

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 12252

(54)

Nouveaux catalyseurs de conversion d'hydrocarbures.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³): B 01 J 23/64; C 07 C 4/18, 5/22, 15/02;
C 10 G 35/085, 47/10.

(22)

Date de dépôt..... 2 juin 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 4-12-1981.

(71)

Déposant : SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE, résidant en France.

(72)

Invention de : Jean-François Le Page, Christian Marcilly et Germain Martino.

(73)

Titulaire : *Idem* (71).

(74)

Mandataire :

L'invention concerne des nouveaux catalyseurs de conversion d'hydrocarbures.

Ces catalyseurs renferment un support, un métal noble de la famille du platine, de l'hafnium, un métal choisi parmi le manganèse, le technétium et le rhénium halogène ou un composé halogéné.

Ils s'utilisent en particulier pour un procédé de reformage (ou reforming) catalytique ainsi que pour un procédé catalytique de fabrication d'hydrocarbures aromatiques, procédés effectués par exemple à une température comprise entre 430 et 600 °C, sous une pression absolue comprise entre 0,1 et 3,5 MPa, (0,1 MPa = 1 kg/cm²) avec une vitesse horaire comprise entre 0,1 et 10 volumes de charge liquide par volume de catalyseur, le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures étant compris entre 1 et 20. Les catalyseurs selon l'invention permettent notamment d'effectuer ces deux procédés dans des conditions sévères. Ainsi, l'utilisation des nouveaux catalyseurs s'applique :

- 15 - aux réactions de reformage en vue d'obtenir une essence d'indice d'octane clair supérieur ou égal à 102. Les conditions sévères des réactions d'hydroreforming ou d'hydroreformage catalytique sont plus particulièrement les suivantes : la température moyenne est comprise entre, environ 510 et 580 °C, la pression est comprise entre, environ 0,5 et 1,8 MPa, (5 et 18 kg/cm²) de préférence 0,6 et 1,3 MPa, la vitesse horaire est comprise entre 1 et 10 volumes de charge liquide par volume de catalyseur et le taux de recyclage est compris entre 6 et 10 moles d'hydrogène par mole de charge. La charge est généralement un naphta distillant entre environ 60°C et environ 220°C, en particulier un naphta de distillation directe,
- 25 - aux réactions de production d'hydrocarbures aromatiques à partir d'essences insaturées ou non (pour la production de benzène, de toluène et de xylènes). Si la charge est insaturée, c'est à dire si elle contient des dioléfinés et des monooléfinés, elle devra d'abord en être débarrassée par hydrogénation sélective ou totale. Ensuite, la charge éventuellement débarrassée par hydrogénation de sensiblement toutes ses dioléfinés et monooléfinés, lorsqu'elle en contient, est soumise à un traitement à l'hydrogène, en présence d'un catalyseur, à une température comprise entre environ 530 et 600 °C, sous une pression comprise entre 0,1 et 1,3 MPa (1 à 13 kg/cm²), le débit volumétrique horaire de charge liquide étant de l'ordre de 1 à 10 fois le volume du catalyseur, le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures étant de l'ordre de 6 à 20. La charge peut être constituée d'essences de pyrolyse, de cracking, en particulier de steam-cracking,
- 35

ou de reforming catalytique, ou être encore constituée d'hydrocarbures naphténi-ques capables par déshydrogénation de se transformer en hydrocarbures aromatiques.

Les catalyseurs selon l'invention conviennent aussi pour les réactions d'hydrocraquage qui sont généralement effectuées à une température comprise entre environ 260 et 530 °C et sous une pression comprise entre environ 0,8 et 25 MPa. Les conditions de conversion comprennent une vitesse spatiale horaire du liquide, ou VSHL, ou volume par heure de charge liquide à 15 °C par volume de catalyseur, d'environ 0,1 à 10,0, ayant de préférence une limite supérieure de 4,0 environ et un débit de circulation d'hydrogène d'environ 1 à 20 moles/mole de charge.

Les catalyseurs de l'invention conviennent également pour les réactions d'isomérisation d'hydrocarbures aromatiques (xylènes par exemple) réactions qui sont généralement effectuées à une température comprise entre environ 200 et 600 °C, sous une pression comprise entre environ 0,005 et 7 MPa, le débit volumétrique horaire étant compris entre 0,1 et 10 fois le volume de catalyseur.

Les catalyseurs de l'invention conviennent encore pour les isomérisations en atmosphère d'hydrogène des hydrocarbures saturés comportant 4 à 7 atomes de carbone, à une température comprise entre 50 et 250 °C, par exemple 100 - 200 °C. On opère de préférence, sous une pression de 0,5 à 10 MPa, avec une vitesse spatiale de 0,2 à 10 litres de charge par litre de catalyseur et par heure. Le rapport molaire H_2 /hydrocarbures est compris, par exemple, entre 0,01:1 et 20:1.

Les catalyseurs de l'invention conviennent également pour les réactions d'hydrodéalkylation d'hydrocarbures aromatiques ou de déalkylation à la vapeur d'eau d'hydrocarbures aromatiques, ces réactions étant effectuées dans les conditions opératoires connues, généralement entre 300 et 600 °C, pour fabriquer par exemple du benzène à partir de toluène ou à partir d'autres alkylbenzènes.

Les catalyseurs peuvent être utilisés en lit mobile, notamment pour les réactions de reformage et de production d'hydrocarbures aromatiques, réactions pour lesquelles un procédé préféré consiste à utiliser plusieurs réacteurs à lit mobile : la charge circule successivement dans chaque réacteur ou zone de réaction suivant un écoulement axial ou radial (radial signifiant un écoulement du centre vers la périphérie ou de la périphérie vers le centre). Les zones de réactions sont disposées en série, par exemple côte-à-côte ou superposées. De préférence, on utilise des zones de réaction placées côte-à-côte. La charge s'écoule successivement à travers chacune de ces zones de réaction, avec

chauffage intermédiaire de la charge entre les zones de réactions ; le catalyseur frais est introduit en haut de la première zone de réaction où est introduite la charge fraîche ; il s'écoule ensuite progressivement de haut en bas de cette zone d'où il est soutiré progressivement par le bas, et par tout moyen approprié (lift en particulier dans le cas de réacteurs disposés côte-à-côte), il est transporté en haut de la zone de réaction suivante dans laquelle il s'écoule progressivement également de haut en bas, et ainsi de suite jusqu'à la dernière zone de réaction en bas de laquelle le catalyseur est également soutiré progressivement puis envoyé dans une zone de régénération. A la sortie de la zone de régénération, le catalyseur est réintroduit progressivement dans le haut de la première zone de réaction. Les divers soutirages de catalyseur sont effectués comme indiqué ci-dessus "progressivement" c'est à dire soit périodiquement, soit en continu. Les soutirages, en continu, sont préférés aux soutirages périodiques.

On connaît de longue date des catalyseurs renfermant un métal de la famille du platine déposé sur un support. Mais malgré les nombreux perfectionnements apportés depuis à ces catalyseurs, par exemple par incorporation de un, de deux et même de trois autres métaux choisis parmi les groupes les plus divers de la classification périodique des éléments, on s'efforce toujours aujourd'hui de rechercher de nouveaux catalyseurs qui d'une part donneraient des rendements encore meilleurs que ceux obtenus jusqu'à présent et qui d'autre part possèderaient également une durée de vie plus longue que celle des catalyseurs connus. En outre, on s'efforce d'améliorer les propriétés mécaniques de ces catalyseurs pour permettre notamment leur utilisation en lit mobile, sous forme d'agglomérés, par exemple billes ou extrudés, de taille appréciable de manière à laisser un passage relativement facile aux réactifs gazeux. L'usure de ces catalyseurs se traduit par la formation de grains beaucoup plus fins qui obstruent progressivement l'espace libre et obligent à accroître la pression d'entrée des réactifs ou même à interrompre l'opération.

On a maintenant découvert qu'en opérant en présence de catalyseurs très spécifiques, ces catalyseurs spécifiques possédaient une activité, mais surtout une durée de vie accrue, par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur.

Le catalyseur spécifique utilisé dans la présente invention renferme un support, un métal noble de la famille du platine, de l'hafnium et un troisième métal choisi parmi le manganèse, le rhénium et le technétium et un halogène par exemple le chlore ou le fluor. Les métaux préférés de la famille du platine sont le platine, le rhodium et l'iridium. Le troisième métal préféré est le manganèse ou le technétium.

Le catalyseur selon l'invention, renferme en poids par rapport au support (a) 0,05 à 0,6 % et plus particulièrement 0,1 à 0,5 % de métal noble de la famille du platine, (b) 0,005 à 5 %, de préférence 0,01 à 0,3 % et plus particulièrement, 0,05 à 0,4 % d'hafnium, (c) 0,005 à 3 %, de préférence 0,07 à 2 % et plus particulièrement 0,2 à 0,5 % de manganèse ou de technétium ou de rhénium, et (d) 0,1 à 15 % en poids, par rapport au support, d'un halogène par exemple le chlore ou le fluor.

Les supports sont généralement choisis parmi les oxydes des métaux des groupes II, III et/ou IV de la classification périodique des éléments, tels que par exemple, les oxydes de magnésium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de thorium ou de silicium, pris seuls ou en mélange entre eux ou avec des oxydes d'autres éléments de la classification périodique, tels que par exemple le bore et/ou l'antimoine. On peut aussi utiliser du charbon. On peut également utiliser des zéolithes ou tamis moléculaires de type X ou Y, ou de type mordenite, faujasite ou de type ZMS-5, ZMS-4, ZMS-8 etc... ainsi que les mélanges d'oxydes de métaux des groupes II, III et/ou IV avec du matériel zéolitique.

Pour les réactions de reformage ou de production d'hydrocarbures aromatiques et pour les réactions d'isomérisation d'hydrocarbures paraffiniques ou aromatiques, le support préféré est l'alumine ; la surface spécifique de l'alumine peut avantageusement être comprise entre 50 et 600 m² par gramme, de préférence entre 150 et 400 m²/g.

Le catalyseur peut être préparé selon les méthodes classiques consistant à imprégner le support au moyen de solutions de composés des métaux que l'on désire introduire. On utilise soit une solution commune de ces métaux, soit des solutions distinctes pour chaque métal. Quand on utilise plusieurs solutions, on peut procéder à des séchages et/ou calcinations intermédiaires. On termine habituellement par une calcination par exemple entre environ 500 et 1000°C, de préférence en présence d'oxygène libre, par exemple en effectuant un balayage d'air.

Comme exemples de composés de métaux entrant dans la composition du catalyseur, on peut mentionner par exemple les nitrates, les chlorures, les bromures, les fluorures, les sulfates, les sels d'ammonium ou les acétates de ces métaux ou encore tout autre sel ou oxyde de ces métaux soluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique ou tout autre solvant approprié.

L'halogène du catalyseur peut provenir de l'un des halogénures de métaux, si on introduit le métal au moyen d'un des halogénures, ou être introduit

sous forme d'acide chlorhydrique ou d'acide fluorhydrique, de chlorure d'ammonium, de fluorure d'ammonium, de chlore gazeux, ou d'halogénure d'hydrocarbure, par exemple CCl_4 , CH_2Cl_2 ou CH_3Cl etc...

5 Une méthode de préparation consiste par exemple à imprégner le support au moyen d'une solution par exemple aqueuse d'oxychlorure ou autre composé de l'hafnium, sécher vers 120°C et calciner sous air quelques heures à une température comprise entre 00 et ensuite une deuxième imprégnation au moyen d'une solution renfermant le métal de la famille du platine et le troisième métal choisi parmi le manganèse, le technétium et le rhénium.

10 Une autre méthode consiste par exemple à imprégner le support au moyen d'une solution renfermant à la fois les trois métaux du catalyseur.

Une autre méthode encore, consiste à introduire les éléments métalliques en effectuant autant d'imprégnations successives qu'il y a d'éléments métalliques dans le catalyseur.

15 Une application importante de l'invention est la production d'une essence de très haut indice d'octane qui oblige à opérer dans des conditions très sévères que supportent difficilement les catalyseurs utilisés jusqu'à aujourd'hui. L'utilisation de catalyseurs bimétalliques a cependant apporté une nette amélioration. De nombreuses tentatives d'associations de métaux ont été réalisées
20 et l'on a vu des compositions catalytiques renfermant jusqu'à 4 et même 5 métaux. Ces compositions ont certes apporté une amélioration, mais généralement, si les promoteurs utilisés apportent de bonnes caractéristiques de stabilité, ils apportent malheureusement aussi, surtout s'il s'agit de métaux nobles de la famille du platine, une certaine tendance à l'hydrogénolyse, ce qui conduit en
25 définitive à une diminution des rendements et à un raccourcissement de la durée du cycle et du nombre possible de cycles, c'est à dire à une diminution de la durée de vie du catalyseur.

Or, l'utilisation simultanée d'hafnium et de manganèse (et/ou de technétium) et/ou de rhénium conjointement avec un métal noble de la famille du platine, atténue très nettement cet état de chose en diminuant nettement cette
30 tendance hydrogénolysante, et l'on a constaté que les bienfaits apportés par chacun des trois métaux sont optimaux dans le cas des conditions opératoires sévères, en particulier sous des pressions faibles, des températures élevées et des durées d'opération longues.

Les exemples ci-dessous illustrent sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1.

En vue d'obtenir une essence ayant un nombre d'octane clear (ou clair) égal à 103, on se propose de traiter un naphta ayant les caractéristiques suivantes :

5	vantes :	
	- distillation ASTM.....	80 - 160°C
	- composition : hydrocarbures aromatiques.....	7 % en poids
	hydrocarbures naphténiques.....	27 % en poids
	hydrocarbures paraffiniques.....	66 % en poids
10	- nombre d'octane "clear research".....	environ 37
	- poids moléculaire moyen.....	110
	- densité à 20°C.....	0,782

Ce naphta passe avec de l'hydrogène recyclé sur deux catalyseurs A et B renfermant 0,4 % de platine, et 0,25% d'hafnium en poids par rapport au support qui est une alumine ayant une surface de 240 m²/g et un volume poreux de 0,57 cm³/g ; la teneur en chlore des catalyseurs A et B est 1,12 %. Le catalyseur A renferme en outre, 0,3 % de manganèse et le catalyseur B renferme en outre 0,3 % de technétium (en poids par rapport au support).

Les catalyseurs A et B ont été préparés en ajoutant à 100 g d'alumine 100 cm³ d'une solution aqueuse contenant :

- 1,90 g d'HCl concentré (d = 1,19)
- 20 g d'une solution aqueuse d'acide chloroplatinique à 2 % en poids de platine
- 10 g de solution aqueuse d'oxychlorure d'hafnium à 2,5% en poids d'hafnium
- et 10 g de solution aqueuse de nitrate de manganèse à 3% en poids de manganèse pour le catalyseur A
- ou 10 g de solution aqueuse de $TcO_4(NH_4)_2$ à 3 % en poids de technétium pour le catalyseur B.

On laisse en contact 6 heures, on essore et sèche 1 heure à 100°C puis on calcine à 530°C à l'air sec (séchage de l'air par de l'alumine activée). Puis on réduit sous courant d'hydrogène sec (alumine activée) pendant 2 heures à 460°C. Les catalyseurs A et B obtenus contiennent :

- 0,4 % de platine
- 0,25 % d'hafnium,
- 0,3 % de manganèse (catalyseur A) ou 0,3 % de technétium (catalyseur B)
- 1,12 % de chlore

Les catalyseurs A et B obtenus ont une surface spécifique de $230 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$.

On opère en continu, en lit mobile, dans 3 réacteurs de volumes sensiblement identiques.

- 5 Les conditions opératoires sont les suivantes :
- pression..... 1 MPa
 - température..... 530°C
 - rapport molaire H_2 /hydrocarbures..... 8
 - poids de naphta/poids de catalyseur/heure..... 1,65

- 10 On opère également en présence de divers catalyseurs de l'art antérieur non selon l'invention comportant 1, 2 ou 3 éléments métalliques. Tous les catalyseurs renferment 1,12 % de chlore.

Le tableau I indique au bout de 200 heures le rendement obtenu en C_5^+ et le pourcentage d'hydrogène contenu dans le gaz de recyclage.

- 15 Les résultats obtenus dans cet exemple 1, avec les catalyseurs selon l'invention peuvent être maintenus au cours du temps, c'est-à-dire sur de très longues périodes de plusieurs mois par exemple, en opérant comme indiqué c'est-à-dire en continu, dans le système à 3 réacteurs à lit mobile, le catalyseur étant soutiré par exemple en continu, à une vitesse réglée de façon à ce que
- 20 tout le lit catalytique du réacteur soit renouvelé progressivement par du catalyseur frais par exemple en 500 heures environ.

TABLEAU I

5	Catalyseur	Métal % par rapport au support du catalyseur			Rendement C_5^+ (poids)	Gaz recyclage % H_2 (molaire)
	A	0,4 platine	0,25 hafnium	0,3 manganèse	80,1	79,8
10	F	0,4 platine	-	-	73,4	72,9
	C	0,4 platine	0,25 hafnium	-	76,5	75,9
15	D	0,4 platine	-	0,3 manganèse	77,9	77,6
	B	0,4 platine	0,25 hafnium	0,3 technétium	80,2	79,8
	E	0,4 platine	-	0,3 technétium	75,9	74,5
20	G	0,4 platine	0,2 iridium	0,3 manganèse	79,7	78,3
	H	0,4 platine	0,08 iridium	0,3 manganèse	79,7	78,4
25	I	0,4 platine	0,2 iridium	0,3 technétium	79,3	78,8
	J	0,4 platine	0,08 iridium	0,3 technétium	79,3	78,8
	K	0,4 platine	0,08 iridium	-	75,2	74,9
	L	0,4 platine	0,08 ruthénium	-	75,1	74,9
	M	0,4 platine	0,2 ruthénium	-	75,1	74,7
	N	0,4 platine	0,08 ruthénium	0,3 manganèse	79,6	78,8
	O	0,4 platine	-	0,5 manganèse	77,9	77,5

30 EXEMPLE 2.

On a répété l'exemple 1 avec des catalyseurs contenant du platine, de l'hafnium, du manganèse ou du technétium et l'on a fait varier les teneurs en hafnium, manganèse ou technétium.

35 Les teneurs en métaux et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II. Tous ces catalyseurs renferment 1,12 % de chlore.

TABLEAU II.

	Catalyseur	Métal % par rapport au support du catalyseur			Rendement C_5^+ (poids)	Gaz recyclage % H_2 (molaire)
5	A ₁	0,4 platine	0,25 hafnium	0,001 manganèse	76,5	75,9
	A ₂	0,4 platine	0,25 hafnium	0,008 manganèse	76,6	76,1
10	A ₃	0,4 platine	0,25 hafnium	0,1 manganèse	76,9	79,6
	A	0,4 platine	0,25 hafnium	0,3 manganèse	80,1	79,8
15	A ₄	0,4 platine	0,25 hafnium	1,5 manganèse	76,8	79,6
	A ₅	0,4 platine	0,25 hafnium	2,5 manganèse	76,5	76,2
20	A ₆	0,4 platine	0,25 hafnium	4 manganèse	76,3	75,4
	B ₁	0,4 platine	0,25 hafnium	0,001 technétium	76,5	75,9
	B ₂	0,4 platine	0,25 hafnium	0,008 technétium	76,8	76,5
25	B ₃	0,4 platine	0,25 hafnium	1,1 technétium	80,1	79,6
	B	0,4 platine	0,25 hafnium	0,3 technétium	80,2	79,8
30	B ₄	0,4 platine	0,25 hafnium	1,5 technétium	80,0	79,6
	B ₅	0,4 platine	0,25 hafnium	2,5 technétium	76,8	76,4
	B ₆	0,4 platine	0,25 hafnium	4 technétium	76,4	75,4
35	P ₁	0,4 platine	0,001 hafnium	0,3 manganèse	77,9	77,6
	P ₂	0,4 platine	0,001 hafnium	0,3 technétium	74,9	74,5
40	P ₃	0,4 platine	0,008 hafnium	0,3 manganèse	78,2	78,9
	P ₄	0,4 platine	0,008 hafnium	0,3 technétium	78,5	79,0
	P ₅	0,4 platine	0,03 hafnium	0,3 manganèse	76,9	79,5
45	P ₆	0,4 platine	0,03 hafnium	0,3 technétium	80,0	79,6
	P ₇	0,4 platine	0,5 hafnium	0,3 manganèse	76,9	79,4
50	P ₈	0,4 platine	0,5 hafnium	0,3 technétium	80,1	79,6

EXEMPLE 3.

Les catalyseurs A et B préparés dans l'exemple 1 sont utilisés dans un procédé de production d'hydrocarbures aromatiques.

On fait passer sur ces 2 catalyseurs, avec de l'hydrogène, une charge
5 de composition pondérale suivante :

	- isopentane + n.pentane	1,59 %
	- isohexanes + n.hexane	24,22 %
	- isoheptanes + n.heptane	42,55 %
	- cyclopentane	0,13 %
10	- méthylcyclopentane	6,72 %
	- cyclohexane	5,50 %
	- Σ naphènes en C ₇	15,81 %
	- Σ naphènes en C ₈	0,14 %
	- benzène	1,68 %
15	- toluène	1,66 %
		<hr/>
		100

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- pression : 1 MPa
- température : 550 °C
- débit horaire de charge liquide : 3 fois le volume du catalyseur
- 20 - rapport molaire hydrogène/charge : 6

Les résultats sont présentés dans le tableau III où l'on indique en fonction de l'âge du catalyseur, les teneurs pondérales en benzène, toluène, benzène + toluène, rapportées à la charge initiale, ainsi que le rendement pondéral C₅⁺.

TABLEAU III.

5	Catalyseur	Composition pondérale du produit	Age du catalyseur en heures	30 heures	200 heures	400 heures
10	A	- Benzène		27,2 %	26,7 %	26,2 %
		- Toluène		35,5 %	35,2 %	34,6 %
		- Benzène + Toluène		62,7 %	61,9 %	60,8 %
		- Rendement pondéral C_5^+		71,8 %	72,2 %	72,9 %
15	B	- Benzène		27,6 %	27,3 %	26,8 %
		- Toluène		34,6 %	34,2 %	33,7 %
		- Benzène + Toluène		62,2 %	61,5 %	60,5 %
		- Rendement pondéral C_5^+		70,7 %	70,9 %	71,6 %

EXEMPLE 4.

Cet exemple concerne l'emploi du catalyseur A de l'exemple 1 pour l'hydrocraquage d'une coupe distillant entre 330 et 610 °C, obtenue par hydrotraitement d'un distillat sous vide (400 - 650 °C) de pétrole brut. Cette coupe présente les caractéristiques suivantes :

- d_4^{15} : 0,870
- Azote : 5 ppm

Les conditions de réaction sont les suivantes :

- température : 380 °C
- pression totale : 12 MPa
- vitesse (vol./vol./heure) : 1
- débit d'hydrogène (vol./vol. d'hydrocarbures) : 1000

La conversion en $C_1 - C_2$ est égale à 0,30 %.

On obtient un effluent constitué de :

- fraction $C_3 - 160$ °C, 23,6 % du poids de la charge
- fraction 160 - 340 °C, 47,9 % du poids de la charge

- fraction supérieure à 340 °C, 28,5 % du poids de la charge

La fraction 160 - 340 °C constitue un excellent carburant "Diesel" :

- indice "Diesel" : 73
- point de trouble, inférieur à - 30 °C
- 5 - point de congélation, inférieur à - 63 °C

EXEMPLE 5.

Cet exemple concerne l'emploi de catalyseurs selon l'invention pour les réactions d'isomérisation d'hydrocarbures saturés.

- Dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable, on dispose en lit fixe,
- 10 100 g du catalyseur A préparé dans l'exemple 1 et préalablement calciné une heure sous air à 400 °C.

- Le réacteur est ensuite balayé par un courant d'hydrogène sec à raison de cinquante litres d'hydrogène par litre de catalyseur et par heure, à une température de 50 °C et sous une pression de 0,2 MPa. Après quoi,
- 15 on injecte à l'aide d'une pompe, un litre de solution contenant 0,2 mole/litre de $\text{AlCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ dans le normal heptane, à raison de 500 cm^3/h et en recyclant l'effluent du réacteur.

Après huit heures de circulation, on arrête la pompe, on évacue le solvant et on sèche le solide sous hydrogène.

- 20 L'analyse effectuée sur le solide halogéné montre que celui-ci contient 11,7 % en poids de chlore, 0,34 % en poids de platine, 0,21 % en poids d'hafnium et 0,26 % en poids de manganèse.

- Dans le réacteur tubulaire précédemment utilisé, on dispose, en lit fixe, 50 cm^3 du catalyseur ainsi préparé. Le réacteur étant maintenu sous circulation d'hydrogène à 150 °C et 2 MPa, on injecte une charge hydrocarbonée contenant 50 % en poids de normal pentane et 50 % en poids de normal hexane à laquelle on a ajouté 1000 ppm en poids de tétrachlorure de carbone. La charge est injectée à raison de deux litres par litre de catalyseur et par heure en maintenant un débit horaire d'hydrogène tel que le rapport hydrogène/hydrocarbures soit de
- 25 3 moles/mole.
- 30

L'analyse de l'effluent du réacteur montre que celui-ci a la composition suivante :

- isopentane : 28,4 % poids
 - normal pentane : 21,6 % poids
 - 5 - isohexanes : 43,8 % poids
 - normal hexane : 6,2 % poids
- de sorte que $iC_5/\sum C_5 = 56,8\%$ et $iC_6/\sum C_6 = 87,6\%$.

EXEMPLE 6.

Cet exemple concerne l'emploi de catalyseurs selon l'invention pour
10 les réactions d'isomérisation d'hydrocarbures aromatiques.

On prépare un catalyseur à base d'alumine renfermant 0,4 % de platine, 0,25 % d'hafnium, 0,3 % de manganèse et 10 % de fluor. Le catalyseur est préparé comme dans l'exemple 1 en utilisant l'acide fluorhydrique au lieu de l'acide chlorhydrique. Le catalyseur ainsi préparé est utilisé pour isomériser en para-
15 xylène une charge de métaxylène : on opère à 430 °C, sous une pression de 1,2 MPa (poids de charge par poids de catalyseur et par heure = 5 ; rapport en moles hydrogène/hydrocarbures = 5).

On obtient une transformation en paraxylène correspondant à 95,2 % de l'équilibre thermodynamique avec un rendement en poids de xylènes de 99,9 %.

REVENDEICATIONS

1. Catalyseur renfermant un support et, en poids par rapport au support, 0,05 à 0,6 % d'un métal noble de la famille du platine, 0,005 à 5 % d'hafnium, 0,005 à 3 % d'au moins un métal choisi parmi le manganèse, le technétium et le rhénium et 0,1 à 15 % d'un halogène.
- 5 2. Catalyseur selon la revendication 1 renfermant, en poids par rapport au support, 0,1 à 0,5 % d'un métal noble de la famille du platine, 0,01 à 3 % d'hafnium et 0,07 à 2 % d'au moins un métal choisi parmi le manganèse, le technétium et le rhénium.
- 10 3. Catalyseur selon la revendication 1 renfermant un support et en poids par rapport au support 0,1 à 0,5 % d'un métal noble de la famille du platine, 0,05 à 0,4 % d'hafnium, et 0,2 à 0,5 % d'au moins un métal choisi parmi le manganèse, le technétium et le rhénium.
- 15 4. Catalyseur selon la revendication 3, dans lequel le catalyseur renferme (a) un support d'alumine, (b) du platine ou de l'iridium, (c) de l'hafnium et (d) du manganèse.
5. Catalyseur selon la revendication 3, dans lequel le catalyseur renferme (a) un support d'alumine, (b) du platine ou de l'iridium, (c) de l'hafnium et (d) du technétium.
- 20 6. Utilisation du catalyseur selon la revendication 1 dans un procédé de conversion d'hydrocarbures choisi parmi les réactions de reformage, de production d'hydrocarbures aromatiques, d'isomérisation des hydrocarbures paraffiniques et aromatiques, d'hydrocraquage, d'hydrodéalkylation d'hydrocarbures aromatiques et de déalkylation à la vapeur d'eau d'hydrocarbures aromatiques.
- 25 7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel on opère avec au moins un lit mobile de catalyseur.
8. Utilisation du catalyseur selon la revendication 2 dans un procédé de reformage ou de production d'hydrocarbures aromatiques, à une température comprise entre 430 et 600 °C, sous une pression comprise entre 0,1 et 3,5 MPa.
- 30 9. Utilisation du catalyseur selon la revendication 3 dans un procédé de reformage ou de production d'hydrocarbures aromatiques, à une température comprise entre

- 510 et 600 °C, sous une pression comprise entre 0,1 et 1,8 MPa avec une vitesse horaire comprise entre 1 et 10 volumes de charge liquide par volume de catalyseur, le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures étant compris entre 5 et 20, le procédé consistant à faire circuler une charge formée d'hydrogène et d'hydrocarbures à travers au moins deux zones de réaction disposées en série, chaque zone étant de type à lit mobile de catalyseur, la dite charge circulant successivement à travers chaque zone de réaction et le catalyseur circulant également successivement à travers chaque zone de réaction en s'écoulant de haut en bas dans chacune d'elles, le dit catalyseur étant soutiré de chaque zone de réaction pour être envoyé dans la zone de réaction suivante, puis le catalyseur étant soutiré de la dernière zone de réaction traversée par la charge et envoyé dans une zone d'accumulation à partir de laquelle le catalyseur est envoyé dans une zone de régénération, puis dans une zone de réduction, puis réintroduit progressivement dans la première zone de réaction traversée par la charge.
10. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle les conditions opératoires du procédé sont choisies de manière à produire une essence d'indice d'octane clair supérieur ou égal à 102.