



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1998/10/09

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1999/04/13

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/04/22

(30) Priorité/Priority: 1997/10/13 (FR97 12 762)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 27/053* (2006.01),  
*B01J 21/06* (2006.01), *B01J 23/42* (2006.01),  
*C10G 35/09* (2006.01), *C10G 45/40* (2006.01),  
*C10G 47/14* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:  
SZABO, GEORGES, FR;  
NASCIMENTO, PEDRO, FR;  
MILAN, ALAIN, FR;  
DECKER, SEBASTIEN, FR

(73) Propriétaire/Owner:  
TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A., FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : CATALYSEUR ACIDE A BASE DE ZIRCONE SULFATEE ET SES UTILISATIONS

(54) Title: SULPHATED-ZIRCONIA-BASED ACID CATALYST AND ITS USES

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un catalyseur acide contenant une quantité substantielle de zircone sulfatée supportée ou massique et au moins un métal de transition hydrogénant. Ce catalyseur se caractérise en ce que la zircone sulfatée est sous forme cristallisée et en ce qu'il présente une surface spécifique supérieure ou égale à 135 m<sup>2</sup>/g, un volume de pores supérieur ou égal à 0,16 cm<sup>3</sup>/g et un rayon de pores moyen supérieur ou égal à 20 Å (20.10<sup>-10</sup>m). L'invention concerne également les utilisations de ce catalyseur dans des réactions chimiques de transformation des hydrocarbures nécessitant l'emploi d'un catalyseur de type acide, telles que par exemple des réactions d'isomérisation, d'alkylation, d'oligomérisation ou encore de déshydratation d'hydrocarbures légers, mais également des réactions d'hydrocraquage ou d'hydroisomérisation d'hydrocarbures plus lourds.

**ABRÉGÉ**

L'invention concerne un catalyseur acide contenant une quantité substantielle de zircone sulfatée supportée ou massique et au moins un métal de transition hydrogénant.

Ce catalyseur se caractérise en ce que la zircone sulfatée est sous forme cristallisée et en ce qu'il présente une surface spécifique supérieure ou égale à 135 m<sup>2</sup>/g, un volume de pores supérieur ou égal à 0,16 cm<sup>3</sup>/g et un rayon de pores moyen supérieur ou égal à 20 Å (20.10<sup>-10</sup>m).

L'invention concerne également les utilisations de ce catalyseur dans des réactions chimiques de transformation des hydrocarbures nécessitant l'emploi d'un catalyseur de type acide, telles que par exemple des réactions d'isomérisation, d'alkylation, d'oligomérisation ou encore de déshydratation d'hydrocarbures légers, mais également des réactions d'hydrocraquage ou d'hydroisomérisation d'hydrocarbures plus lourds.

CATALYSEUR ACIDE A BASE DE ZIRCONÉ SULFATEE ET SES UTILISATIONS.

La présente invention concerne un catalyseur acide  
5 contenant une quantité substantielle de zircone sulfatée et  
au moins un métal de transition hydrogénant, ainsi que ses  
utilisations dans des réactions chimiques de transformation  
des hydrocarbures nécessitant l'emploi d'un catalyseur de  
type acide, telles que par exemple des réactions  
10 d'isomérisation, d'alkylation, d'oligomérisation ou encore  
de déshydratation d'hydrocarbures légers, mais également  
des réactions d'hydrocraquage ou d'hydroisomérisation  
d'hydrocarbures plus lourds.

Dans ce qui suit, le terme « zircone sulfatée »  
15 désigne non pas du sulfate de zirconium ou de zirconyle  
stoechiométrique, mais de la zircone (dioxyde de zirconium)  
plus ou moins sulfatée, dont la teneur en sulfate peut être  
inférieure à celle des composés stoechiométriques cités  
ci-avant.

20 De manière connue en soi, l'industrie pétrolière a  
recours à de nombreux procédés permettant de modifier les  
structures des hydrocarbures, afin d'obtenir des molécules  
dont les propriétés conviennent à l'usage recherché. Ces  
procédés font généralement appel à un ou plusieurs  
25 catalyseurs, lesquels doivent être spécifiquement adaptés à  
la transformation chimique que l'on souhaite effectuer,  
ainsi qu'aux exigences liées à la mise en oeuvre du  
procédé.

Bon nombre de ces réactions chimiques de  
30 transformation des hydrocarbures se font en présence d'un  
catalyseur de type acide. C'est le cas, par exemple, des  
réactions intervenant dans le procédé d'isomérisation des  
paraffines, lequel s'applique essentiellement aux essences  
légères et permet de transformer les paraffines linéaires  
35 en paraffines ramifiées, dont l'indice d'octane est plus  
élevé.

Dans ce procédé, les catalyseurs acides les plus  
employés à l'heure actuelle sont des catalyseurs à base de

chlorure d'aluminium supporté sur alumine (c'est à dire  
déposé sur support d'alumine). Ces catalyseurs, extrêmement  
actifs, permettent en effet de réaliser la réaction  
d'isomérisation à basse température, vers 150°C, avec un  
5 équilibre thermodynamique très favorable à la formation des  
produits recherchés.

Cependant, ce type de catalyseur présente un certain  
nombre d'inconvénients liés notamment à la fragilité de ses  
sites actifs. En effet, le chlorure d'aluminium est un  
10 composé extrêmement instable: il est détruit de manière  
irréversible par l'eau, l'oxygène, les composés oxygénés ou  
soufrés. Ces produits doivent donc être intégralement  
éliminés de la charge à traiter, ce qui s'avère  
relativement contraignant et coûteux. De plus, le  
15 chargement des réacteurs, lors du démarrage de l'unité ou  
en cas de remplacement du catalyseur, doit être effectué  
dans des conditions parfaitement anhydres, sans trace d'eau  
ni d'oxygène. Par ailleurs, la préservation des sites  
actifs en cours de fonctionnement nécessite l'injection  
20 permanente de dopes telles que l'acide chlorhydrique ou  
d'autres produits chlorés; un excès d'acide doit alors être  
éliminé en sortie du réacteur et pose inévitablement des  
problèmes de corrosion. Enfin, malgré toutes les  
précautions prises, le catalyseur se détruit  
25 progressivement et il doit être remplacé périodiquement,  
puisque'il n'est pas régénérable.

C'est pourquoi la recherche en matière de catalyseurs  
acides s'est orientée vers l'élaboration de nouvelles  
compositions ayant des propriétés catalytiques similaires à  
30 celles du chlorure d'aluminium, mais ne présentant pas les  
inconvénients de ce dernier. C'est en particulier le cas de  
la zircone sulfatée.

Ainsi, le brevet US 3032599 (Phillips Petroleum) est  
l'un des premiers brevets à décrire l'application de la  
zircone sulfatée à l'isomérisation et l'alkylation  
35 d'hydrocarbures : les catalyseurs proposés sont entièrement  
réalisés à partir de gel de zircone, contenant  
éventuellement de faibles quantités d'un promoteur

métallique. Ils sont préparés par précipitation d'un sel de zirconyle en solution dans l'eau, par addition de base. Le gel de zircone obtenu est alors sulfaté, puis activé à 500°C environ. Ces catalyseurs présentent effectivement des propriétés catalytiques acides, mais ils sont néanmoins peu satisfaisants. Ils ont en effet une surface spécifique peu élevée, ce qui peut expliquer leurs performances relativement médiocres pour les réactions d'isomérisation. De plus, ces catalyseurs pulvérulents sont quasiment inutilisables tels quels dans un réacteur industriel.

Par ailleurs, le brevet US 3132110 (Union Oil) décrit les propriétés d'une série de catalyseurs acides à base de zircone hydratée contenant des radicaux sulfate, pure ou de préférence combinée à de l'alumine. Les méthodes de préparation de ces catalyseurs reposent essentiellement sur la décomposition d'un sel de sulfate de zirconium en solution dans l'eau, par hydrolyse en milieu basique ou par décomposition thermique. Les catalyseurs ainsi obtenus sont effectivement actifs dans bon nombre de réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur acide, et présentent l'avantage d'être parfaitement régénérables. Néanmoins, leur activité s'est avérée être relativement limitée et ces catalyseurs doivent être utilisés à des températures élevées, par exemple supérieures à 370°C dans le cas de la réaction d'isomérisation des paraffines. Or, à de telles températures, non seulement cette réaction est thermodynamiquement défavorisée, mais de plus on accélère la vitesse de désactivation du catalyseur par dépôt de coke à sa surface.

Dans la même optique de remplacement, en isomérisation, des catalyseurs à base de chlorure d'aluminium par des compositions catalytiques plus stables, le brevet US 4406821 (Exxon) propose un catalyseur constitué d'un oxyde sulfaté déposé sur un support d'alumine, ledit oxyde étant préférentiellement de l'oxyde de tungstène ou d'hafnium, mais pouvant également être de l'oxyde de niobium, de thallium, de zirconium ou un mélange de ces oxydes. Ce catalyseur est préparé par imprégnation

du support d'alumine avec une solution d'un sel du métal choisi, suivie d'une calcination à haute température puis d'une sulfatation au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfurique. Le catalyseur ainsi obtenu possède  
5 effectivement des propriétés acides, et il est particulièrement performant dans les réactions d'éthérification des phénols. Cependant, ces catalyseurs sont peu adaptés à la réaction d'isomérisation des paraffines à basse température, pour laquelle ils semblent  
10 présenter une activité limitée.

D'une manière générale, les catalyseurs acides proposés dans l'art antérieur et susceptibles de remplacer les catalyseurs d'isomérisation à base d'alumine chlorée sont donc assez peu satisfaisants, du fait de leur faible  
15 activité.

Poursuivant ses recherches dans le domaine des catalyseurs à base de zircone sulfatée, la Demanderesse a émis l'hypothèse que le manque d'activité des formules proposées jusqu'ici était lié à la structure même de ces  
20 catalyseurs, qui ne présentent pas suffisamment de sites actifs accessibles aux molécules réactives. Elle en a déduit que cela était dû à une porosité inadaptée ainsi qu'à une surface spécifique trop faible des catalyseurs de l'art antérieur, dans l'incapacité dans laquelle on était  
25 de maîtriser ces paramètres.

C'est pourquoi la Demanderesse a fait porter ses travaux sur le problème, alors irrésolu, de l'amélioration des échanges entre sites actifs du catalyseur et molécules à convertir. Elle a supposé qu'il était nécessaire de  
30 parvenir à modifier la structure de ces catalyseurs à base de zircone sulfatée, et elle s'est ainsi attachée à élaborer des catalyseurs présentant une porosité et une surface spécifique plus adéquates, propres à leur conférer une activité supérieure par rapport à ce qui était réalisé  
35 jusqu'ici. Ce faisant, elle a également découvert un certain nombre de méthodes originales permettant de contrôler la porosité de ces catalyseurs et de les façonner de manière à obtenir les structures actives désirées.

Ainsi, la Demanderesse a mis au point un catalyseur acide solide, contenant une quantité substantielle de zircone sulfatée supportée ou massique, au moins un autre oxyde minéral réfractaire, et au moins un métal de transition hydrogénant. Ce catalyseur se caractérise en ce que ladite zircone sulfatée est sous forme cristallisée et en ce qu'il présente une surface spécifique supérieure ou égale à  $135 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volume de pores supérieur ou égal à  $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$  et un rayon de pores moyen supérieur ou égal à  $20 \text{ \AA}$  ( $20 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ).

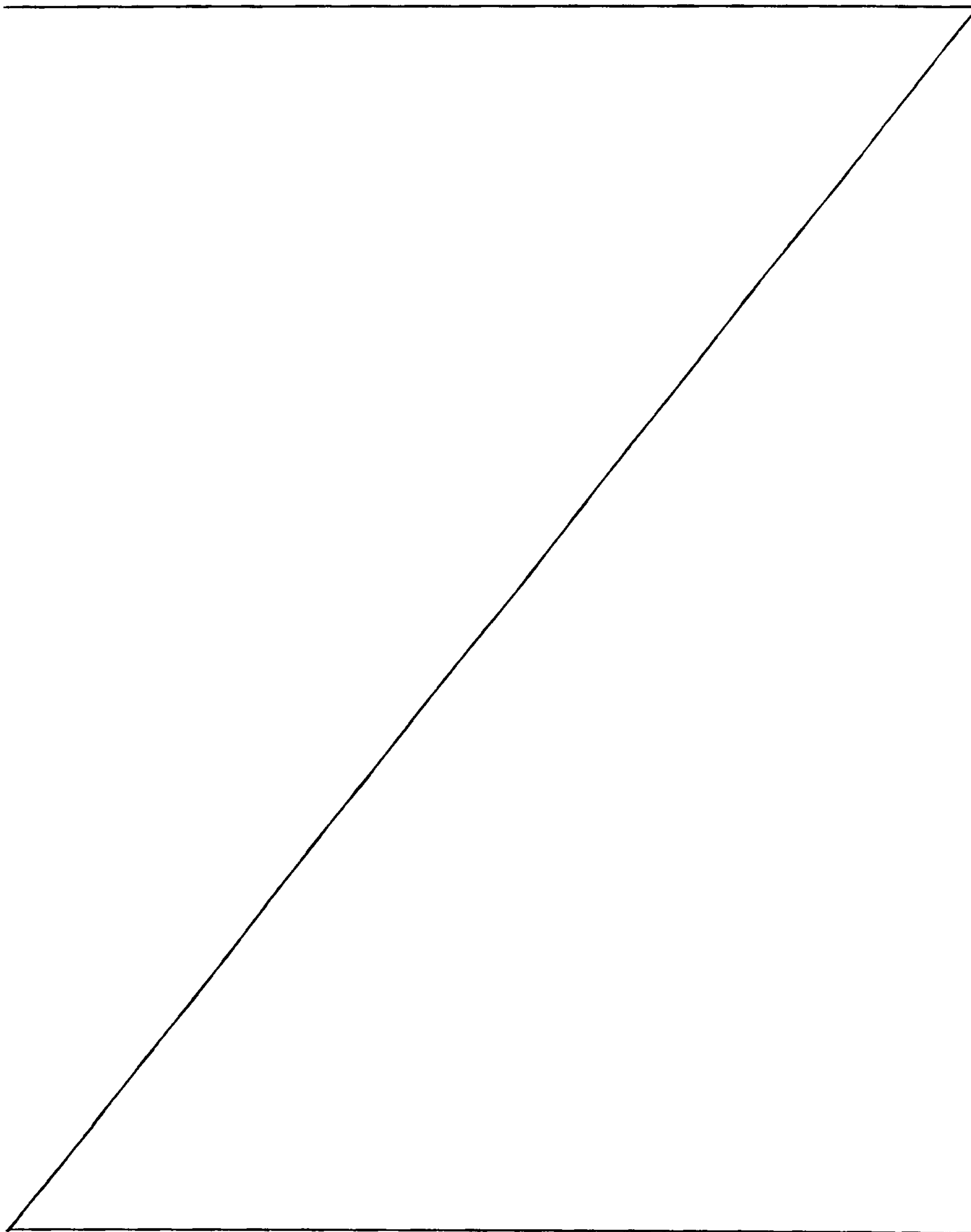
10 Ici et dans ce qui suit, les caractéristiques de surface spécifique, de volume de pores et de rayon de pores moyen sont citées en référence à la méthode de détermination dite B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) par adsorption d'azote, bien connue de l'homme du métier, telle qu'elle est décrite dans l'ouvrage de S. Lowell et J.E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity", Powder Technology Series (1984). La surface spécifique  $S$  est déduite de la transformée linéaire B.E.T. à cinq points, le volume de pores  $V_p$  est déterminé d'après la quantité d'azote adsorbé à pression relative  $P/P_0 = 0,985$  et le rayon de pores moyen  $R_p$  est calculé par la formule  $R_p =$   
20  $2V_p/S$ .

Dans le catalyseur conforme à la présente invention, la zircone (dioxyde de zirconium) est partiellement ou totalement sulfatée. Avantageusement, la teneur en sulfate est inférieure aux quantités stoechiométriques: la teneur en soufre sous forme de sulfate est préférentiellement comprise entre 1% et 10% en poids par rapport au poids de zircone, et plus préférentiellement entre 1% et 5% en poids.

Les caractéristiques de structure et de texture définissant les catalyseurs selon l'invention ont été  
30 optimisées en agissant sur le mode de fabrication de ces catalyseurs: en recourant à des moyens adéquats tels que le

5a

dépôt de zircone sulfatée sur un support approprié ou l'utilisation éventuelle d'un agent structurant, en agissant tant sur la nature que sur l'ordre des étapes de fabrication de ces catalyseurs, en mettant en oeuvre des



traitements thermiques appropriés (calcinations notamment), il a été possible de modifier la structure et la texture des catalyseurs à base de zircone sulfatée afin de sélectionner les formules les plus actives.

5 Comparé aux catalyseurs à base de zircone sulfatée connus jusqu'ici, le catalyseur selon l'invention présente une structure cristalline contribuant à lui conférer une porosité plus ouverte, et une surface spécifique plus élevée. Ceci a pour conséquence une meilleure facilité  
10 d'accès des réactifs à des sites actifs qui sont eux-mêmes plus nombreux, ce qui, in fine, confère à ce catalyseur une activité accrue : pour la réaction d'isomérisation des paraffines linéaires, il s'est avéré posséder une activité proche de celle des catalyseurs traditionnels à base  
15 d'alumine chlorée. Comme ces derniers, le catalyseur selon l'invention demeure actif à basse température (vers 150°C), c'est-à-dire dans des conditions pour lesquelles la réaction d'isomérisation des paraffines linéaires est thermodynamiquement favorable aux produits ramifiés  
20 recherchés.

De plus, bien qu'ayant des propriétés catalytiques similaires aux catalyseurs traditionnels à base de chlorure d'aluminium, le catalyseur selon l'invention n'en présente pas les inconvénients: beaucoup plus stable, ce dernier  
25 s'avère en effet moins sensible à l'inévitable présence de faibles quantités d'eau et de composés soufrés dans les charges à convertir. En effet, l'eau agit sur les sites actifs du catalyseur de manière non pas destructrice mais inhibitrice, et ce de façon réversible, puisque ce  
30 catalyseur peut être facilement régénéré. De même, le stockage et le chargement de ce catalyseur ne nécessitent aucune précaution particulière.

Par ailleurs, le catalyseur selon l'invention présente l'avantage indéniable d'être parfaitement régénérable, par  
35 combustion des dépôts de coke formés pendant la réaction d'isomérisation. Cette propriété est particulièrement intéressante d'un point de vue économique, étant donné le coût élevé des catalyseurs. La régénération peut

avantageusement se faire in situ, c'est à dire sans avoir à sortir le catalyseur du réacteur, ce qui permet d'éviter la multiplication des opérations de déchargement et de chargement de ce dernier.

5 Il devient alors possible d'envisager des procédés avec régénération en continu du catalyseur, ce dernier circulant entre un réacteur dans lequel s'effectue la conversion et une enceinte de régénération du catalyseur. Un tel procédé permet d'éviter d'avoir à arrêter  
10 régulièrement l'unité pour régénérer le catalyseur, et surtout de disposer dans le réacteur d'un catalyseur maintenu en permanence au maximum de son activité.

De plus, l'utilisation du catalyseur selon l'invention ne nécessite pas d'injecter dans le réacteur des dopes  
15 corrosives. Il en résulte une diminution des phénomènes de corrosion à l'intérieur de l'unité, et donc une durée de vie allongée pour cette dernière. Il s'ensuit également une amélioration de la sécurité liée au procédé, et notamment une diminution des risques de pollution et d'accident liés  
20 à l'emploi de telles dopes, particulièrement nocives.

Enfin, le catalyseur selon l'invention s'est avéré remarquablement actif dans un certain nombre de réactions autres que l'isomérisation des paraffines légères. Citons, entre autres, les réactions d'alkylation, les réactions de  
25 déshydratation, et surtout les réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de paraffines linéaires plus longues (comportant plus de 7 atomes de carbone)

Parallèlement, la Demanderesse a mis au point plusieurs méthodes originales permettant de maîtriser la  
30 structure et la texture des catalyseurs à base de zircone sulfatée, et de préparer ainsi un catalyseur à porosité contrôlée tel que décrit ci-avant. L'invention concerne donc également ces procédés de préparation, lesquels seront exposés plus en détail dans la description et les exemples qui suivent.  
35

Pour que le catalyseur soit suffisamment actif, la zircone sulfatée qu'il contient doit se présenter sous forme cristallisée, c'est à dire qu'elle ne doit pas être

sous forme amorphe. Les structures cristallines préférées sont les structures de type quadratique et monoclinique. La détermination de la structure cristalline de la zirconne est réalisée, de manière bien connue, par diffraction des rayons X.

La présence d'un métal de transition hydrogénéant est nécessaire à la stabilité de l'activité catalytique du catalyseur selon l'invention. Ce métal de transition hydrogénéant est de préférence un élément du groupe VIII de la Classification Périodique des Eléments, et notamment un élément du groupe constitué par le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium et l'iridium, le platine étant particulièrement préféré. La structure cristalline de la zirconne n'est pas affectée de manière sensible par la présence de ce métal de transition hydrogénéant.

Le catalyseur acide selon l'invention est de type solide. Il pourra se présenter sous toutes les formes auxquelles l'homme du métier recourt habituellement pour la mise en oeuvre de catalyseurs solides, et notamment sous la forme de particules telles que des billes, des extrudés, des pastilles. Il a une densité apparente de remplissage de préférence comprise entre 0,5 et 3.

Préférentiellement, sa surface spécifique est supérieure ou égale à  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ , son volume de pores supérieur ou égal à  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  et son rayon de pores moyen supérieur ou égal à  $30 \text{ \AA}$  ( $30 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ).

La zirconne sulfatée cristallisée présente dans le catalyseur selon l'invention peut se présenter sous deux formes distinctes: une forme dite « supportée », ou une forme dite « massique ».

Dans le cas d'un catalyseur à base de zirconne sulfatée cristallisée sous forme supportée, les cristaux de zirconne sulfatée sont déposés sur un support qui a déjà été mis en forme. Ce dernier peut être tout type de support usuellement employé pour les catalyseurs industriels, comme par exemple les alumines, les silices, les silice-alumines, les silicalites, les alumino-silicates, les magnésies, les zéolithes, les charbons actifs, les oxydes de gallium, de

titane, de thorium, de bore, les argiles et tout mélange de ces supports. Le catalyseur selon l'invention comprend alors de préférence entre 50% et 95% en poids de support classique, sur lequel est déposé de 5% à 50% en poids de zirconium sulfaté.

Dans le cas d'un catalyseur à base de zirconium sulfaté cristallisé sous forme massique, ledit catalyseur comprend des cristaux de zirconium dans sa matrice, seuls ou en mélange avec un agent structurant, lequel permet de mieux contrôler la structure et la texture du catalyseur, et de faciliter sa mise en forme, compte tenu du caractère pulvérulent de la zirconium. Cet agent structurant peut être tout oxyde minéral réfractaire habituellement employé dans l'industrie, et peut avantageusement être choisi dans le groupe constitué par les alumines, les silices, les silice-alumines, les alumino-silicates, les argiles et les mélanges de ces composés. Le catalyseur peut alors comprendre de 0,5% à 100% en poids de zirconium sulfaté, et préférentiellement de 20% à 80% en poids.

Le catalyseur acide selon l'invention peut être préparé suivant un certain nombre de procédés détaillés ci-après. Ces procédés permettent d'accéder à une maîtrise rigoureuse des propriétés structurales et texturales du catalyseur, ce qui est indispensable si l'on veut préparer un catalyseur répondant aux caractéristiques de l'invention, à savoir un catalyseur hautement actif et utilisable tel quel dans un réacteur industriel.

a) Catalyseur à base de zirconium sulfaté supporté

Le catalyseur acide solide, à base de zirconium sulfaté déposée sur un support catalytique, peut être préparé suivant un procédé comprenant les étapes suivantes :

- dépôt de zirconium hydraté sur le support catalytique,
- calcination du solide,
- sulfatation du solide,
- dépôt d'un métal de transition hydrogénéant,
- calcination finale du solide.

L'étape de dépôt de zirconium hydraté sur le support catalytique peut être effectuée par imprégnation dudit

support au moyen d'une solution d'un sel de zirconium suivie de séchage du solide ainsi obtenu.

L'étape de dépôt d'un métal de transition hydrogénant sur le support catalytique peut être effectuée avant le dépôt de zircone ou à un autre moment de la préparation, mais avant la calcination finale.

b) Catalyseur à base de zircone sulfatée massique

Dans ces catalyseurs, la matrice est à base de zircone, pure ou en mélange avec un agent structurant constitué d'un oxyde minéral réfractaire ou d'un mélange d'oxydes minéraux réfractaires.

Le catalyseur acide solide, à base de zircone sulfatée massique en mélange avec un oxyde minéral réfractaire structurant, peut être préparé suivant un procédé comprenant les étapes suivantes :

- addition d'une solution basique à une solution d'un sel de zirconium, de manière à provoquer une précipitation de zircone hydratée,
- addition d'une solution d'un sel précurseur de l'oxyde minéral réfractaire structurant,
- addition d'une solution basique, de manière à provoquer une précipitation de l'oxyde minéral réfractaire structurant,
- lavage puis séchage du produit obtenu,
- mise en forme du solide,
- sulfatation du solide,
- dépôt du métal de transition hydrogénant,
- calcination finale.

La précipitation de la zircone peut être effectuée avant ou après celle de l'agent structurant. Les étapes de dépôt du métal de transition hydrogénant et de mise en forme peuvent être effectuées avant ou après la sulfatation, mais avant la calcination finale.

Suivant une première variante, le catalyseur acide solide, à base de zircone sulfatée massique en mélange avec un oxyde minéral réfractaire structurant, peut être préparé suivant un autre procédé comprenant les étapes suivantes:

- addition d'une solution basique à une solution d'un sel de zirconium et d'un sel précurseur de l'oxyde minéral réfractaire structurant, de manière à provoquer une coprécipitation de zircone et de l'oxyde minéral réfractaire structurant,
- 5 - lavage, séchage du précipité obtenu,
- mise en forme du solide,
- sulfatation du solide,
- dépôt du métal de transition hydrogénant,
- 10 - calcination finale.

Les étapes de dépôt du métal de transition hydrogénant et de mise en forme peuvent être effectuées avant ou après la sulfatation, mais avant la calcination finale.

Enfin, le catalyseur acide solide, à base de zircone sulfatée massique pure peut être préparé suivant un procédé comprenant les étapes suivantes :

- addition d'une solution basique à une solution d'un sel de zirconium, de manière à provoquer une précipitation de zircone hydratée,
- 20 - lavage puis séchage du précipité obtenu,
- sulfatation du solide,
- mise en forme du solide,
- dépôt du métal de transition hydrogénant,
- calcination finale.

25 Les étapes de dépôt du métal de transition hydrogénant et de mise en forme peuvent être effectuées avant ou après la sulfatation, mais avant la calcination finale.

Quels que soient le type de catalyseur élaboré et le procédé de préparation mis en oeuvre à cet effet:

30 - le sel de zirconium peut être choisi dans le groupe constitué par les nitrate, chlorure, acétate, formiate, oxalate de zirconium et de zirconyle ainsi que les propylate et butylate de zirconium;

- les sels pouvant être utilisés comme précurseurs de l'oxyde minéral réfractaire structurant, le cas échéant, sont bien connus de l'homme du métier. Si ledit oxyde minéral est, par exemple, de l'alumine, on emploiera un sel d'aluminium pouvant avantageusement être choisi dans le

groupe constitué par les nitrate, chlorure et sulfate d'aluminium;

5 - la solution basique employée peut être toute solution permettant de réaliser la précipitation d'un oxyde hydraté à partir d'une solution d'un sel précurseur dudit oxyde par augmentation du pH. Il pourra s'agir par exemple d'une solution d'ammoniaque ou de toute autre base connue de l'homme du métier;

10 - l'étape de sulfatation du catalyseur est réalisée par imprégnation du solide au moyen d'un agent sulfatant, puis séchage. L'agent sulfatant peut être liquide, gazeux ou en solution; on peut employer par exemple de l'acide sulfurique pur ou en solution, une solution aqueuse de sulfate d'ammonium, ou tout autre précurseur d'ions sulfate. Pour réaliser cette sulfatation, on peut faire  
15 appel à toute technique d'imprégnation connue de l'homme de l'art. Cette étape se termine généralement par une calcination du solide sulfaté;

20 - l'étape de mise en forme du catalyseur solide selon l'invention, nécessaire lorsque celui-ci contient de la zircone massique, permet d'agglomérer la poudre de catalyseur sous forme de particules (billes, extrudés ou pastilles par exemple), afin de permettre l'utilisation directe de ce catalyseur dans un réacteur industriel. Pour  
25 faciliter cette opération, il peut être nécessaire d'ajouter à la poudre de catalyseur un liant (xérogel d'alumine ou tout autre liant industriel), puis de malaxer le mélange ainsi obtenu, avant de procéder à la mise en forme proprement dite par extrusion, « oil drop », méthode  
30 du drageoir ou toute autre méthode connue pour la mise en forme des catalyseurs industriels. Cette étape s'achève par une calcination;

35 - l'étape de dépôt du métal de transition hydrogénant est réalisée par imprégnation du solide au moyen d'une solution d'un composé de ce métal de transition hydrogénant, suivie d'une étape de séchage; quand ce métal est le platine, l'étape d'imprégnation est effectuée au moyen d'une solution d'un composé du platine pouvant être

choisi dans le groupe constitué par l'acide chloroplatinique et les composés complexes du platine;

5 - la première calcination, généralement effectuée après la mise en forme, doit avoir lieu à une température suffisamment élevée, à savoir supérieure ou égale à 550°C. Ceci est nécessaire à l'obtention d'une zircone présentant une structure cristalline adéquate.

10 Les procédés de préparation décrits ci-avant ne sont que des suggestions pour la préparation d'un catalyseur conforme à l'invention. Bien entendu, celles-ci n'ont pas de caractère limitatif. L'homme du métier saura parfaitement, si nécessaire, les adapter par d'autres opérations supplémentaires bien connues, telles que par exemple des étapes de mûrissement des gels, des lavages aux solvants, des séchages, des calcinations.

15 Le catalyseur acide selon l'invention peut être utilisé dans toute réaction chimique de transformation des hydrocarbures nécessitant l'emploi d'un catalyseur acide, voire superacide.

20 Ce catalyseur s'est avéré particulièrement avantageux pour les réactions d'isomérisation des paraffines linéaires en paraffines ramifiées à température inférieure à 200°C, mais il peut tout aussi bien être employé en isomérisation d'oléfines, isomérisation de composés cycliques et aromatiques. Il peut également être utilisé dans une réaction d'alkylation, une réaction d'oligomérisation ou

25 une réaction de déshydratation d'hydrocarbures.

Il peut par ailleurs être employé, de manière particulièrement avantageuse, dans un procédé de traitement

30 d'une coupe hydrocarbonée contenant une quantité substantielle de paraffines à longue chaîne, linéaires ou peu ramifiées, telles que par exemple des paraffines issues d'une synthèse du type Fischer-Tropsch (synthèse d'hydrocarbures à partir du mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$ ). La transformation de ces paraffines par hydrocraquage ou par hydroisomérisation est souvent nécessaire afin d'obtenir

35 soit des « grands » produits (essences, naphta, distillats moyens), soit des spécialités (paraffines, lubrifiants haut

de gamme). Les conditions opératoires doivent alors être ajustées en fonction de la réaction que l'on souhaite favoriser (hydrocraquage ou hydroisomérisation), et du niveau de conversion souhaité. Elles seront avantageusement les suivantes : une température comprise entre 20°C et 200°C (de préférence entre 50°C et 150°C), une pression comprise entre  $5 \cdot 10^5$  et  $100 \cdot 10^5$  Pa (de préférence entre  $20 \cdot 10^5$  et  $60 \cdot 10^5$  Pa), un rapport moléculaire hydrogène/hydrocarbures à convertir  $H_2/HC$  compris entre 1 et 20 (de préférence entre 5 et 15).

Le catalyseur selon l'invention peut être stocké ou chargé dans un réacteur sans précautions particulières. Il est toutefois préférable de le soumettre à une calcination à haute température en atmosphère sèche, avant de le mettre en oeuvre.

Après utilisation, il peut être régénéré tout simplement par passage dans une atmosphère oxydante à une température de l'ordre de 400 à 700°C.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention. Ils n'ont aucun caractère limitatif.

#### Exemples :

##### Préparation d'échantillons de catalyseur selon l'invention:

##### Catalyseur A

Cet exemple illustre la préparation d'un catalyseur acide A selon l'invention, à base de zircone sulfatée supportée.

L'échantillon de catalyseur est préparé à partir de 25g de support d'alumine, commercialisée par AKZO sous l'appellation CK 300, préalablement calcinée à 600°C.

Le dépôt de zirconium est effectué dans un ballon, en imprégnant le support par une solution constituée par la dissolution de 3,48 g de chlorure de zirconyle ( $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ , commercialisé par Prolabo) et 0,46 g de  $NH_4Cl$  dans 11  $cm^3$  d'eau distillée, volume correspondant au volume poreux du support.

Le solide obtenu est d'abord séché à 120°C pendant une nuit, puis calciné à 600°C pendant 2 heures.

Cette opération est répétée deux fois (dépôt de zirconium en trois fois), puis le solide obtenu est calciné à 750°C pendant 4 heures.

5 Puis on effectue la sulfatation du zirconium déposé sur la surface du support d'alumine par circulation de 162 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide sulfurique 5 N à la température ambiante pendant 1 heure.

10 Puis on essore et on sèche le solide à 120°C durant une nuit et on le calcine durant 2 heures à 500°C sous un débit d'air sec de 60 l.h<sup>-1</sup>.

15 Enfin, on procède au dépôt de 0,5% en poids de platine: on mélange 15 cm<sup>3</sup> de solution d'acide chloroplatinique à 10 g.l<sup>-1</sup> à 85 cm<sup>3</sup> d'eau distillée; on mélange cette solution au solide préparé ci-avant, puis on évapore l'eau.

Le solide ainsi obtenu est séché à 120°C durant une nuit et calciné pendant 4 heures, sous un débit de 45 l.h<sup>-1</sup> d'air sec à 500°C.

#### Catalyseur B

20 Cet exemple illustre la préparation d'un catalyseur acide B selon l'invention, à base de zircone sulfatée massique, en mélange avec un oxyde minéral réfractaire structurant, ici de l'alumine.

25 On prépare une solution de Zr en dissolvant 23,93 g de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O dans 239 ml d'eau distillée sous agitation.

On précipite le gel de zircone hydratée sous forte agitation par addition de 11 ml d'une solution d'ammoniaque à 28%, toujours sous agitation. Le pH final est de 8.

30 On prépare une solution d'aluminium en dissolvant 16,55 g d'Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O dans 50 ml d'eau.

On verse cette solution sur le gel de zircone sous forte agitation, puis on ajoute 8,5 ml d'ammoniaque à 28%.

35 Après filtration et lavage jusqu'à pH 7 (redispersion dans 300 ml d'eau), on sèche le gel pendant une nuit à 120°C.

La mise en forme est réalisée après broyage et malaxage avec 3,17 g d'alumine commercialisée par CONDEA sous l'appellation Pural SB (soit 20% de xérogel) et 9 ml d'eau

distillée dans une seringue-extrudeuse (2 mm de diamètre).

Après séchage pendant une nuit à 120°C, on calcine les extrudés à 750°C pendant 4 heures.

On procède à la sulfatation de 13,17 g de solide en ajoutant 81 ml d'acide sulfurique 5 N, par circulation pendant 1 heure. On procède à l'essorage ensuite sur Buchner, puis au rinçage et séchage pendant une nuit à 120°C. On termine par une calcination à 500°C pendant 2 heures.

10 La quantité de matière récupérée est de 14,5 g.

On procède finalement au dépôt de platine sur 10,74 g de solide en imprégnant à l'évaporateur rotatif au moyen d'une solution constituée du mélange de 5,37 ml d'une solution d'acide chloroplatinique à 10 g/l de Pt et de 40 ml d'eau.

15 Le solide est finalement séché à 120°C pendant une nuit et calciné ensuite à 480°C pendant 4 heures.

#### Catalyseur C

Cet exemple illustre une variante pour la préparation d'un catalyseur acide C selon l'invention, à base de zircone sulfatée massique en mélange avec un oxyde minéral réfractaire structurant, ici de l'alumine.

On prépare un gel en dispersant 20 g d'alumine Pural SB dans 240 ml d'eau sous forte agitation.

25 On prépare ensuite une solution de Zr en dissolvant 34,55 g de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dans 350 ml d'eau distillée, sous agitation.

On ajoute la dernière solution sur le gel sous forte agitation et on provoque la précipitation de zircone hydratée par addition supplémentaire de 16,25 ml d'une solution d'ammoniaque à 28%, toujours sous agitation. Le pH final est de 8,5.

35 Après filtration lente et lavage jusqu'à pH 7 (redispersion dans 400 ml d'eau), on sèche le gel pendant une nuit à 120°C.

La mise en forme est réalisée après broyage et malaxage de 16,1 g de solide avec 4,03 g d'alumine type Pural SB (soit 20 % de xérogel) et 11,5 ml d'eau distillée dans une

seringue-extrudeuse (2 mm de diamètre).

Après séchage pendant une nuit à 120°C, on calcine les extrudés à 750°C pendant 4 heures.

5 On procède à la sulfatation de 14,25 g de solide en ajoutant 81 ml d'acide sulfurique 5 N par circulation pendant 1 heure. On procède à l'essorage ensuite sur Buchner, puis au rinçage et au séchage pendant une nuit à 120°C. On termine par une calcination à 500°C pendant 2 heures.

10 On procède finalement au dépôt de platine en imprégnant à l'évaporateur rotatif 14,5 g de ce solide par une solution constituée par le mélange de 7,25 ml d'une solution d'acide chloroplatinique à 10 g/l de Pt et 30 ml d'eau.

15 Le solide est finalement séché à 120°C pendant une nuit et calcine ensuite à 480°C pendant 4 heures.

#### Catalyseur D

20 Cet exemple illustre une autre variante pour la préparation d'un catalyseur acide D selon l'invention, à base de zircone sulfatée massique en mélange avec un oxyde minéral réfractaire structurant, ici de l'alumine.

On dissout 21,11g de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  et 27,58 g d' $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  dans 400 ml d'eau distillée sous agitation (soit 75% de  $ZrO_2$  et 25% de  $Al_2O_3$  pour 15 g de catalyseur).

25 On précipite le cogel d'hydroxyde par addition de 28,2 ml d'une solution d'ammoniaque à 28%, toujours sous agitation. Le pH final est de 9.

30 Après filtration et lavage jusqu'à pH 7 (redispersion dans 400 ml d'eau), on sèche le gel pendant une nuit à 120°C.

La mise en forme est réalisée après broyage de l'ensemble du solide et malaxage avec 3,33 g d'alumine type Pural SB (soit 20% de xérogel) et 8,75 ml d'eau distillée dans une seringue-extrudeuse (2mm de diamètre).

35 Après séchage pendant une nuit à 120°C, on calcine les extrudés à 750°C pendant 4 heures.

On procède à la sulfatation de 11,13 g de solide en ajoutant 75 ml d'acide sulfurique 5 N, par circulation

pendant 1 heure. On procède à l'essorage ensuite sur Buchner, puis au rinçage et au séchage pendant une nuit à 120°C. On termine par une calcination à 500°C pendant 2 heures.

5 On procède finalement au dépôt de platine en imprégnant à l'évaporateur rotatif 11,22 g de ce solide par une solution constituée par le mélange de 4,6 ml d'une solution d'acide chloroplatinique à 10 g/l de Pt et de 40 ml d'eau distillée.

10 Le solide est finalement séché à 120°C pendant la nuit et calciné ensuite à 480°C pendant 4 heures.

#### Catalyseur E

15 Cet exemple illustre la préparation d'un catalyseur acide E selon l'invention, à base de zircone sulfatée massique pure.

On dissout 35 g de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dans 350 ml d'eau distillée, sous agitation.

20 On précipite le gel d'hydroxyde de zirconium par addition de 17 ml d'une solution d'ammoniaque à 28%, toujours sous agitation. Le pH final est de 8,5.

Après filtration et lavage jusqu'à pH 7 (redispersion dans 350 ml d'eau), on sèche le gel pendant une nuit à 120°C.

On obtient 13,77 g de solide.

25 On procède à la sulfatation en ajoutant 85 ml d'acide sulfurique 1 N, par contact statique pendant 15 minutes. On procède à l'essorage ensuite sur Buchner, puis au séchage pendant une nuit à 120°C.

30 La mise en forme est réalisée après broyage de l'ensemble du solide et malaxage avec 3,45 g d'alumine type Pural S B et 6,9 ml d'eau distillée dans une seringue-extrudeuse (2 mm de diamètre).

Après séchage à nouveau pendant une nuit à 120°C, on calcine les extrudés à 625°C pendant 2 heures.

35 La quantité de matière récupérée est de 12,5 g.

On procède finalement au dépôt de platine en imprégnant en statique 12,3 g de ce solide par une solution constituée par le mélange de 0,248 g d'une solution d'acide

chloroplatinique à 25% de Pt et de 3,8 ml d'eau distillée (imprégnation à volume poreux).

Le solide est finalement séché à 120°C pendant une nuit et calciné ensuite à 480°C pendant 4 heures.

5

Propriétés et activité des échantillons de catalyseur:

Le Tableau I ci-après illustre les propriétés des échantillons de catalyseur obtenus selon les méthodes de préparation détaillées ci-avant.

10

Dans ces cinq échantillons, la zircone sulfatée présente une structure cristalline de type quadratique. Cette structure a été déterminée par diffraction des rayons X.

15

Dans le tableau qui suit, S, Vp et Rp désignent respectivement la surface spécifique, le volume de pores et le rayon de pores moyen du catalyseur. Ces caractéristiques ont été déterminées au moyen de la méthode dite B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller), par adsorption d'azote, telle qu'elle est décrite dans l'ouvrage de S. Lowell et J.E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity", Powder Technology Series (1984). La surface spécifique S est déduite de la transformée linéaire B.E.T. à cinq points (aux pressions relatives  $P/P_0 = 0,045 ; 0,08 ; 0,15 ; 0,25$  et  $0,33$ ), le volume de pores Vp est déterminé d'après la quantité d'azote adsorbé à  $P/P_0 = 0,985$  et le rayon de pores moyen Rp est calculé par la formule  $R_p = 2V_p/S$ .

25

Avant la détermination de ces caractéristiques, l'échantillon a été soumis à un prétraitement par dégazage sous vide primaire à 250°C pendant au moins 8 heures.

TABLEAU I

Catalyseur	ZrO <sub>2</sub> (% en poids)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en poids)	S (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Rp (10 <sup>-10</sup> m)	Teneur en soufre (%)
A	17,6	82,4	151	0,34	55	2,8
B	71	29	158,1	0,32	41	3,4
C	50	50	151,4	0,37	49	3,6
D	62,5	37,5	152,5	0,25	33	3,6
E	80	20	140	0,16	23	1,9

Remarque: le catalyseur E est à base de zircone sulfatée  
 5 massique pure, les 20% d'alumine correspondent au liant  
 ajouté lors de l'étape de mise en forme du catalyseur  
 solide.

Les résultats présentés ci-dessus montrent que les  
 procédés de préparation mis au point par la Demanderesse  
 10 permettent d'élaborer des catalyseurs à base de zircone  
 sulfatée présentant des surfaces spécifiques  
 particulièrement élevées, supérieures à ce qui a été  
 réalisé jusqu'ici dans l'art antérieur. Grâce à de telles  
 méthodes, il devient dès lors possible de contrôler la  
 15 porosité de ces catalyseurs et de la modifier afin  
 d'obtenir l'activité recherchée.

L'activité de ces échantillons a tout d'abord été  
 déterminée dans la réaction d'isomérisation du normal-  
 20 hexane, dans les conditions habituellement utilisées pour  
 les catalyseurs chlorés (T=145°C, P = 30.10<sup>5</sup>Pa, rapport  
 hydrogène/hydrocarbure H<sub>2</sub>/HC = 3). Le tableau II ci-après  
 présente les résultats obtenus. L'activité des échantillons  
 est représentée par le pourcentage en poids du 2,2  
 25 diméthyl-butane (2,2-DMB) dans l'effluent d'isomérisation  
 du normal-hexane. Différentes vitesses spatiales (ou ppH,  
 poids de charge par unité de poids de catalyseur et par  
 heure) ont été utilisées: ppH = 2 ou 4 kg de charge.kg<sup>-1</sup> de  
 catalyseur.h<sup>-1</sup>.

TABLEAU II: isomérisation du normal-hexane

Catalyseur	Activité (%2,2-DMB)	
	ppH=2	ppH=4
A	29,9	21,2
B	31,4	27,9
C	31,9	28,2
D	29,6	22,1
E	26,4	

5 Ainsi, les catalyseurs conformes à l'invention présentent une excellente activité pour l'isomérisation des paraffines légères à basse température. Cette activité est proche de celle des catalyseurs traditionnels à base d'alumine chlorée.

10 De plus, les propriétés supplémentaires apportées par les catalyseurs selon l'invention, par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur, sont considérables (stabilité accrue, facilité de manipulation, régénérabilité,...). Tout ceci rend leur utilisation particulièrement avantageuse dans les réactions faisant  
15 intervenir un catalyseur acide, voire superacide.

Il est à noter que l'activité des catalyseurs selon l'invention est également remarquable dans d'autres réactions, dont notamment l'hydroconversion de paraffines plus lourdes, linéaires ou peu ramifiées.

20 Ainsi, le catalyseur E a été testé pour l'hydroconversion du normal-dodécane d'une part et du normal-hexadécane d'autre part.

25 Pour chaque test catalytique, 7g de catalyseur sont chargés dans un réacteur dans des conditions anhydres (sous argon). Différentes conditions opératoires ont été utilisées, T représentant la température, P la pression, H<sub>2</sub>/HC le rapport moléculaire hydrogène/hydrocarbure, pph le poids de charge par unité de poids de catalyseur et par heure.

30 Les résultats obtenus figurent dans les tableaux III et IV ci-après.

Tableau III :hydroconversion du n-dodécane (n-C12)

T (°C)	P (10 <sup>5</sup> Pa)	H <sub>2</sub> /HC	PPH h <sup>-1</sup>	Conversion (%)	Rendement i-C12 (%)	Rendement C5-C11 (%)	Sélectivité i-C12 (%)	Sélectivité C5-C11 (%)
150	50	6	0,84	100	0	44,2	0	44,2
125	50	12	1,25	60	8	40,1	13,3	67,9
125	50	12	1,25	91,2	2,2	61	2,4	66,9
115	50	6	0,84	69,6	6,3	46,6	9,1	67
115	50	12	1,25	51,6	6,7	35,4	13	68,6
115	30	6	0,84	70,4	0,7	26,2	1	37,2

5 Tableau IV : hydroconversion du n-hexadécane (n-C16)

T (°C)	P (10 <sup>5</sup> Pa)	H <sub>2</sub> /HC	PPH h <sup>-1</sup>	Conversion (%)	Sélectivité i-C16 (%)	Sélectivité C5-C11 (%)	Sélectivité C12-C15 (%)
115	50	3	1	100	0	71,7	0,3
115	50	3	2	57,4	8,3	59,5	6,6
115	50	6	2	53,2	9,1	54,1	7,1
115	50	6	1	78,6	5,7	73,4	3,7
115	50	1,22	1	100	0	85,6	0,7
125	50	6	2	56	6,5	72,3	5,4
125	50	3	2	69,8	6,1	71,7	3,6

Comme le montrent les tableaux ci-dessus, la conversion est importante dès 115°C, ce qui illustre la  
10 bonne activité du catalyseur à basse température.

Deux réactions se produisent essentiellement :

- hydroisomérisation du normal-dodécane en iso-dodécane (n-C12 → i-C12), ou du normal hexadécane en iso-hexadécane (n-C16 → i-C16);
- 15 - hydrocraquage du normal-dodécane ou du normal-héxadécane en hydrocarbures plus légers, avec à chaque fois une excellente sélectivité en faveur d'hydrocarbures intermédiaires contenant de 5 à 11 atomes de carbone (plus de 85% dans certaines conditions); il s'agit en grande  
20 partie de pentanes et d'hexanes (C5 et C6) ramifiés, qui sont des produits recherchés car valorisables dans les essences en raison de leur indice d'octane élevé : ainsi, la fraction C5-C6 issue de l'hydroconversion du normal-

hexadécane à  $115^{\circ}\text{C}$ ,  $50 \cdot 10^5$  Pa,  $\text{H}_2/\text{HC}=6$  et  $\text{pph}=1$  (Tableau IV, ligne 4, en gras) présente un indice d'octane recherche, ou RON, égal à 88.

Le catalyseur selon l'invention est donc  
5 particulièrement performant pour l'hydroconversion de  
paraffines peu ramifiées à plus de 7 atomes de carbone,  
telles que les paraffines issues d'une synthèse de type  
Fischer-Tropsch. Il s'avère remarquablement sélectif en ce  
qui concerne l'hydrocraquage de ces paraffines en  
10 hydrocarbures intermédiaires valorisables.

**REVENDEICATIONS**

1. Catalyseur acide solide, contenant une quantité substantielle de zircone sulfatée supportée ou massique, au moins un autre oxyde minéral réfractaire, et au moins un métal de transition hydrogénant, caractérisé en ce que ladite zircone sulfatée est sous forme cristallisée et en ce qu'il présente une surface spécifique supérieure ou égale à  $135 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volume de pores supérieur ou égal à  $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$  et un rayon de pores moyen supérieur ou égal à  $20 \text{ \AA}$  ( $20 \cdot 10^{-10}\text{m}$ ).

10 2. Catalyseur acide selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa surface spécifique est supérieure ou égale à  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ , son volume de pores supérieur ou égal à  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ , et son rayon de pores moyen supérieur ou égal à  $30 \text{ \AA}$  ( $30 \cdot 10^{-10}\text{m}$ ).

3. Catalyseur acide selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite zircone sulfatée cristallisée présente une structure cristalline de type quadratique ou monoclinique.

4. Catalyseur acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il présente une densité apparente de remplissage comprise entre 0,5 et 3.

20 5. Catalyseur acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite zircone est partiellement ou totalement sulfatée.

6. Catalyseur acide selon la revendication 5, caractérisé en ce que la teneur en soufre sous forme de sulfate est comprise entre 1% et 10% en poids par rapport au poids de zircone.

7. Catalyseur acide selon la revendication 6, caractérisé en ce que la teneur en soufre sous forme de sulfate est comprise entre 1% et 5% en poids par rapport au poids de zircon.
8. Catalyseur acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite zircon sulfatée cristallisée est sous forme supportée, c'est-à-dire déposée sur tout type de support catalytique usuellement employé pour les catalyseurs industriels.
9. Catalyseur acide selon la revendication 8, caractérisé en ce que le support est choisi parmi les alumines, les silices, les silice-alumines, les silicalites, les alumino-silicates, les magnésies, les zéolithes, les charbons actifs, les oxydes de gallium, de titane, de thorium, de bore, les argiles et tout mélange de ces supports.
10. Catalyseur acide selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il comprend entre 50% et 95% en poids de support, sur lequel est déposé de 5% à 50% en poids de zircon sulfatée.
11. Catalyseur acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite zircon sulfatée cristallisée est sous forme massique, c'est à dire que le catalyseur comprend des cristaux de zircon dans sa matrice, seuls ou en mélange avec un agent structurant.
12. Catalyseur acide selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent structurant est un oxyde minéral réfractaire habituellement employé dans l'industrie.
13. Catalyseur acide selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'oxyde minéral réfractaire est choisi dans le groupe constitué par les alumines, les silices, les silice-alumines, les alumino-silicates, les argiles et les mélanges de ces composés.

14. Catalyseur acide selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,5% à 100% en poids de zircone sulfatée.

15. Catalyseur acide selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend de 20% à 80% en poids de zircone sulfatée.

16. Catalyseur acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le métal de transition hydrogénant est un élément du groupe VIII de la Classification Périodique des Eléments.

10 17. Catalyseur acide selon la revendication 16, caractérisé en ce que le métal de transition hydrogénant est le platine.

18. Procédé de préparation d'un catalyseur acide solide selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, à base de zircone sulfatée déposée sur un support catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- dépôt de zircone hydratée sur le support catalytique,
- calcination du solide,
- sulfatation du solide,
- dépôt d'un métal de transition hydrogénant,
- calcination finale du solide,

20 l'étape de dépôt d'un métal de transition hydrogénant sur le support catalytique pouvant être effectuée avant le dépôt de zircone ou à un autre moment de la préparation, mais avant la calcination finale.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape de dépôt de zircone hydratée sur le support catalytique est effectuée par imprégnation dudit support au moyen d'une solution d'un sel de zirconium suivie de séchage du solide ainsi obtenu.

20. Procédé de préparation catalyseur acide solide selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, à base de zircone sulfatée massique en mélange avec un oxyde minéral réfractaire structurant, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- addition d'une solution basique à une solution d'un sel de zirconium, de manière à provoquer une précipitation de zircone hydratée,
- addition d'une solution d'un sel précurseur de l'oxyde minéral réfractaire structurant,
- 10 - addition d'une solution basique, de manière à provoquer une précipitation de l'oxyde minéral réfractaire structurant,
- lavage puis séchage du produit obtenu,
- mise en forme du solide,
- sulfatation du solide,
- dépôt du métal de transition hydrogénant,
- calcination finale,

la précipitation de la zircone pouvant être effectuée avant ou après celle de l'oxyde minéral réfractaire structurant; les étapes de dépôt du métal de transition hydrogénant et de mise en forme pouvant être effectuées avant ou après la sulfatation, mais avant la calcination finale.

20 21. Procédé de préparation d'un catalyseur acide solide selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, à base de zircone sulfatée massique en mélange avec un oxyde minéral réfractaire structurant, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- addition d'une solution basique à une solution d'un sel de zirconium et d'un sel précurseur de l'oxyde minéral réfractaire structurant, de manière à provoquer une coprécipitation de zircone et de l'oxyde minéral réfractaire structurant,
- lavage, séchage du précipité obtenu,
- mise en forme du solide,
- sulfatation du solide,
- 30 - dépôt du métal de transition hydrogénant,

- calcination finale,

les étapes de dépôt du métal de transition hydrogénant et de mise en forme pouvant être effectuées avant ou après la sulfatation, mais avant la calcination finale.

22. Procédé de préparation d'un catalyseur acide solide, selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, à base de zircone sulfatée massique pure, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- addition d'une solution basique à une solution d'un sel de zirconium, de manière à provoquer une précipitation de zircone hydratée,

10 - lavage puis séchage du précipité obtenu,

- sulfatation du solide,

- mise en forme du solide par ajout à la poudre de catalyseur d'un liant malaxage du mélange ainsi obtenu, puis mise en forme proprement dite par extrusion, «oil drop», méthode du drageoir ou toute autre méthode connue de mise en forme de catalyseurs industriels, et enfin calcination,

- dépôt du métal de transition hydrogénant,

- calcination finale,

les étapes de dépôt du métal de transition hydrogénant et de mise en forme pouvant être effectuées avant ou après la sulfatation, mais avant la calcination finale.

20

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le liant utilisé pour la mise en forme solide est un xénogel d'alumine.

24. Procédé selon la revendication 20 ou la revendication 21, caractérisé en ce que l'oxyde minéral structurant est de l'alumine et le sel précurseur est choisi dans le groupe constitué par les nitrate, chlorure et sulfate d'aluminium.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 24, caractérisé en ce que le sel de zirconium est choisi dans le groupe constitué par

les nitrate, chlorure, acétate, formiate, oxalate de zirconium et de zirconyle ainsi que les propylate et butylate de zirconium.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 25, caractérisé en ce que l'étape de sulfatation du solide est réalisée par imprégnation du solide au moyen d'un agent sulfatant, puis séchage et calcination du solide.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que l'agent sulfatant est de l'acide sulfurique pur ou en solution, une solution aqueuse de sulfate d'ammonium, ou tout autre précurseur d'ions sulfate.

10 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 27, caractérisé en ce que l'étape de dépôt du métal de transition hydrogénant est réalisée par imprégnation du solide au moyen d'une solution d'un composé de ce métal de transition hydrogénant, suivie d'une étape de séchage.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que le métal de transition hydrogénant est le platine, et en ce que l'étape d'imprégnation est effectuée au moyen d'une solution d'un composé du platine.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que le composé de platine est choisi dans le groupe constitué par l'acide chloroplatinique et les composés complexes du platine.

20 31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 30, caractérisé en ce que la première calcination effectuée a lieu à une température supérieure ou égale à 550°C.

32. Utilisation d'un catalyseur acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ou obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 31 dans une réaction chimique de transformation des hydrocarbures nécessitant l'emploi d'un catalyseur acide ou superacide.

33. Utilisation d'un catalyseur acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ou obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 31 dans une réaction d'isomérisation d'hydrocarbures.

34. Utilisation selon la revendication 33, caractérisé en ce que l'isomérisation d'hydrocarbures est l'isomérisation de paraffines, l'isomérisation d'oléfines ou l'isomérisation de composés cycliques et aromatiques.

35. Utilisation d'un catalyseur acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ou obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 31 dans une réaction d'hydrocraquage et /ou d'hydroisomérisation de paraffines à plus de 7 atomes de carbone, linéaires ou peu ramifiées.

36. Utilisation selon la revendication 36, caractérisé en ce que les paraffines sont des paraffines issues d'une synthèse de type Fischer-Tropsch.

37. Utilisation selon la revendication 35 ou 36, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 20 et 200°C, la pression entre  $5 \cdot 10^5$  et  $100 \cdot 10^5$  Pa et le rapport moléculaire hydrogène/hydrocarbures à convertir  $H_2/HC$  est compris entre 1 et 20.

38. Utilisation d'un catalyseur acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ou obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 31 dans une réaction d'alkylation, une réaction d'oligomérisation ou une réaction de déshydratation d'hydrocarbures.