'issue des étapes a1) et a2) à une température comprise entre la température de fusion dudit sel métallique et 200°C, pour obtenir un précurseur de catalyseur ;

a4) optionnellement, on sèche le précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape a3) à une température inférieure à 250°C pour obtenir un précurseur de catalyseur séché ;

b) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :

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

b2) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b1) à une température inférieure à 250°C ;

ladite étape b) étant réalisée, soit avant l'étape a), soit après l'étape a), étant entendu que lorsqu'on réalise l'étape b) avant l'étape a), alors la sous-étape a4) est obligatoire.

Le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention conduit à un catalyseur présentant une taille de particule de nickel inférieure à 18 nm, conférant une activité intrinsèque de la phase active de nickel importante. Egalement, le procédé de préparation du catalyseur mis en œuvre dans le cadre de la présente invention permet, d'introduire le précurseur de la phase active de nickel sans ajout de solvant et donc permet, en un nombre d'étapes très limité et surtout inférieur au procédé de préparation classique (i.e. par imprégnation

classique du précurseur de la phase active sur le support), l'obtention d'un catalyseur dont les performances catalytiques sont au moins aussi bonnes voir supérieures aux catalyseurs classiques. De plus, la présence sur le catalyseur d'un alliage NiCu permet audit catalyseur d'être réduit *in situ* dans le réacteur avant hydrogénation et ce à des températures très basses par rapport à la température de réduction classique qui se déroule ainsi ex situ et qui nécessite dès lors une étape en plus de passivation.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Un autre objet selon l'invention concerne 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, ledit procédé étant réalisé en phase gazeuse
15 ou en phase liquide, à une température comprise entre 30 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, en présence d'un catalyseur préparé selon le procédé selon le premier aspect.

20 **Description détaillée de l'invention**

1. Définitions

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide,
25 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

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

Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140° , par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

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

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

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

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

2. Procédé de préparation du catalyseur

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

Etape a)

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

30 Etape a1)

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

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

De préférence, l'additif organique est choisi parmi l'acide formique HCOOH , le formaldéhyde CH_2O , l'acide acétique CH_3COOH , l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide glycolique ($\text{HOOC-CH}_2\text{-OH}$), l'acide malonique ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$), l'acide lévulinique ($\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), l'éthanol, le méthanol, le formiate d'éthyle HCOOC_2H_5 , le formiate de méthyle HCOOCH_3 , le paralaldéhyde ($\text{CH}_3\text{-CHO}$)₃, l'acétaldéhyde $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, l'acide gamma-valérolactone ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), le glucose et le sorbitol.

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

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

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

La mise en contact selon l'étape a1) est généralement réalisée à une température entre 0 et 70°C , de préférence entre 10 et 60°C , et de manière particulièrement préférée à température ambiante.

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

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

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

Etape a2)

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

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

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

Mise en œuvre des étapes a1) et a2)

Selon l'invention :

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

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

Etape a3)

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

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

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

Etape a4) (optionnelle)

- 15 Dans un mode de réalisation selon l'invention, l'étape a4) de séchage est réalisée avantageusement à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15 et 180°C, plus préférentiellement entre 30 et 160°C, encore plus préférentiellement entre 50 et 150°C, et de manière encore plus préférentielle entre 70 et 140°C, optionnellement pendant une durée comprise entre 0,5 à 12 heures, et de façon encore plus préférée pendant une
20 durée de 0,5 à 5 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

- L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène ou sous un mélange de gaz inerte et d'oxygène. Elle est
25 avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique et en présence d'air ou d'azote.

Etape a5) (optionnelle)

- L'étape a5) de calcination peut être réalisée après l'étape a3) ou après l'étape optionnelle a4) à une température comprise entre 250°C et 600°C, de préférence entre 350°C et 550°C,
30 pendant une durée typiquement comprise entre 0,5 à 24 heures, de façon préférée pendant une durée de 0,5 à 12 heures, et de façon encore plus préférée pendant une durée de 0,5 à 10 heures, de préférence sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

Etape b)

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

5 Etape b1)

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

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

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

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

Lorsque le précurseur de cuivre est introduit en solution aqueuse, on utilise avantageusement un précurseur de cuivre sous forme minérale ou organique. Sous forme minérale, le précurseur de cuivre peut être choisi parmi l'acétate de cuivre, l'acétylacétonate
30 de cuivre, le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de cuivre ou le fluorure de cuivre. De manière très préférée, le sel précurseur du cuivre est le nitrate de cuivre.

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

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

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

10

Etape b2)

On réalise une étape b2) de séchage du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b1). L'étape b2) de séchage est réalisée avantageusement à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15 et 180°C, plus préférentiellement entre 30 et 160°C, encore plus préférentiellement entre 50 et 150°C, et de manière encore plus préférentielle entre 70 et 140°C, optionnellement pendant une durée comprise entre 0,5 heure à 12 heures, et de façon encore plus préférée pendant une durée de 0,5 heure à 5 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

20

L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène ou sous un mélange de gaz inerte et d'oxygène. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique et en présence d'air ou d'azote.

25

Etape b2')

Dans un mode de réalisation selon l'invention, on réalise une étape b2') de calcination du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b2) à une température comprise entre 250°C et 600°C. L'étape b2') de calcination peut être réalisée à une température comprise entre 250°C et 600°C, de préférence entre 350°C et 550°C, optionnellement pendant une durée comprise entre 0,5 à 24 heures, de façon préférée pendant une durée de 0,5 à 12 heures, et de façon encore plus préférée pendant une durée de 0,5 à 10 heures, de préférence sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

35

Mise en œuvre des étapes a) et b)

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

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

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

Etape c) Réduction par un gaz réducteur

Préalablement à l'utilisation du catalyseur dans le réacteur catalytique et la mise en œuvre d'un procédé d'hydrogénation, on effectue une étape de traitement réducteur c) en présence d'un gaz réducteur de manière à obtenir un catalyseur comprenant du nickel au moins partiellement sous forme métallique. Cette étape est avantageusement réalisée *in-situ* c'est-à-dire après le chargement du catalyseur dans un réacteur d'hydrogénation. Ce traitement permet d'activer ledit catalyseur et de former des particules métalliques, en particulier du nickel à l'état zéro valent. La réalisation *in-situ* du traitement réducteur du catalyseur permet de s'affranchir d'une étape supplémentaire de passivation du catalyseur par un composé oxygéné ou par le CO₂, ce qui est nécessairement le cas lorsque le catalyseur est préparé en réalisant un traitement réducteur ex-situ, c'est-à-dire en dehors du réacteur utilisé pour l'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques. En effet, lorsque le traitement réducteur est réalisé ex-situ, il est nécessaire de réaliser une étape de passivation afin de préserver la phase métallique du catalyseur en présence d'air (lors des opérations de transport et de chargement du catalyseur dans le réacteur d'hydrogénation), puis de réaliser une étape nouvelle étape de réduction du catalyseur.

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

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

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

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

10 Par ailleurs, la présence de cuivre dans le catalyseur permet de conserver une bonne activité du catalyseur et une bonne durée de vie du catalyseur lorsque ce dernier est mis en contact avec une charge hydrocarbonée comprenant du soufre. En effet, par rapport au nickel, le cuivre présent dans le catalyseur capte plus facilement les composés soufrés compris dans la charge, ce qui limite l'empoisonnement irréversible des sites actifs. La montée en température jusqu'à la température de réduction désirée est généralement lente, 15 par exemple fixée entre 0,1 et 10°C/min, de préférence entre 0,3 et 7°C/min.

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

20 Etape d) Passivation (optionnelle)

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

L'étape de passivation par un composé soufré est généralement effectuée à une 30 température comprise entre 20 et 350°C, de préférence entre 40 et 200°C, pendant 10 à 240 minutes. Le composé soufré est par exemple choisi parmi les composés suivants : thiophène, thiophane, alkylmonosulfures tels que diméthylsulfure, diéthylsulfure, dipropylsulfure et propylméthylsulfure ou encore un disulfure organique de formule HO-R₁-S-S-R₂-OH tel que le di-thio-di-éthanol de formule HO-C₂H₄-S-S-C₂H₄-OH (appelé souvent

DEODS). La teneur en soufre est généralement comprise entre 0,1 et 2 % poids dudit élément par rapport au poids total du catalyseur.

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

Catalyseur

10 La teneur en nickel comprise dans la phase active du catalyseur obtenu selon le procédé de préparation selon l'invention est comprise entre 20 et 60 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, plus préférentiellement entre 20 et 50 % poids et encore plus préférentiellement entre 20 et 45 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

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

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

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

30 Avantageusement, le catalyseur ne comprend pas de métal du groupe VIB. Elle ne comprend notamment pas de molybdène ou de tungstène.

La taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, est
35 inférieure à 18 nm, de préférence inférieure à 15 nm, plus préférentiellement comprise entre 0,5 et 12 nm, de manière préférée comprise entre 1 et 8 nm, de manière encore plus préférée entre 1 et 6 nm, et encore plus préférentiellement entre 1 et 5 nm.

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

La surface spécifique du catalyseur est généralement supérieure ou égale à 30 m²/g, de préférence supérieure ou égale à 50 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 m²/g
15 et 500 m²/g, et encore plus préférentiellement comprise entre 70 m²/g et 400 m²/g.

Le volume total poreux du catalyseur est généralement compris entre 0,1 et 1,5 cm³/g, de préférence compris entre 0,35 et 1,2 cm³/g, et encore plus préférentiellement compris entre 0,4 et 1,0 cm³/g, et encore plus préférentiellement entre 0,45 et 0,9 cm³/g.
20

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

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

Le diamètre médian mésoporeux du catalyseur est avantageusement compris entre 3 nm et
30 25 nm, et de préférence entre 6 et 20 nm, et de manière particulièrement préférée compris entre 8 et 18 nm.

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

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

Support

5 Selon l'invention, le support est une alumine c'est-à-dire que le support comporte au moins 95%, de préférence au moins 98%, et de manière particulièrement préférée au moins 99% poids d'alumine par rapport au poids du support. L'alumine présente généralement une structure cristallographique du type alumine delta, gamma ou thêta, seule ou en mélange.

10 Selon l'invention, le support d'alumine, peut comprendre des impuretés telles que les oxydes de métaux des groupes IIA, IIIB, IVB, IIB, IIIA, IVA selon la classification CAS, de préférence la silice, le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium, ou encore des métaux alcalins, de préférence le lithium, le sodium ou le potassium, et/ou les alcalino-terreux, de préférence le magnésium, le calcium, le strontium ou le baryum ou encore du soufre.

15

La surface spécifique du support est généralement supérieure ou égale à 30 m²/g, de préférence supérieure ou égale à 50 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 m²/g et 500 m²/g, et encore plus préférentiellement comprise entre 70 m²/g et 400 m²/g.

20 Le volume total poreux du support est généralement compris entre 0,1 et 1,5 cm³/g, de préférence compris entre 0,35 et 1,2 cm³/g, et encore plus préférentiellement compris entre 0,4 et 1,0 cm³/g, et encore plus préférentiellement entre 0,45 et 0,9 cm³/g.

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

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

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

35

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

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

Procédé d'hydrogénation des aromatiques

La présente invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation d'au moins un
10 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 et 650°C, et de préférence entre 20 et 450°C, en présence du catalyseur obtenu par le procédé de préparation tel que décrit ci-avant dans la description. Ladite charge d'hydrocarbures
15 contenant au moins un 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 du craquage catalytique en lit fluidisé (FCC, « *Fluid Catalytic Cracking* » selon la terminologie anglosaxonne), le gazole d'unité de cokéfaction, les distillats d'hydrocraquage.

La teneur en composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans la charge
20 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
25 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 naphtalène.

La teneur en soufre ou en chlore de la charge est généralement inférieure à 5000 ppm poids
30 de soufre ou de chlore, de préférence inférieure à 100 ppm poids, et de manière 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
35 fixe. Ledit 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 procédé d'hydrogénation des aromatiques selon l'invention peut également être avantageusement réalisée par l'implantation du catalyseur dans une colonne de distillation réactive ou dans des réacteurs - échangeurs ou dans un réacteur dans lequel le catalyseur est en suspension (« *slurry* » selon la terminologie anglo-saxonne). 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.

10

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 et 350°C, de préférence entre 50 et 325°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, de préférence entre 0,5 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, de préférence entre 0,1 et 10 h⁻¹ 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 et 650°C, et de préférence entre 20 et 450°C.

15

20

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.

25

30

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 reformage 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.

35

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

5 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 et 250°C, de préférence entre 50 et 200°C, et de manière plus préférée entre 80 et 180°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, de préférence entre 0,5 et 4 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(benzène) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H.

10 comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, de préférence entre 0,5 et 10 h⁻¹.

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.

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

Exemples

Pour tous les catalyseurs mentionnés dans les exemples mentionnées ci-après, le support
20 est une alumine AL-1 présentant une surface spécifique de 80 m²/g, un volume poreux de 0,7 mL/g.

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

La solution aqueuse de précurseurs de Ni (utilisée pour la préparation des catalyseurs
25 contenant du NiCu est préparée en dissolvant 14,5 g de nitrate de nickel (NiNO₃, fournisseur Strem Chemicals®) dans un volume de 13 mL d'eau distillée. On obtient une solution dont la concentration en Ni est de 116,6 g de Ni par litre de solution. Le précurseur de nitrate de cuivre est ensuite ajouté afin d'avoir un ratio molaire Ni/Cu de 1 (catalyseurs A à E). On obtient la solution S. Elle permet d'introduire les précurseurs de l'alliage NiCu avec une
30 teneur massique en Ni par rapport au catalyseur final d'environ 5% poids.

Exemple 2 (conforme, 25% poids de nickel sel fondu + acide citrique (Ac) + NiCu en pré-imprégnation, ratio Ac /Ni=0,2)

La solution préparée dans l'exemple 1 est ajouté sur 10 grammes (g) d'alumine AL-1. Le
35 ratio Ni/Cu est de 1. La teneur à l'issue de cette étape en Ni est de 5% poids par rapport au

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

10 g de l'alumine imprégnée avec le NiCu sont mis en contact avec 3,98 g d'acide citrique dissous dans 5,4 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C.

Ensuite, le support est mis en contact avec 19,95 g de nitrate de nickel hexa hydratée dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire entre l'acide citrique et le nickel est de 0,2.

10 La teneur en nickel visée sur cette deuxième étape d'imprégnation est de 25% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur A contenant 30 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur (25% en poids en Ni dans la phase active et 5% en poids en Ni dans l'alliage nickel-cuivre). Les caractéristiques du catalyseur A ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Exemple 3 (conforme, 25% poids de Ni SF+ acide citrique (Ac) + NiCu en post imprégnation, ratio Ac /Ni=0,2)

10 g d'alumine AL-1 sont mis en contact avec 3,98 g d'acide citrique dissous dans 5,4 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C.

Ensuite, le support est mis en contact avec 18,95 g de nitrate de nickel hexa hydratée dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire en poids entre l'acide citrique et le nickel est de 0,2.

La teneur en nickel visée sur cette étape est de 25% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

La solution préparée dans l'exemple 1 est ajouté sur 10 g du précurseur de catalyseur préparé ci-dessus. Le ratio Ni/Cu est de 1. La teneur à l'issue de cette étape en Ni est de 5% pds par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. On obtient le catalyseur B contenant 30 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur. Les caractéristiques du catalyseur B ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Exemple 4 (conforme, 25% poids de nickel sel fondu + acide citrique (Ac) + NiCu en pré imprégnation, ratio Ac /Ni=0,4)

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

10 10 g de l'alumine imprégnée avec le NiCu sont mis en contact avec 7,96 g d'acide citrique dissous dans 10 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C. Ensuite, le support est mis en contact avec 18,95 g de nitrate de nickel hexa hydratée dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire acide citrique sur Ni est de 0,4.

15 La teneur en nickel visée sur cette étape est de 25% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

20 On obtient le catalyseur C contenant 30 % 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.

Exemple 5 (conforme 25% poids de nickel Sel Fondu + Acide glycolique (Ag)+ NiCu en post-imprégnation, ratio Ag /Ni=0,2)

25 10 g de support d'alumine AL-1 sont mis en contact avec 1,73 g d'acide glycolique dissous dans 5,4 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C.

30 Ensuite, le support est mis en contact avec 18,95 g de nitrate de nickel hexa hydratée dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire acide glycolique sur Ni est de 0,2.

La teneur en Ni visée sur cette étape est de 25% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

35 La solution préparée dans l'exemple 1 est ajouté sur 10 g du précurseur de catalyseur préparé ci-dessus. Le ratio Ni/Cu est de 1. La teneur à l'issue de cette étape en Ni est de 5% par rapport au poids total du catalyseur. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve

pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur D contenant 30 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur. Les caractéristiques du catalyseur D ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

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

10 g de support d'alumine AL-1 sont imprégnés à sec avec 18,95 g de nitrate de nickel hexa hydratée dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes.

La teneur en Ni visée sur cette étape est de 25% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

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

On obtient le catalyseur E contenant 30 % 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 (non conforme, 25% poids de nickel sel fondu + Acide Citrique (Ac) + sans NiCu, ratio Ac /Ni=0,2)

10 g de l'alumine AL-1 sont mis en contact avec 3,98 g d'acide citrique dissous dans 5,4 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C.

Ensuite, le support est mis en contact avec 18,95 g de nitrate de nickel hexa hydratée dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire en poids entre l'acide citrique et le nickel est de 0,2.

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

On obtient le catalyseur F contenant 25 % 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.

5 Exemple 8 : Caractérisation

Tous les catalyseurs contiennent les teneurs visées lors de l'imprégnation c'est-à-dire 30% poids en élément nickel pour les catalyseurs A à E et 25% poids pour le catalyseur F (caractérisé par Fluorescence X) par rapport au poids total du catalyseur, et le % de Cuivre ajouté (caractérisé par Fluorescence X).

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

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

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

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

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

Nous détectons par ailleurs après réduction une raie correspondant à l'alliage sous forme
35 $Ni_{0,76}Cu_{0,24}$.

Afin d'évaluer le taux de réductibilité et donc la formation du Ni^0 , on mesure l'aire de la raie de Ni^0 située vers $52^\circ 2\theta$, sur l'ensemble des diffractogrammes, en soustrayant le signal

présent dès la température ambiante sous la raie à 52° et qui est dû à l'alumine. On peut ainsi déterminer le pourcentage relatif de Ni⁰ cristallisé après la réduction.

Le tableau 1 ci-dessous récapitule les taux de réductibilité ou encore la teneur en Ni⁰ pour tous les catalyseurs caractérisés par DRX après réduction à 170°C pendant 90 minutes sous flux d'hydrogène. Ces valeurs ont également été comparées avec le taux de réduction obtenu pour le catalyseur F (Ni seul) après une étape de réduction classique (c'est-à-dire à une température de 400°C pendant 15 heures sous flux d'hydrogène).

Tableau 1

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

10

Exemple 9 : Les catalyseurs A à F décrits dans les exemples ci-dessus sont testés vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du toluène.

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

15 Dans une autoclave sont ajoutés 214 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC) et une quantité de 3 mL de catalyseur. L'autoclave est fermé et purgé. Ensuite l'autoclave est pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène. Le catalyseur est d'abord réduit *in situ*, à 170 °C pendant 90 minutes sous un flux d'hydrogène de 1 L/h/g (rampe de montée en température de 1 °C/min) pour les catalyseurs A à F (ce qui correspond ici à l'étape g) du procédé de préparation selon l'invention selon un mode de réalisation).
 20 Après l'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)

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.

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 H₂ consommées par minute et par gramme de Ni.

Les activités catalytiques mesurées pour les catalyseurs A à F sont reportées dans le tableau 2 ci-après. Elles sont rapportées à l'activité catalytique (A_{HYD2}) mesurée pour le catalyseur F préparé dans les conditions classiques de réduction (à une température de 400°C pendant 15 heures sous flux d'hydrogène).

Tableau 2

Catalyseur	Teneur en Ni (%)	Taille des particules de Ni° (nm)	A _{HYDro} (%)
A (conforme)	30	4	130
B (conforme)	30	4	140
C (conforme)	20	4	150
D (conforme)	30	4	130
E (non conforme)	30	20	50
F(non conforme)	25	2	20
F réduit à 400°C	25	2	100

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

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation de composés aromatiques et/ou polyaromatiques comprenant une phase active de nickel, un alliage nickel-cuivre, et un support d'alumine, ledit catalyseur comprenant une teneur en nickel dans la phase active
- 5 étant comprise entre 20 et 60 % en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, et une teneur en cuivre étant comprise entre 0,5 et 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, étant inférieure à 18 nm, lequel procédé comprenant au moins les étapes suivantes :
- 10 a) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :
- a1) on met en contact le support d'alumine ou le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b) avec au moins un additif organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel étant supérieur à 0,05 mol/mol ;
- a2) on met en contact le support d'alumine avec au moins un sel métallique de nickel, à une
- 15 température inférieure à la température de fusion dudit sel métallique de nickel, pour former un mélange solide, le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine étant compris entre 0,1 et 2,3,
- les étapes a1) et a2) étant réalisées soit successivement dans cet ordre, soit simultanément ;
- 20 a3) on chauffe sous agitation le mélange solide obtenu à l'issue des étapes a1) et a2) à une température comprise entre la température de fusion dudit sel métallique et 200°C, pour obtenir un précurseur de catalyseur ;
- a4) optionnellement, on sèche le précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape a3) à une température inférieure à 250°C pour obtenir un précurseur de catalyseur séché ;
- 25 b) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :
- b1) on imprègne soit le support d'alumine, soit le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape a), avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cuivre et un précurseur de nickel à une concentration en cuivre prédéterminée pour obtenir sur le catalyseur final une teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément cuivre par rapport
- 30 au poids total du catalyseur final ;
- b2) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape b1) à une température inférieure à 250°C ;
- ladite étape b) étant réalisée, soit avant l'étape a), soit après l'étape a), étant entendu que lorsqu'on réalise l'étape b) avant l'étape a), alors la sous-étape a4) est obligatoire.

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

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'additif organique est l'acide citrique.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'étape a3) est réalisée au moyen d'un tambour fonctionnant à une vitesse comprise entre 4 et 70 tours par minute.
- 5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel à l'étape a2) le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine est compris entre 0,2 et 2.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la teneur en précurseur de nickel approvisionnée à l'étape b1) est à une concentration voulue pour obtenir sur le catalyseur une teneur en nickel comprise dans l'alliage cuivre-nickel comprise
10 entre 0,5 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.
15. Procédé d'hydrogénation 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, ledit procédé étant réalisé en phase gazeuse ou en phase liquide, à une température comprise entre 30 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire
15 hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, en présence d'un catalyseur préparé selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/066879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01J 23/755</i> (2006.01)i; <i>B01J 35/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/02</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/16</i> (2006.01)i; <i>C10G 45/48</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J; C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006084830 A1 (RYU J Y [US]) 20 April 2006 (2006-04-20) abstract paragraphs [0002], [0011], [0012] paragraphs [0016] - [0020]; claims; examples 4-7; table 1	1-14
X	WO 2015055380 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 23 April 2015 (2015-04-23) abstract page 3, line 27 - page 4, line 23 page 6, lines 13-26 page 7, line 29 - page 8, line 27 page 10, line 13 - page 13, line 9 claims; example 5; table 1	15
Y		1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 30 July 2021		Date of mailing of the international search report 12 August 2021
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Nazario, Luis Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BHOGESWARARAO SEEMALA ET AL. "Effects of Cu-Ni Bimetallic Catalyst Composition and Support on Activity, Selectivity, and Stability for Furfural Conversion to 2-Methylfuran" <i>ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING</i> , US, Vol. 6, No. 2, 21 December 2017 (2017-12-21), pages 2152-2161 DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03572 ISSN: 2168-0485, XP055532205 abstract page 2153, right-hand column, paragraph 3 page 2154, right-hand column, paragraph 1	1-15
Y	US 2017001863 A1 (PARK JI CHAN [KR] ET AL) 05 January 2017 (2017-01-05) abstract paragraphs [0077] - [0093]; figure 1	1-14
Y	US 2020070137 A1 (TELLIER ELODIE [FR] ET AL) 05 March 2020 (2020-03-05) abstract paragraph [0009] paragraph [0042] - paragraph [0062] paragraph [0067] - paragraph [0079] claims	1-14
Y	OBREGÓN IKER ET AL. "Structure-activity relationships of Ni-Cu/Al ₂ O ₃ catalysts for [gamma]-valerolactone conversion to 2-methyltetrahydrofuran" <i>APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 210, 02 April 2017 (2017-04-02), pages 328-341 DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.04.006 ISSN: 0926-3373, XP029992277 abstract page 329, right-hand column, paragraph 1 - paragraph 4 page 331, right-hand column, last paragraph - page 332, right-hand column, paragraph 1; table 2	1-14
X,P	WO 2021018599 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 04 February 2021 (2021-02-04) abstract; claims 1-11, 13	15
X,P	WO 2021018600 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 04 February 2021 (2021-02-04) abstract; claims 1-17	15
X,P	WO 2021018601 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 04 February 2021 (2021-02-04) abstract; claims 1-13, 15	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/066879

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2021/066879

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J23/755 B01J35/00 B01J37/02 B01J37/16 C10G45/48 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, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, 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
A	US 2006/084830 A1 (RYU J Y [US]) 20 avril 2006 (2006-04-20) abrégé alinéas [0002], [0011], [0012] alinéas [0016] - [0020]; revendications; exemples 4-7; tableau 1 -----	1-14
X	WO 2015/055380 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 23 avril 2015 (2015-04-23)	15
Y	abrégé page 3, ligne 27 - page 4, ligne 23 page 6, lignes 13-26 page 7, ligne 29 - page 8, ligne 27 page 10, ligne 13 - page 13, ligne 9 revendications; exemple 5; tableau 1 ----- -/--	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 juillet 2021		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/08/2021
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 Nazario, Luis

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	<p>BHOGESWARARAO SEEMALA ET AL: "Effects of Cu-Ni Bimetallic Catalyst Composition and Support on Activity, Selectivity, and Stability for Furfural Conversion to 2-Methyfurane", ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, vol. 6, no. 2, 21 décembre 2017 (2017-12-21), pages 2152-2161, XP055532205, US ISSN: 2168-0485, DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03572 abrégé page 2153, colonne de droite, alinéa 3 page 2154, colonne de droite, alinéa 1</p>	1-15
Y	<p>US 2017/001863 A1 (PARK JI CHAN [KR] ET AL) 5 janvier 2017 (2017-01-05) abrégé alinéas [0077] - [0093]; figure 1</p>	1-14
Y	<p>US 2020/070137 A1 (TELLIER ELODIE [FR] ET AL) 5 mars 2020 (2020-03-05) abrégé alinéa [0009] alinéa [0042] - alinéa [0062] alinéa [0067] - alinéa [0079] revendications</p>	1-14
Y	<p>OBREGÓN IKER ET AL: "Structure-activity relationships of Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts for [gamma]-valerolactone conversion to 2-methyltetrahydrofuran", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 210, 2 avril 2017 (2017-04-02), pages 328-341, XP029992277, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.04.006 abrégé page 329, colonne de droite, alinéa 1 - alinéa 4 page 331, colonne de droite, dernier alinéa - page 332, colonne de droite, alinéa 1; tableau 2</p>	1-14
X,P	<p>WO 2021/018599 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 4 février 2021 (2021-02-04) abrégé; revendications 1-11, 13</p>	15
X,P	<p>WO 2021/018600 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 4 février 2021 (2021-02-04) abrégé; revendications 1-17</p>	15
	-/--	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	WO 2021/018601 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 4 février 2021 (2021-02-04) abrégé; revendications 1-13, 15 -----	15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2021/066879

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006084830	A1	20-04-2006	CN 101432247 A	13-05-2009
			JP 2008516765 A	22-05-2008
			KR 20070074568 A	12-07-2007
			RU 2355670 C2	20-05-2009
			TW 200613060 A	01-05-2006
			US 2006084830 A1	20-04-2006
			US 2009299114 A1	03-12-2009
			WO 2006044005 A2	27-04-2006

WO 2015055380	A1	23-04-2015	FR 3011844 A1	17-04-2015
			US 2016264882 A1	15-09-2016
			WO 2015055380 A1	23-04-2015

US 2017001863	A1	05-01-2017	KR 101634946 B1	01-07-2016
			US 2017001863 A1	05-01-2017

US 2020070137	A1	05-03-2020	FR 3085284 A1	06-03-2020
			US 2020070137 A1	05-03-2020

WO 2021018599	A1	04-02-2021	FR 3099390 A1	05-02-2021
			WO 2021018599 A1	04-02-2021

WO 2021018600	A1	04-02-2021	FR 3099388 A1	05-02-2021
			WO 2021018600 A1	04-02-2021

WO 2021018601	A1	04-02-2021	FR 3099386 A1	05-02-2021
			WO 2021018601 A1	04-02-2021
