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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
26 juin 2014 (26.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/096628 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 23/26 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01) *C07C 5/32* (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01) *C07C 5/333* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/053006

(22) Date de dépôt international :
9 décembre 2013 (09.12.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12/03.538 20 décembre 2012 (20.12.2012) FR

(71) Déposants : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison (FR). **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeurs : **FECANT, Antoine**; 0004 Che de La Colline, F-69530 Brignais (FR). **CZEKAJEWSKI, Isabelle**; 37 rue des Taillées, Villa 2, F-38400 Saint Martin D'Heres (FR). **BAZER-BACHI, Delphine**; 0021 Che des Laies, F-69540 Irigny (FR).

(74) Mandataire : **SCHMITT, Nicolas**; IFP Energies Nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

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

WO 2014/096628 A1

(54) **Title** : CHROMIUM OXIDE-BASED CATALYST AND USE THEREOF FOR THE DEHYDROGENATION OF HYDROCARBONS

(54) **Titre** : CATALYSEUR A BASE D'OXYDE DE CHROME ET SON UTILISATION POUR LA DESHYDROGENATION D'HYDROCARBURES

(57) **Abstract** : The invention pertains to a catalyst comprising an active phase of chromium oxide deposited onto a substrate, said active phase being amorphous or having crystals whose coherent domain size is small enough to not be detected by an X-ray scattering analysis, said substrate being a zinc aluminate, said catalyst having a BET specific surface area between 80 m^2 /g and 240 m2/g as well as the use thereof for the oxidising or non-oxidising dehydrogenation of aliphatic, naphthenic, or olefinic compounds.

(57) **Abrégé** : L'invention concerne un catalyseur comprenant une phase active d'oxyde de chrome déposée sur un support, ladite phase active étant amorphe ou présentant des cristaux dont la taille de domaine de cohérence est suffisamment petite pour ne pas être détectés en analyse par diffraction des rayons X, ledit support étant un aluminate de zinc, ledit catalyseur présentant une surface spécifique BET comprise entre 80 m^2 /g et 240 m^2/g ainsi que son utilisation pour la déshydrogénation oxydante ou non de composés aliphatiques, naphténiques ou oléfiniques.

CATALYSEUR A BASE D'OXYDE DE CHROME ET SON UTILISATION POUR LA DESHYDROGENATION D'HYDROCARBURES

L'objet de l'invention est de proposer un catalyseur à performances améliorées appliqué au procédé de déshydrogénation de composés hydrocarbonés saturés ou monoinsaturés présents dans les coupes hydrocarbures, de préférence au procédé de déshydrogénation non oxydante de butène.

Le procédé de déshydrogénation permet de transformer les composés saturés ou monoinsaturés des coupes pétrolières vers les alcènes ou composés polyinsaturés correspondants en évitant les réactions parasites telles que le craquage ou l'isomérisation squelettale.

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

ART ANTÉRIEUR

Les catalyseurs de déshydrogénation de composés hydrocarbonés sont généralement à base d'oxydes métalliques des groupes VIB et VIII de la classification périodique des éléments, notamment à base d'oxydes de fer ou de chrome. La phase active des catalyseurs se présente sous la forme de particules déposées sur un support qui peut être un oxyde réfractaire sous forme de billes, d'extrudés, de trilobes ou sous des formes présentant d'autres géométries. La teneur en métal, la taille et la nature des particules de la phase active d'oxyde métallique, ainsi que les propriétés texturales et structurales du support font partie des critères qui ont une importance sur la performance des catalyseurs.

Le brevet US 3,626,021 présente un procédé de déshydrogénation d'hydrocarbures aliphatiques de 5 à 10 atomes de carbones mettant en œuvre un catalyseur composé essentiellement de chrome, d'un oxyde de métal alcalin et d'aluminate de zinc dans sa forme spinelle vraie, l'utilisation de la forme spinelle vraie permettant de minimiser l'isomérisation squeletalle et d'améliorer la sélectivité et les rendements de réaction.

D'autre part, il est connu de la littérature (S. Carra, L. Forni, C. Vintani, J. Catal., **9**, p. 154-165, 1967 ; A. Brito, M.E. Borges, R. Arvelo, T. Garcia, App. Catal. A, **103**, p. 17-21, 1993 ; A. Brito, R. Arvelo, R. Villarroel, F.J. Garcia, M.T. Garcia, Chem. Ing. Sci., **51**, p.

4385-4391, 1996 ; R. Hughes, C.L. Koon, App. Catal. A, **119**, p. 153-162, 1994) d'utiliser des catalyseurs à base de Cr_2O_3 sur alumine en déshydrogénation de composés aliphatiques et oléfiniques. Par ailleurs, c'est la nature amorphe du Cr^{+III} qui est présentée comme favorable pour les performances catalytique des solides mis en œuvre (Caspary, K. J., et al. in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Ertl, G., Knözinger, H., Shüth, F., Weitkamp, J. (Eds.), 2nd Ed., Vol. 7, Wiley-VCH, p. 3206-3229 ; Cavani, F. et al., J. Catal., **158**, p. 236-250, 1996).

Cependant, les supports de catalyseur ou les catalyseurs selon l'art antérieur diffèrent des catalyseurs selon la présente invention par la nature, la structure et/ou les propriétés texturales des phases.

La présente invention vise à obtenir des catalyseurs à base d'oxyde de chrome sur un support aluminate de zinc ayant des propriétés physico-chimiques et des performances catalytiques améliorées par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

L'invention concerne un catalyseur de haute surface spécifique comprenant un oxyde de chrome sur un support aluminate de zinc et son utilisation dans un procédé de déshydrogénation permettant de transformer les composés saturés ou monoinsaturés des coupes pétrolières vers les alcènes ou composés polyinsaturés correspondants en évitant les réactions parasites telles que le craquage ou l'isomérisation squelettale.

Les catalyseurs selon l'invention comprennent de l'oxyde de chrome déposé sur un support aluminate de zinc, ledit support aluminate de zinc possédant une surface spécifique importante et une répartition poreuse particulière. Ces propriétés particulières combinées de la phase active et du support sont à l'origine de l'amélioration des performances catalytiques.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

L'invention concerne un catalyseur comprenant une phase active d'oxyde de chrome déposée sur un support, ladite phase active d'oxyde de chrome étant amorphe ou présentant des cristallites de taille suffisamment petite pour ne pas être détectés en analyse par diffraction des rayons X, ledit support étant un aluminate de zinc, ledit catalyseur présentant une surface spécifique BET comprise entre 80 m^2/g et 240 m^2/g.

Par surface spécifique BET, on entend une surface spécifique mesurée par la méthode Brunauer, Emmett, Teller, telle que définie dans S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60 (2), pp 309–319.

La surface spécifique BET dudit support est avantageusement comprise entre 130 et 190 m^2/g. Le diamètre moyen des mésopores est compris entre 30 Å et 200 Å, de préférence entre 30 Å et 90 Å.

La teneur massique de la phase active, rapportée au chrome métallique, par rapport à la masse totale du catalyseur supporté final est comprise entre 2% et 20% poids, de préférence entre 5% et 15% poids. La phase active d'oxyde de chrome est amorphe ou présente des cristallites de taille suffisamment petite pour ne pas être détectés en analyse par diffraction des rayons X. Par suffisamment petite, on entend que la phase oxyde de chrome induit des raies qui ne se distinguent pas du bruit de fond en analyse par diffraction des rayons X. Le support aluminate de zinc du catalyseur selon l'invention présente un diffractogramme qui correspond au $ZnAl_2O_4$ (classification International Center for Diffraction Data ICDD 5-669).

Le catalyseur peut également avantageusement contenir un élément du groupe IA, de préférence choisi parmi Li, Na et K, de manière préférée K.

La surface spécifique BET du catalyseur est comprise entre 80 et 240 m^2/g, avantageusement comprise entre 100 et 155 m^2/g.

Le catalyseur selon l'invention se présente avantageusement sous forme de billes, de trilobes, d'extrudés, de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage. De manière très avantageuse, ledit catalyseur se présente sous forme de billes ou d'extrudés. De manière encore plus avantageuse, ledit catalyseur se présente sous forme d'extrudés.

PRÉPARATION DU SUPPORT

Préparation par malaxage extrusion

Le support utilisé est préparé par malaxage d'un ou plusieurs composés du zinc et d'alumine hydratée en présence d'un agent peptisant (acide minéral ou organique).

Sources d'oxyde de zinc, d'alumine, d'aluminate, et de précurseurs du zinc

De nombreuses méthodes de préparation d'oxyde de zinc sont décrites dans la littérature : procédé indirect, encore appelé procédé français, le procédé direct, également appelé procédé américain, ou encore, par déshydratation d'hydroxyde de zinc obtenu par précipitation, par décomposition des différents précurseurs du zinc, qu'ils soient commerciaux ou obtenus par une précipitation préliminaire.

Les oxydes de zinc commerciaux peuvent être mis en œuvre dans la fabrication du solide selon l'invention. Les composés du zinc utilisés sont choisis parmi les oxydes de zinc commerciaux ou préparés selon toute autre voie de synthèse.

Le précurseur d'alumine utilisé répond à la formule générale Al_2O_3, nH_2O. On peut en particulier utiliser des hydrates d'alumine tels que l'hydrargilite, la gibbsite, la bayerite, la boehmite ou la pseudo bœhmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphes. Un mélange de ces produits sous quelque combinaison que ce soit peut être également utilisé. On peut également mettre en œuvre les formes déshydratées de ces composés qui sont constitués d'alumine de transition et qui comportent au moins une des phases prises dans le groupe : rhô, khi, êta, gamma, kappa, thêta et delta, qui se différencient essentiellement par l'organisation de leur structure cristalline.

Dans le cas où l'aluminate est introduit directement lors de la mise en forme, celui-ci peut être préparé par les méthodes classiques connues de l'homme du métier, comme par exemple la co-précipitation de précurseurs d'aluminium et de zinc, la synthèse hydrothermale, la voie sol-gel, l'imprégnation de précurseurs de zinc sur alumine ou boehmite.

Le support du catalyseur selon l'invention peut être préparé par malaxage extrusion selon deux voies (notées A et B) et par imprégnation d'un support aluminique selon une voie C.
Le procédé de préparation du support utilisé dans la présente invention comprend au moins les étapes suivantes (voie A) :

A1) pré-mélange des poudres (oxyde de zinc et bœhmite, ou bien oxyde de zinc, aluminate et boehmite, ou encore aluminate seul ou aluminate et boehmite, ou aluminate et ZnO) par mise en rotation des bras d'un malaxeur

A2) malaxage des poudres en présence d'au moins un agent peptisant (acide minéral ou organique) et d'un liquide (eau, préférentiellement, mais des alcools comme l'éthanol peuvent être avantageusement utilisés) et optionnellement un précurseur soluble du zinc,

A3) extrusion de la pâte obtenue après malaxage (suivie optionnellement d'une étape de sphéronisation si on souhaite obtenir des billes)

A4) traitement thermique comprenant au moins :
A4.1) une étape de séchage des extrudés obtenus lors de l'étape A3)
A4.2) une calcination sous air

A5) éventuellement un broyage en vue d'une mise en forme différente de l'extrudé obtenu à l'issue des précédentes étapes.

Le précurseur de zinc, utilisé optionnellement (étape A2) est un sel soluble en solution aqueuse : il pourra être choisi avantageusement parmi les nitrates, carbonates, hydroxydes, et les sulfates. On pourra également avoir recours à un acétate de zinc.

De préférence, le mélange des précurseurs de Zn et Al est réalisé par malaxage, en batch ou en continu. Dans le cas où cette étape est réalisée en batch, un malaxeur de préférence équipé de bras en Z, ou à cames, ou dans tout autre type de mélangeur tel que par exemple un mélangeur planétaire peut être utilisé.

Un autre mode de préparation (voie B) du support utilisé dans la présente invention comprend les étapes suivantes :

B1) peptisation de la boehmite en présence d'au moins un agent peptisant de type acide minéral ou organique

B2) ajout d'au moins un oxyde de zinc, ou d'au moins un oxyde de zinc et d'un aluminate ou d'un aluminate à la pâte obtenue à l'étape B1) et malaxage du mélange obtenu,

B3) extrusion de la pâte obtenue après malaxage (suivie optionnellement d'une étape de sphéronisation si on souhaite obtenir des billes)

B4) traitement thermique comprenant au moins :

B4.1) une étape de séchage des extrudés obtenus à l'étape B3)

B4.2) une calcination sous air

B5) éventuellement un broyage en vue d'une mise en forme différente de l'extrudé obtenu à l'issue des précédentes étapes.

Le support utilisé dans la présente invention peut être sous forme de poudre, d'extrudés, de billes ou de pastilles.

Dans le cas où ledit procédé de préparation est mis en œuvre en continu, l'étape de mélange peut être couplée avec la mise en forme par l'extrusion dans un même équipement. Selon cette mise en œuvre, l'extrusion du mélange nommé aussi "pâte malaxée" peut être réalisée soit en extrudant directement en bout de malaxeur continu de type bi-vis par exemple, soit en reliant un ou plusieurs malaxeurs batch à une extrudeuse. La géométrie de la filière, qui confère leur forme aux extrudés, peut être choisie parmi les filières bien connues de l'Homme du métier. Elles peuvent ainsi être par exemple, de forme cylindrique, multilobée, cannelée ou à fentes.

Les extrudés sont séchés entre 40 et 150°C, de préférence entre 70 et 120°C, puis calcinés entre 300 et 1100°C, de préférence entre 350 et 800°C.

Le rapport massique Al_2O_3/ZnO est de préférence compris entre 80/20 et 30/70, à l'exclusion des rapports compris entre 55,8/44,2 et 55,4/44,6 de la spinelle vraie aluminate de zinc.

De manière préférée, l'agent peptisant est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide acétique et l'acide formique.

Imprégnation d'un précurseur de Zn sur support aluminique

Selon un autre mode de préparation (voie C), les supports d'aluminate peuvent être obtenus par imprégnation à sec d'une solution contenant l'élément Zn sur un support aluminique. On procède, dans ce cas, en plusieurs étapes :

C1) préparation d'une solution du précurseur de Zn

C2) imprégnation de la solution sur le support aluminique

C3) séchage du support

C4) calcination

De préférence, le précurseur de zinc, utilisé dans la préparation de la solution d'imprégnation (étape C1) est un sel soluble en solution aqueuse : il pourra être choisi avantageusement parmi les nitrates, carbonates, hydroxydes, ou sulfates. On pourra également avoir recours à un acétate de zinc. La concentration en précurseur de zinc est ajustée en fonction du ratio Zn/Al visé pour la préparation du support aluminate.

Lors de l'étape C2) la solution préparée lors de l'étape C1) est mise en contact avec le support aluminique. Le volume de solution correspond au volume poreux de support.

Le support aluminique peut se présenter sous toute forme connue de l'homme du métier, comme, par exemple, billes, extrudés, pastilles, granules, poudre.

On utilisera de façon préférée un support constitué d'alumine gamma, mais on pourra avantageusement sélectionner des supports à base d'hydrates d'alumine tels que l'hydrargilite, la gibbsite, la bayerite, la boehmite ou la pseudo bœhmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphes.

Les extrudés sont séchés entre 40 et 150°C, de préférence entre 70 et 120°C, puis calcinés entre 300 et 1100°C, de préférence entre 350 et 800°C.

On pourra éventuellement procéder à des imprégnations successives par exemple, pour atteindre les ratio Zn/Al les plus élevés, en répétant la séquence décrite précédemment.

PRÉPARATION DES CATALYSEURS

Les catalyseurs sont préparés par toute méthode connue de l'homme du métier. Une voie d'obtention du catalyseur est l'imprégnation à sec du précurseur de phase active en solution sur le support aluminate.

P1) Préparation d'une solution comprenant le précurseur

On prépare une solution aqueuse d'un précurseur de chrome. Le degré d'oxydation du précurseur de chrome est supérieur à 0. La concentration de la solution aqueuse du précurseur métallique est ajustée selon la teneur massique en métal voulue sur le catalyseur. La préparation de la solution aqueuse de précurseur métallique s'effectue de préférence à température ambiante.

Le précurseur de chrome peut-être sous forme ionique. Dans ce cas, il se présente sous forme de sel. De préférence, le précurseur de chrome est un sel soluble en solution aqueuse qui est choisi dans le groupe constitué par un halogénure, un oxyde, un hydroxyde, un nitrate et un sulfate.

P2) Imprégnation de la solution sur le support aluminate

On met en contact la solution aqueuse obtenue à l'étape P1) avec ledit support aluminate préparé lors de l'étape de préparation du support. Le volume de solution correspond au volume poreux du support aluminate.

L'imprégnation à sec est de préférence réalisée goutte à goutte, c'est-à-dire que la solution est imprégnée goutte à goutte sur le support. L'imprégnation se fait de manière préférée à température ambiante.

P3) Séchage du catalyseur

Le catalyseur imprégné est généralement séché afin d'éliminer toute ou une partie de l'eau introduite lors de l'imprégnation, de préférence à une température comprise entre 50 et 250°C, de manière plus préférée entre 70°C et 200°C. Le séchage est effectué sous air, ou sous atmosphère inerte (azote par exemple).

P4) Calcination du catalyseur

Le catalyseur est ensuite calciné, généralement sous air, de préférence à une vitesse volumique horaire (VVH) comprise entre 100 et 5000 h^{-1}, la vitesse volumique horaire étant définie comme le rapport du débit volumique de charge à 25°C, 1 atm sur le volume de catalyseur. La température de calcination est généralement comprise entre 250°C et 900°C, de préférence comprise entre environ 350°C et environ 800°C. La durée de calcination est généralement comprise entre 0,5 heures et 5 heures. L'étape de calcination peut-être opérée par palier de température, jusqu'à la température de consigne maximale définie.

P5) Dépôt éventuel d'un élément du groupe IA

Éventuellement, un ou plusieurs éléments du groupe IA du tableau périodique des éléments, de préférence choisi parmi Li, Na et K, et de manière préférée K, peuvent être ajoutés, de préférence par imprégnation à sec d'une solution aqueuse de précurseur. De préférence, le précurseur est un sel soluble en solution aqueuse qui est choisi dans le groupe constitué par un halogénure, un oxyde, un carbonate, un hydroxyde, un nitrate et un sulfate. Lorsque l'élément est le potassium, le précurseur est de manière préférée un carbonate de potassium.

Les étapes P3) de séchage et P4) de calcination sont alors répétées.

P6) Réduction éventuelle

Éventuellement, le catalyseur obtenu à l'issu de l'étape de calcination B4) peut subir un traitement sous flux gazeux comprenant entre 25 vol% et 100 vol% d'un gaz réducteur. Le gaz réducteur est de préférence l'hydrogène. De manière préférée, cette étape est effectuée à une température comprise entre 50°C et 450°C.

Ladite réduction peut être réalisée *in situ* ou *ex situ*, c'est à dire après ou avant le chargement du catalyseur dans le réacteur. Elle est de préférence réalisée *in situ* , c'est à dire dans le réacteur où est réalisée la transformation catalytique.

Cette réduction éventuelle peut permettre d'activer ledit catalyseur et former des particules d'oxyde de chrome à des degrés d'oxydation inférieurs à ceux des oxydes formés après l'étape de calcination P4). Tout ou partie (> 90% en poids) du chrome reste à un degré d'oxydation supérieur à 0.

Selon une variante de préparation du catalyseur, le catalyseur est préparé en plusieurs imprégnations. Pour les catalyseurs préparés en trois imprégnations, les enchaînements peuvent être les suivants :

- Imprégnation n°1 – Séchage – Calcination – Imprégnation n°2 – Séchage – Calcination - Imprégnation n°3 – Séchage – Calcination

L'invention concerne aussi l'utilisation du catalyseur obtenu à partir des procédés de préparation de catalyseur décrits dans la présente invention.

UTILISATION DU CATALYSEUR SELON L'INVENTION

Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans les procédés faisant intervenir une transformation de composés organiques. Ainsi, le catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans les procédés de déshydrogénation de composés aliphatiques, naphténiques ou oléfiniques. Ce procédé de déshydrogénation peut être réalisé en présence d'oxygène ou non.

Les conditions opératoires généralement utilisées pour ces réactions sont les suivantes : une température comprise entre 0°C et 700°C, de préférence entre 400 et 680°C, une pression comprise entre 0,1 et 5 bar absolu, de préférence entre 0,2 et 2 bar absolu, une vitesse volumique horaire (V.V.H.) en charge hydrocarbure comprise entre 1 et 1000 h^{-1}, de préférence entre 125 et 500 h^{-1}. Lorsque de la vapeur d'eau est présente, le rapport molaire vapeur d'eau sur charge est compris entre 1 et 50, de préférence entre 8 et 20. Lorsque de l'oxygène est présent, le rapport molaire oxygène sur charge est compris entre 0,1 et 5, de préférence entre 0.2 et 1,5.

La mise en œuvre du catalyseur selon l'invention et les conditions de son utilisation doivent être adaptées par l'utilisateur à la réaction et à la technologie utilisée.

Selon une application préférée, les catalyseurs selon l'invention sont mis en œuvre pour les réactions de déshydrogénation oxydante et non oxydante d'oléfines linéaire en C_4, de préférence non oxydante, c'est à dire en l'absence d'oxygène.

Les procédés de conversion des hydrocarbures tels que le vapocraquage ou le craquage catalytique sont opérés à haute température et produisent une grande variété de

molécules insaturées telles que l'éthylène, le propène, les butènes linéaires, l'isobutène, les pentènes ainsi que des molécules insaturées contenant jusqu'à environ 15 atomes de carbone. Pour permettre l'utilisation de ces différentes coupes dans les procédés de pétrochimie tels que les unités de polymérisation, les molécules insaturées doivent respecter des contraintes de pureté très strictes.

Ainsi, les composés monoinsaturés et polyinsaturés entrant dans la préparation de polymères sont à forte valeur ajoutée. De ce fait, des méthodes de déshydrogénation directe des molécules saturées ou monoinsaturées sont développées pour accéder plus spécifiquement à ces produits. Sur le même principe, des composés insaturés issus de la déshydratation de produits ex-biomasse peuvent être utilisés.

Ainsi, par exemple, la coupe essence (7 à 10 carbones) peut avoir la composition moyenne suivante : de l'ordre de 60% poids en paraffines, de l'ordre de 30% poids en naphtènes et de l'ordre de 10% poids en aromatiques. Le procédé de reformage permet de déshydrogéner le cyclohexane en benzène.

L'éthylbenzène, produit par alkylation du benzène, peut être lui aussi déshydrogéné de façon catalytique pour donner majoritairement du styrène. Cette voie est la voie préférentielle d'obtention du styrène car les coupes essences du vapocraqueur contiennent uniquement 3 à 5 % poids de styrène.

Les vapocraqueurs utilisant comme charge l'éthane produisent uniquement 1 à 2 % poids de butadiène relativement à la capacité de production en éthylène. Or une coupe C4 brute issue d'une raffinerie peut avoir la composition moyenne suivante : 35 % poids en isobutane, 20 % poids en n-butane, 14 % poids en isobutène, 30 % poids en n-butènes et environ 1% poids répartis entre des C3 et des C5. Là encore la déshydrogénation des butanes et/ou des butènes en butadiène est appropriée pour la production de butadiène.

Ainsi, le procédé de déshydrogénation est intéressant pour obtenir des produits monoinsaturés ou polyinsaturés peu présents dans les coupes du vapocraqueurs.

La déshydrogénation non-oxydante est réalisée en phase gaz, en présence de vapeur d'eau ou non, de préférence en présence de vapeur d'eau. En effet, une réaction en

présence de vapeur d'eau permet de limiter l'endothermicité de la réaction et d'augmenter la durée de cycle des catalyseurs en limitant la formation de coke. De plus, des pressions faibles sont préférées pour des raisons thermodynamiques puisqu'elles permettent des conversions plus fortes à températures égales. Dans ce cas, la dilution à la vapeur d'eau permet aussi d'abaisser la pression partielle en composés saturés ou monoinsaturés à déshydrogéner.

Pour une réaction de déshydrogénation sans dilution par de la vapeur d'eau, la pression est généralement comprise entre 0,2 et 0,4 bar absolu, la température entre 600 et 620°C et la vitesse volumique horaire (V.V.H) est autour de 300 h^{-1}.

Pour une réaction de déshydrogénation avec une dilution à la vapeur, la pression est généralement comprise entre 1,5 et 2 bar absolu, la température entre 600 et 700°C, la vitesse volumique horaire (V.V.H) est entre 125 de 500 h^{-1} et le ratio molaire vapeur/(composés saturés ou monoinsaturés à déshydrogéner) entre 8 et 20.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1 : Catalyseur A (selon l'invention)

Préparation du support :

Le solide A1 est préparé par malaxage d'une boehmite et d'oxyde de zinc en présence de 4% d'acide nitrique en solution dans de l'eau, de façon à obtenir une composition du matériau dont l'analyse élémentaire est 22% poids Zn et 34% poids Al, soit un ratio molaire Zn/Al=0.27 et un rapport massique Al_2O_3/ZnO de 65/35.

Le catalyseur est extrudé avec une filière de 3 mm de diamètre et soumis à un traitement thermique à 650°C pendant 2h.

La surface BET spécifique du solide A1 est de 165 $m^2.g^{-1}$.

Par diffraction des rayons X, on détecte de l'oxyde de zinc ZnO et une phase aluminate de zinc.

Préparation du catalyseur :

Afin de préparer 50g de catalyseur, une solution aqueuse de nitrate de chrome $Cr(NO_3)_3$ est préparée par dilution de 11,54 g de nitrate de chrome nonahydraté (Aldrich)

dans de l'eau déminéralisée. Le volume total de la solution aqueuse préparé correspond au volume poreux du support.

Cette solution est ensuite imprégnée sur 43,4 g du support A1 sec de le volume poreux 0,62 ml/g.

Le solide A2 obtenu est séché sous air à 120°C, puis est calciné pendant 2 heures à 650°C sous un flux d'air avec un débit de 1 $L.h^{-1}.(g\ de\ catalyseur)^{-1}$.

Ce solide est imprégné de la même manière deux fois encore pour aboutir au catalyseur A.

Le catalyseur A obtenu contient 9% poids de Cr métal (13% poids sous forme Cr_2O_3), 20% poids de Zn et 31% poids d'Al par rapport à la masse du catalyseur sec.

La surface spécifique BET du catalyseur A est de 142 $m^2.g^{-1}$.

Par diffraction des rayons X, aucune phase cristallisée de ZnO ou de d'oxyde de chrome n'est détectée, on ne détecte qu'une phase aluminate de zinc.

Exemple 2 : Catalyseur B (non conforme - selon US 3,626,021)

Un catalyseur B (non conforme à l'invention) est préparé suivant l'exemple 1 du brevet US 3,626,021. Le catalyseur B est un catalyseur à base d'oxyde de chrome supporté sur un support spinelle vraie aluminate de zinc. Il diffère de l'invention par la nature du support et par les caractéristiques de la phase oxyde de chrome supportée.

La surface spécifique BET du support est de 90 $m^2.g^{-1}$.

L'analyse élémentaire est 15% poids Cr métal (20,9% poids sous forme Cr_2O_3), 0,3% poids de Na, 19% poids Zn et 28% poids d'Al par rapport à la masse du catalyseur sec.

La surface spécifique BET du catalyseur B est de 74 $m^2.g^{-1}$

Par diffraction des rayons X, aucune phase cristallisée de ZnO n'est détectée, on détecte une phase principale aluminate de zinc et une phase minoritaire Cr_2O_3.

Exemple 3 : Catalyseur C (non conforme)

Le catalyseur C (non conforme à l'invention) est un catalyseur à base d'oxyde de chrome et de potassium supporté sur une alumine gamma. Il diffère de l'invention par la nature du support.

Afin de préparer 100g de catalyseur, une solution aqueuse de nitrate de chrome $Cr(NO_3)_3$ est préparée par dilution de 34,2 g de nitrate de chrome nonahydraté (Aldrich) dans de l'eau déminéralisée. Le volume total de la solution aqueuse préparé correspond au volume poreux d'un support alumine commercial de 140 $m^2.g^{-1}$ et de volume poreux total 1 $mL.g^{-1}$. Le support alumine est sous forme de bille de diamètre compris entre 2 et 4mm.

Cette solution est ensuite imprégnée sur 90,1 g du support alumine.

Le solide obtenu est séché sous air à 120°C, puis est calciné pendant 2 heures à 650°C sous un flux d'air avec un débit de 1 $L.h^{-1}.(g\ de\ catalyseur)^{-1}$.

Ce solide est ensuite imprégné à sec avec une solution aqueuse dans laquelle 1,69 g de K_2CO_3 (Aldrich) ont été dissouts dans 86 mL d'eau déminéralisée.

Le catalyseur C obtenu contient 8% poids de Cr métal (12% poids sous forme Cr_2O_3), et 1% K par rapport à la masse du catalyseur sec.

La surface spécifique BET du catalyseur C est de 124 $m^2.g^{-1}$.

Par diffraction des rayons X, aucune phase cristallisée d'oxyde de chrome n'est détectée, on ne détecte qu'une phase cristallisée alumine gamma et un fond de diffusion correspondant à de la matière amorphe.

Exemple 4 : Test catalytique en déshydrogénation du 1-Butène.

Les catalyseurs sont soumis à un test de déshydrogénation de 1-butène en 1,3-butadiène dans un réacteur lit fixe de diamètre 20mm. Le volume du lit catalytique est de 40 cc dilué à un ratio 1/3 avec du carbure de silicium de granulométrie 1,5 mm. Une zone de préchauffe à l'entrée du réacteur permet d'obtenir une température uniforme.

Lors de la mise en température du réacteur, un flux d'azote et d'eau vapeur est injecté jusqu'à atteindre la consigne. Le début de la phase de test démarre lorsque le flux d'azote est remplacé par le flux de 1-Butène (Air Liquide 99%).

La VVH en 1-butène est fixée à 200 h^{-1}, soit un débit de 2 $NL.h^{-1}$ contrôlé par un débitmètre massique. Le ratio volumique H_2O/1-Butène est fixé à 20. La pression est maintenue à 1 barg et la température du lit catalytique est de 650°C.

Après séparation des hydrocarbures et de la vapeur d'eau à température et pression ambiante, le gaz est analysé en chromatographie gazeuse. La première analyse est effectuée 5 minutes après le début du test, puis toutes les 20 minutes.

Par la première analyse des effluents à t = 5 minutes, on calcule la conversion du 1-butène et la sélectivité en 1,3-butadiène (en pourcentage). Les résultats obtenus pour les catalyseurs A (selon l'invention), B et C (non conformes à l'invention) sont reportés dans le tableau 1.

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Catalyseur A (selon l'invention)	31	75
Catalyseur B (non conforme)	25	73
Catalyseur C (non conforme)	30	70

Tableau 1 : Conversions en 1-Butène et sélectivité en 1,3-Butadiène

Le catalyseur A conforme à l'invention présente des performances améliorées par rapport aux catalyseurs B et C non conformes à l'invention.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur comprenant une phase active d'oxyde de chrome déposée sur un support, ladite phase active d'oxyde de chrome étant amorphe ou présentant des cristallites de taille suffisamment petite pour ne pas être détectés en analyse par diffraction des rayons X, ledit support étant un aluminate de zinc, ledit catalyseur présentant une surface spécifique BET comprise entre 80 m^2/g et 240 m^2/g.

2. Catalyseur selon la revendication 1 tel que la surface spécifique BET dudit catalyseur est comprise entre 100 et 155 m^2/g.

3. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes tel que le diamètre moyen des mésopores est compris entre 30 Å et 200 Å

4. Catalyseur selon la revendication 3 tel que le diamètre moyen des mésopores est compris entre 30 Å et 90 Å.

5. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes tel que la teneur massique de la phase active, rapportée au chrome métallique, par rapport à la masse totale du catalyseur supporté final est comprise entre 2% et 20% poids.

6. Catalyseur selon la revendication 5 tel que la teneur massique de la phase active, rapportée au chrome métallique, par rapport à la masse totale du catalyseur supporté final est comprise entre 5% et 15% poids.

7. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes tel qu'il contient un élément du groupe IA.

8. Catalyseur selon la revendication 7 tel que ledit élément du groupe IA est choisi parmi Li, Na et K

9. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes tel que le rapport massique Al_2O_3/ZnO est compris entre 80/20 et 30/70, à l'exclusion des rapports compris entre 55,8/44,2 et 55,4/44,6.

10. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes tel qu'il se présente sous forme de billes, de trilobes, d'extrudés, de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage

11. Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10 pour la déshydrogénation de composés aliphatiques, naphténiques ou oléfiniques, opérant à une température comprise entre 0°C et 700°C, à une pression comprise entre 0,1 et 5 bar absolu, à une V.V.H. en charge hydrocarbure comprise entre 1 et 1000 h^{-1} et, lorsque de la vapeur d'eau est présente, avec un rapport molaire vapeur d'eau sur charge est compris entre 1 et 50, et, lorsque de l'oxygène est présent, avec un rapport molaire oxygène sur charge est compris entre 0,1 et 5, de préférence entre 0.2 et 1,5.

12. Utilisation selon la revendication 11, opéré en présence de vapeur d'eau, avec une pression comprise entre 1,5 et 2 bar absolu, une température comprise entre 600 et 700°C, une V.V.H entre 125 de 500 h^{-1} et un ratio molaire vapeur/(composés saturés ou monoinsaturés à déshydrogéner) entre 8 et 20

13. Utilisation selon la revendication 11, opéré sans dilution par de la vapeur d'eau, avec une pression comprise entre 0,2 et 0,4 bar absolu, une température comprise entre 600 et 620°C et une V.V.H autour de 300 h^{-1}.

14. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 13 tel que lorsque de l'oxygène est présent, le rapport molaire oxygène sur charge est compris entre 0,1 et 5.

15. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 13 tel que ladite déshydrogénation est une déshydrogénation non oxydante d'oléfines linéaire en C_4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/053006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J23/26 B01J23/06 B01J21/04 B01J35/10 B01J35/00
C07C5/32 C07C5/333 C07C11/167
ADD.
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 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 626 021 A (MICHAELS GLENN O ET AL) 7 December 1971 (1971-12-07) cited in the application the whole document column 1, line 45 - column 2, line 9 example 1	1-15
X	FR 1 474 605 A (SINCLAIR RESEARCH INC) 24 March 1967 (1967-03-24) the whole document example 3	1-15
A	US 2 447 017 A (KEARBY KENNETH K) 17 August 1948 (1948-08-17) the whole document column 2, line 27 - column 3, line 20	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 February 2014	28/02/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gosselin, Daniel

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2013/053006

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3626021 A	07-12-1971	NONE	
FR 1474605 A	24-03-1967	NONE	
US 2447017 A	17-08-1948	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/053006

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01J23/26 B01J23/06 B01J21/04 B01J35/10 B01J35/00
C07C5/32 C07C5/333 C07C11/167
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 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 626 021 A (MICHAELS GLENN O ET AL) 7 décembre 1971 (1971-12-07) cité dans la demande le document en entier colonne 1, ligne 45 - colonne 2, ligne 9 exemple 1	1-15
X	FR 1 474 605 A (SINCLAIR RESEARCH INC) 24 mars 1967 (1967-03-24) le document en entier exemple 3	1-15
A	US 2 447 017 A (KEARBY KENNETH K) 17 août 1948 (1948-08-17) le document en entier colonne 2, ligne 27 - colonne 3, ligne 20	1-15

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
19 février 2014	28/02/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gosselin, Daniel

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2013/053006

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3626021 A	07-12-1971	AUCUN	
FR 1474605 A	24-03-1967	AUCUN	
US 2447017 A	17-08-1948	AUCUN	