



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 27/08, 37/22	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/25699 (43) Date de publication internationale: 18 juin 1998 (18.06.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01961 (22) Date de dépôt international: 9 décembre 1996 (09.12.96) (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A. [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Stationsplein 4, P.O. Box 247, NL-3800 AE Amersfoort (NL). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MANGNUS, Peter [NL/NL]; Wilhelmina Bladergroenweg 20, NL-2331 BX Leiden (NL). MILAN, Alain [FR/FR]; 3, rue Brénier, Fontaine-la-Vallée, F-76290 Montivilliers (FR). SZABO, Georges [FR/FR]; 38, rue de Normandie, F-76290 Montivilliers (FR). (74) Mandataire: JOLLY, Jean-Pierre; Cabinet Jolly, 54, rue de Clichy, F-75009 Paris (FR).		(81) Etats désignés: US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: PROCESS FOR ACTIVATING HALOGENATED CATALYSTS, CATALYSTS OBTAINED BY THIS PROCESS, AND USE OF THESE CATALYSTS IN ACID CATALYST PROCESSES (54) Titre: PROCEDE D'ACTIVATION DE CATALYSEURS HALOGENES SUPPORTES, CATALYSEURS OBTENUS PAR CE PROCEDE ET UTILISATION DE CES CATALYSEURS DANS DES PROCEDES DE CATALYSE ACIDE (57) Abstract The invention relates to a process of activating a supported acid catalyst, and consists in the conversion of Lewis acid-type acid sites which are deposited on a solid substrate into activated acid sites in a non-oxydizing acid medium. The catalyst is exposed to a phase of activation in a medium containing a halohydric acid or a halohydric acid precursor, in the presence of at least one preferably paraffinic hydrocarbon or hydrocarbon derivative, at a temperature greater than 20 °C and preferably between 100 °C and 250 °C, and at a pressure of between 10⁵ and 50.10⁶ Pa, for a length of time sufficient to ensure conversion into activated acid sites. (57) Abrégé L'invention concerne un procédé d'activation d'un catalyseur acide supporté, par transformation de sites acides de type acides de Lewis, déposés sur le support solide, en sites acides activés, dans un milieu acide et non oxydant. Selon l'invention, le catalyseur est soumis à une phase d'activation dans un milieu contenant un acide halohydrique ou un précurseur d'acide halohydrique, en présence d'au moins un hydrocarbure ou un dérivé d'hydrocarbure, de préférence paraffinique, à une température supérieure à 20 °C et, de préférence, comprise entre 100 °C et 250 °C, à une pression comprise entre 10⁵ et 50.10⁶ Pa, pendant une durée suffisante pour obtenir la transformation en sites acides activés.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé d'activation de catalyseurs halogénés supportés, catalyseurs obtenus par ce procédé et utilisation de ces catalyseurs dans des procédés de catalyse acide.

5 La présente invention concerne un nouveau procédé d'activation de catalyseurs halogénés solides, et plus particulièrement de catalyseurs supportés possédant des sites de type Lewis.

10 L'invention concerne également les catalyseurs ainsi activés, ainsi que leur utilisation dans des procédés de catalyse acide, comme les réactions d'isomérisation, d'alkylation, d'éthérification et autres.

15 On sait que les catalyseurs possédant un halogénure d'aluminium peuvent être utilisés dans de nombreux procédés de traitement d'hydrocarbures tels que les procédés d'isomérisation des paraffines, ou d'alkylation des hydrocarbures aromatiques ou de l'isobutane.

20 De tels catalyseurs ont été décrits dans la littérature, par exemple dans les brevets français 2 320 775, 2 206 124, 2 201 128, 1 546 658 ou anglais 952 348.

25 Ces catalyseurs comprennent en général un support, qui peut être une alumine, une silice, une silice alumine, un aluminosilicate ou un mélange de ces composés. Parmi ces catalyseurs, on peut citer ceux possédant des sites acides du type acide de Lewis, obtenus par dépôt sur la surface du support d'un halogénure métallique tel qu'un halogénure d'aluminium, de bore, de gallium, de zirconium, de molybdène, de tungstène ou de titane et, plus particulièrement, un chlorure d'aluminium, ces sites acides
30 étant susceptibles d'être transformés en sites acides activés, vraisemblablement du type de Brönstedt (car semblables à ceux résultant de l'association AlCl_3/HCl des catalyseurs de type Friedel et Crafts), par action d'un acide fort tel qu'un acide halohydrique.

35 Parmi ces catalyseurs, il a déjà été établi (voir brevet français 2 649 989, dont la Demanderesse est cotitulaire) que les catalyseurs dits "bimétalliques", c'est-à-dire

possédant un métal de la mine du platine associé à des sites de type Lewis, constitués en particulier, en plus des halogénures d'aluminium, par les halogénures d'un métal appelé "promoteur", tel que le zirconium, le molybdène, le tungstène ou le titane, présentent une activité catalytique améliorée lorsqu'on les soumet à une étape d'activation dans des conditions particulières, entre l'étape de préparation proprement dite de ces catalyseurs et l'étape d'utilisation de ceux-ci dans les réacteurs où est conduite la réaction à catalyser.

Toujours selon la technique antérieure, on sait que l'activité de ces catalyseurs augmente considérablement lorsque les sites acides de type Lewis sont transformés en sites acides activés de type Brönstedt par réaction avec un acide halohydrique, généralement de l'acide chlorhydrique, à température élevée, c'est-à-dire au delà d'une température de l'ordre de 200°C et de préférence au delà de 350°C, à condition de procéder en milieu non-oxydant ou réducteur, c'est-à-dire en présence d'un gaz pouvant contenir au moins partiellement de l'hydrogène. Il s'agit dans ce cas d'une réaction directe des sites de type Lewis avec l'acide chlorhydrique, de façon à constituer des sites acides activés. Toutefois, pour promouvoir correctement ces sites activés et assurer une bonne activité du catalyseur, la réaction doit s'effectuer à des températures élevées, au moins égales à 400°C, et d'autant plus élevées que l'activité finale désirée est forte.

Une telle température, conjuguée à l'acidité du milieu, pose bien entendu des problèmes inévitables de corrosion du matériel utilisé, et contribue éventuellement à une pollution du catalyseur, ce qui se traduit par des coûts d'investissement très importants.

En poursuivant ses travaux dans ce domaine, la Demanderesse a mis en évidence le fait qu'il est possible d'obtenir une amélioration sensible de l'activité par une voie d'activation différente de celles de la technique antérieure, c'est-à-dire moins coûteuse et moins polluante.

La Demanderesse a constaté en effet que, de façon surprenante, en incorporant une quantité substantielle d'un hydrocarbure paraffinique au milieu acide de la réaction, on peut activer le catalyseur dans des conditions plus douces, à des températures beaucoup plus modérées, de l'ordre de 150°C, et que cela engendre par conséquent des coûts de fabrication beaucoup moins élevés.

La présente invention a donc pour objet un procédé d'activation d'un catalyseur acide supporté, par transformation de sites acides de type Lewis déposés sur le support solide en sites acides activés de type Brönstedt, dans un milieu acide et non oxydant, caractérisé en ce que le catalyseur est soumis à une phase d'activation dans un milieu contenant un acide halohydrique ou un précurseur d'acide halohydrique, en présence d'au moins un hydrocarbure ou un dérivé d'hydrocarbure, de préférence paraffinique, à une température supérieure à 20°C et, de préférence, comprise entre 100°C et 250°C, à une pression comprise entre 10^5 et 5.10^6 Pa, pendant une durée suffisante pour obtenir la transformation de sites de type Lewis en sites de type Brönstedt.

L'invention a également pour objet les catalyseurs obtenus par la mise en oeuvre du procédé qui vient d'être défini.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'un tel catalyseur dans un procédé d'isomérisation des paraffines, ou d'alkylation des hydrocarbures aromatiques ou d'isoparaffines, en particulier de l'isobutane.

Dans la suite de la présente description, on se réfèrera plus particulièrement à l'acide chlorhydrique et à ses précurseurs, comme acide halohydrique, mais l'invention n'est naturellement pas limitée à cet acide.

La méthode d'activation selon l'invention est donc très différente de celles décrites dans l'art antérieur. En effet, selon l'invention, l'hydrocarbure introduit dans le milieu réactionnel semble réagir avec les sites acides de type Lewis pour former un complexe sur lequel réagira

ensuite l'acide halohydrique, notamment l'acide chlorhydrique. Contrairement aux méthodes d'activation usuelles, il ne semble pas se produire ici de réaction chimique directe entre les sites de type Lewis et l'acide chlorhydrique. Ceci présente l'avantage d'éviter les problèmes de corrosion et de résistance des matériaux rencontrés antérieurement, lorsque la température d'activation était plus élevée, ainsi que les problèmes bien connus liés à l'utilisation d'acide chlorhydrique à température élevée.

L'hydrocarbure contenu dans le milieu dans lequel est réalisée ladite phase d'activation appartient à la famille des hydrocarbures en C4 à C8, de préférence des hydrocarbures en C5 à C6, et à celle de leurs dérivés halogénés.

Le milieu acide et non oxydant ou réducteur utilisé dans la phase d'activation du procédé conforme à l'invention contiendra avantageusement un acide halohydrique ou un précurseur d'acide halohydrique.

L'acide halohydrique est de préférence l'acide chlorhydrique et le précurseur d'acide halohydrique est de préférence le tétrachlorure de carbone.

Les sites acides de type sites de Lewis du catalyseur activé selon l'invention sont des halogénures métalliques du type de ceux obtenus par dépôt sur la surface du support d'un halogénure métallique (de préférence de chlore ou de brome) tel qu'un halogénure d'aluminium, de bore ou de gallium, de zirconium, plus particulièrement d'aluminium, ou de leurs mélanges.

Les supports des catalyseurs conformes à l'invention comprennent des substances réfractaires possédant une surface et un volume poreux spécifiques suffisants, et possédant en outre des fonctions chimiques superficielles. Ces supports peuvent être une alumine, une silice, une silice alumine, un aluminosilicate ou un mélange de ces derniers, la magnésie, la zircone, les oxydes de gallium, de titane, de thorium, de bore, ou un mélange de ces oxydes.

Des alumines particulièrement adaptées sont la gamma-alumine et l'êta-alumine. Ces alumines servent de support pour les autres composants du catalyseur et elles doivent donc être, de préférence, sensiblement exemptes de sodium.

5 Les catalyseurs les plus avantageux sont ceux dont la teneur en métal de la mine du platine (c'est-à-dire les métaux choisis parmi le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium et l'iridium), rapportée au poids du support, est comprise entre 0,02 % et 2 % en poids, de préférence
10 entre 0,05 % et 0,8 % en poids. Ces catalyseurs peuvent être bimétalliques ou trimétalliques. Ceci permet désormais de bénéficier des avantages procurés par un catalyseur contenant du platine et du zirconium, ce que ne permettait pas la technique antérieure, du fait de la température
15 élevée qu'elle nécessitait.

Pour obtenir des propriétés catalytiques satisfaisantes, la teneur en métal de la mine du platine est de préférence supérieure à 0,10 %, mais, en raison du coût du métal, elle est de préférence limitée à 0,80 %. Le dépôt sur le support
20 se fait par des moyens connus en soi, par exemple par imprégnation à l'aide de solutions contenant les métaux utilisés, soit sous forme anionique, soit sous forme cationique. Le support peut ensuite, de façon également connue en soi, être séché, puis calciné éventuellement en
25 milieu réducteur à une température généralement comprise entre 400 et 600°C.

L'étape destinée à la formation sur le support d'un ou de plusieurs halogénures métalliques du type acide de type Lewis peut intervenir de plusieurs façons, également toutes
30 connues en soi, dont on rappellera brièvement les caractéristiques.

Une première méthode a été décrite par exemple dans le brevet anglais n° 952 348, dans le cas du dépôt d'un halogénure d'aluminium. Selon cette méthode, on réalise le
35 dépôt d'un précurseur du site de Lewis par action en milieu anhydre de trialkylaluminium et, en particulier, de triisobutylaluminium, fixant ainsi le précurseur de site de

Lewis par élimination d'une molécule d'isobutane. Le produit ainsi obtenu est alors transformé en dihalogénure d'aluminium par réaction avec de l'acide chlorhydrique anhydre.

5 Une variante de la méthode précédente a été décrite par exemple dans le brevet français n° 2 206 124, selon laquelle le précurseur du dichloroaluminate est préparé cette fois par réaction du support avec un halogénure d'hydrocarbylealuminium, toujours en milieu anhydre, avant
10 transformation en dichlorure, également par l'acide chlorhydrique.

Une troisième méthode, plus directe, telle que décrite dans les brevets français n° 2 202 128 et n° 2 320 775, consiste à utiliser directement la réaction du support avec
15 l'halogénure métallique. Ce dernier étant un solide, il est sublimé à température élevée, de préférence supérieure à 200°C, en présence d'un gaz diluant.

Le milieu acide et non oxydant utilisé dans la phase d'activation du procédé conforme à l'invention contiendra de
20 l'hydrogène et/ou un gaz inerte vis-à-vis des constituants du catalyseur, ou un précurseur d'hydrogène ou de gaz inerte, dans le cas où le catalyseur contient au moins un métal de la mine du platine. La présence d'hydrogène dans le milieu réactionnel est nécessaire lorsque le catalyseur à
25 activer est constitué d'au moins un métal de la mine de platine tel que le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium ou l'iridium. En effet, le rôle de l'hydrogène est d'éviter que le platine ne vienne déshydrogéner de manière irréversible les hydrocarbures présents dans le milieu, ce
30 qui aurait pour conséquence d'empoisonner les sites métalliques et donc de nuire à la stabilité du catalyseur.

Le procédé d'activation du catalyseur selon l'invention présente l'avantage d'être réalisable aussi bien pendant la
préparation du catalyseur chez le fabricant que directement
35 in situ dans le réacteur où s'effectue la réaction nécessitant un tel catalyseur.

Lorsque le catalyseur possédant les sites acides de type

Lewis est activé chez le fabricant conformément à la présente invention, le catalyseur activé doit être isolé, puis transporté à l'abri de l'humidité.

5 Lorsque l'étape d'activation s'effectue in situ, le catalyseur possédant encore des sites de type Lewis est placé dans les conditions opératoires de la réaction désirée. En particulier, pour une réaction d'isomérisation de paraffines, les conditions opératoires sont une température comprise entre 50°C et 250°C, une pression
10 comprise entre 10^5 et $5 \cdot 10^6$ Pa, un rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure compris entre 0,001 et 10, et une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹.

La vitesse spatiale horaire représente la quantité d'hydrocarbure passant sur une quantité unitaire de
15 catalyseur en une heure.

Quelle que soit l'opération réalisée, l'activation du catalyseur est achevée lorsque la teneur finale en halogène, notamment en chlore, du catalyseur est comprise entre 2 % et 10 % en poids, de préférence entre 3 % et 8 % en poids. La
20 durée de passage de la charge hydrocarbonée sur le catalyseur doit être suffisante pour que au moins 0,5 % en poids de chlore, par rapport au poids de catalyseur, passe à travers le lit catalytique.

Une source préférée de chlore pourra être un hydrocarbure chloré de la charge elle-même. Cette source de chlore présente l'avantage d'éviter un apport extérieur de chlore, qui contribuerait inévitablement à augmenter les
25 coûts du procédé.

Cet hydrocarbure chloré pourra être choisi parmi les composés suivants : tétrachlorure de carbone, chlorure
30 d'éthane, chlorure de propane, chlorure de butane, chlorure d'isobutane.

Le rapport chlore sur hydrocarbure nécessaire au procédé d'activation selon l'invention doit être supérieur à 0,001, de préférence supérieur à 0,005, de manière à favoriser
35 immédiatement la formation du complexe hydrocarbure/site de type Lewis par adsorption, et non pas l'attaque directe par

l'acide chlorhydrique des sites de type Lewis. En effet, si l'acide chlorhydrique était mis en contact le premier avec le catalyseur, il réagirait de manière directe avec les sites de type Lewis, ce qui, à la température de l'invention, conduirait à une transformation incomplète des sites de type Lewis en sites de type Brönstedt.

La mise en contact du catalyseur avec l'hydrocarbure et l'acide chlorhydrique peut s'effectuer de manière continue ou discontinue. On pourra retenir les combinaisons suivantes : l'hydrocarbure et l'acide introduits simultanément, ou bien l'hydrocarbure introduit avant l'acide, ou encore l'hydrocarbure et l'acide introduits simultanément suivis par l'acide à nouveau.

La pression partielle en hydrocarbure est au moins égale à celle en acide chlorhydrique qui est comprise entre 10^2 Pa et 10^5 Pa.

A l'issue de l'étape d'activation, dont la durée est généralement comprise entre un quart d'heure et plusieurs heures, le catalyseur possèdera avantageusement :

- une teneur en platine qui, rapportée au poids du support, sera comprise entre 0,05 % et 5 % ;
- une teneur éventuelle en métal du type zirconium, molybdène, tungstène ou titane qui, rapportée au poids du support, sera comprise entre 0,05 % et 10 % ;
- une teneur en aluminium ajouté, en bore ou en gallium qui, rapportée au poids du support, sera comprise entre 1 % et 15 % ;
- une teneur totale en halogène qui, rapportée au poids du support, sera comprise entre 0,5 % et 10 %.

En outre, le rapport métal de la mine du platine sur métal promoteur du catalyseur activé sera avantageusement compris entre 0,25 % et 5 %.

Les exemples qui vont suivre ont pour but de mettre en évidence la supériorité des catalyseurs activés selon la présente invention, par rapport à l'art antérieur. Ils ne sauraient toutefois la limiter.

Exemple 1

Cet exemple concerne un mode de préparation de catalyseurs non activés. Il s'agit ici d'un catalyseur d'isomérisation, mais ce catalyseur pourrait être utilisé dans tout autre procédé.

Le support réfractaire utilisé ici pour tous les catalyseurs est une alumine, dont les caractéristiques moyennes sont les suivantes :

- surface spécifique : 200 m²/g,
- volume poreux : 0,50 cm³/g,
- rayon moyen des pores : 50.10⁻⁸ cm (50 Å),
- forme : extrudés de 1,5 mm de diamètre moyen.

L'alumine est, après déshydratation, divisée en deux lots de 100 g, notés respectivement A et B. Le lot B est imprégné avec un sel de zirconium dans 250 cm³ d'acide chlorhydrique normal, puis subit une évaporation dans un évaporateur rotatif, un séchage vers 120°C, puis une calcination pendant 2 heures à 600°C.

Chaque lot est ensuite plongé dans une solution diluée d'acide hexachloroplatinique en circulation, dont la concentration initiale en platine est telle que, après essorage puis séchage à 120°C, le catalyseur préparé à partir du lot A (catalyseur A) contienne environ 0,35 % en poids de platine, et le catalyseur préparé à partir du lot B (catalyseur B) contienne environ 0,35 % en poids de platine et 0,60 % en poids de zirconium. Les solides sont alors calcinés vers 530°C dans un four à moufle, puis soumis à une réduction par l'hydrogène pendant environ 1 heure à 500°C. Ils contiennent environ 1,4 % en poids de chlore.

Chaque lot de catalyseur A et B est placé dans un réacteur en acier inoxydable sous gaz inerte. On introduit ensuite, à 50°C, 500 cm³ d'une solution normale de dichloréthylaluminium dans de l'heptane normal. Après une heure, on élimine le solvant et l'on sèche le solide obtenu. On obtient ainsi deux catalyseurs, le catalyseur A comprenant du platine et des sites acides de type Lewis à

base d'aluminium et le catalyseur B comprenant du platine, des sites acides de type Lewis et du zirconium.

Les caractéristiques des catalyseurs non activés ainsi préparés sont rassemblées dans le tableau I suivant, où les teneurs sont exprimées en % en poids.

TABLEAU I

Catalyseur de départ	Teneur en platine	Second Sel d'imprégnation	Teneur en second métal (Zr)	Teneur en chlore
A	0,33	/	/	6,0
B	0,35	ZrO (NO ₃) ₃ , 2 H ₂ O	0,60	6,2

On procède alors à des essais destinés à mettre en évidence l'influence de la présence d'hydrocarbure paraffinique sur l'étape d'activation, afin de transformer les sites de Lewis présents sur le catalyseur en sites acides activés de type Brönstedt.

Dans ce but, 10 grammes de chacun des échantillons A et B non activés sont placés dans un réacteur et balayés pendant une demi-heure par de l'hydrogène contenant ou non de l'acide chlorhydrique anhydre, sous la pression atmosphérique, à différentes températures.

On obtient ainsi deux séries de catalyseurs A1 et B1 activés sans la présence d'hydrocarbures.

Leur activité a été déterminée par un test d'isomérisation d'une charge paraffinique.

Il s'agit d'un mélange de 45 % de n-pentane, de 45 % de n-hexane et de 10 % de cyclohexane.

Les conditions de ce test sont :

- Pression totale : 30.10⁵ Pa
- Température : 145°C
- Rapport molaire H₂/Hydrocarbure : 3
- Vitesse spatiale horaire : 2 poids de charge pour 1 poids de catalyseur par heure (PPH).

La charge contient 300 ppm de chlore sous forme de tétrachlorure de carbone.

Ce test permet de déterminer le taux d'isomérisation (TIN) qui est la somme du pourcentage d'iso-pentane dans les pentanes et du pourcentage de 2,2-di-méthyl-butane dans les hexanes.

- 5 Les conditions d'activation et les résultats de ces tests sont rassemblés dans le Tableau II ci-après :

TABLEAU II

Conditions d'activation				Activité des catalyseurs	
Température (°C)	Débits (l/h/10g de catalyseur)		Teneur en acide % HCl	TIN	
				CatalyseurA1	CatalyseurB1
150	4,2	0	0	0	1
220	4,2	0,74	15	12	12
450	4,2	0,74	15	85	89

- 10 On constate, sur ce tableau, que l'activation des catalyseurs A1 et B1 en l'absence d'hydrocarbure ne se fait correctement qu'à des températures élevées.

- Par ailleurs, 10 grammes de chacun des catalyseurs A et B non activés sont ensuite placés dans un réacteur et balayés à une température donnée, pendant un temps donné (voir Tableau III ci-après), par de l'hydrogène, au débit de 5 litres/heure, et un mélange d'hydrocarbures constitué de 45 % de n-hexane et de 10 % de cyclohexane, contenant du tétrachlorure de carbone (on peut également utiliser tout autre hydrocarbure chloré, précurseur de HCl) à différentes teneurs, avec un débit de 20 grammes/heure, la pression totale étant de $30 \cdot 10^5$ Pa.

- Après ces expériences d'activation on obtient deux nouvelles séries de catalyseurs A2 et B2, activés en présence d'hydrocarbures.

25 Leur activité a été déterminée dans un test d'isomérisation d'une charge paraffinique, comme précédemment, en utilisant un mélange de 45 % de n-pentane, de 45 % de n-hexane et de 10 % de cyclohexane contenant 300

ppm de chlore sous forme de tétrachlorure de carbone comme charge et dans les conditions de $30 \cdot 10^5$ Pa de pression totale, à une température de 145°C , avec un rapport molaire $\text{H}_2/\text{Hydrocarbure}$ de 3, une vitesse spatiale horaire de 2

5 poids de charge pour 1 poids de catalyseur par heure (PPH).

Les conditions d'activation et les résultats des tests sont rassemblés dans le Tableau III ci-après.

TABLEAU III

Conditions d'activation			Activité des catalyseurs	
Température ($^\circ\text{C}$)	Rapport Cl/HC	Durée (heures)	(TIN)	
			Catalyseur A2	Catalyseur B2
145	0,00065	12	56	56
145	0,024	0,75	93	94
110	0,024	0,75	90	92

10 On constate, sur ce tableau, que l'activation selon l'invention peut se faire à des températures modérées, environ 150°C . Une conséquence particulièrement intéressante tient au fait que l'étape d'activation peut aisément être

15 réalisée sur le site de production dans le réacteur d'isomérisation lui-même.

On constate également qu'une étape d'activation rapide ne peut s'effectuer qu'avec un rapport acide chlorhydrique/hydrocarbure suffisant, de préférence supérieur à 0,007.

20 On constate, par ailleurs, que plusieurs types d'hydrocarbures peuvent être utilisés dans l'activation selon l'invention.

EXEMPLE 2

25 Cet exemple vise à mettre en évidence le mode de mise en contact préféré du catalyseur avec l'hydrocarbure et l'acide chlorhydrique.

Les catalyseurs A et B sont préparés de la même manière que dans l'exemple 1.

10 g de chacun des catalyseurs A et B non activés sont ainsi placés dans un réacteur et balayés pendant une heure sous une pression totale de 10^5 Pa et à une température de l'ordre de 150°C .

5 On compare deux méthodes d'activation de ces catalyseurs :

- la première méthode consiste, dans les conditions énoncées ci-dessus à faire passer un mélange d'hydrogène et d'acide chlorhydrique pendant 0,25
10 heure sur les catalyseurs A et B puis pendant 1 heure on ajoute l'hydrocarbure (on choisit ici le n-hexane).
- la seconde méthode consiste à faire passer directement le mélange hydrogène, acide chlorhydrique et l'hydrocarbure (n-hexane) sur les catalyseurs A et B.

15 Les résultats des essais donnant les catalyseurs A3 et B3 ainsi activés sont rassemblés dans le Tableau IV ci-après.

Les deux premières lignes de résultats du tableau concernent les catalyseurs A3 et B3 activés selon la
20 première méthode d'activation.

La dernière ligne de résultats du tableau concerne les catalyseurs A3 et B3 activés selon la seconde méthode d'activation.

L'activité des catalyseurs A3 et B3 est mesurée par le
25 même test d'isomérisation que celui utilisé dans l'exemple 1.

TABLEAU IV

Conditions d'activation					Activité des catalyseurs	
Température (°C)	Débits (l/h/10g de catalyseur)			Durée (heures)	TIN	
	H ₂	HCl	n-Hexane		CatalyseurA3	CatalyseurB3
150	4,2	0,74	0	0,25		
puis 150	4,2	0,74	0,93	1	10	10
150	4,2	0,74	0,93	1	90	91

5 On constate, sur ce tableau, que, pour une bonne activation, on ne doit pas mettre en contact le catalyseur avec l'acide chlorhydrique seul, sans l'hydrocarbure.

EXEMPLE 3

10 Cet exemple concerne ici l'utilisation de catalyseurs activés selon l'invention, dans un procédé d'alkylation de l'isobutane par le butène-2-trans. Le catalyseur est préparé de la même manière que dans les exemples précédents mais ne contient pas de platine.

15 En effet, on place 100 g du support alumine de l'exemple 1, préalablement calciné à 530°C, dans un réacteur en acier inoxydable sous gaz inerte. On introduit ensuite à 50°C 500cm³ d'une solution normale de dichloréthylaluminium dans de l'heptane normal. Après une heure, on élimine le solvant et on sèche le solide obtenu. On obtient ainsi un catalyseur
20 comprenant des sites acides de type Lewis à base d'aluminium.

10 g de ce catalyseur non activé sont ainsi placés dans un réacteur et balayés pendant une heure sous une pression totale de 10⁵ Pa, à une température de 150°C, par 4,2 l
25 d'hydrogène, 0,74 l d'acide chlorhydrique et 0,93 l de n-hexane.

On fait passer ensuite, sur ces 10 g de solide obtenu après activation, une charge composée de 14 moles d'isobutane et d'une mole de butène-2-trans, avec un débit

total de 35 g/h, à la température de 0°C et sous une pression de $20 \cdot 10^5$ Pa.

Après une heure de réaction, les résultats sont les suivants :

- 5 Conversion du butène-2-trans : 73,3%,
 Rendement en octanes : 106,7%.

Les octanes sont constitués de 86,7% de triméthylpentane, dans une proportion importante de 2,2,4-triméthylpentane (42,85 %).

- 10 On constate que le catalyseur activé selon l'invention convient également aux réactions d'alkylation.

Revendications

1. Procédé d'activation d'un catalyseur acide supporté, par transformation de sites acides de type acides de Lewis, déposés sur le support solide, en sites acides activés, dans un milieu acide et non oxydant, caractérisé en ce que le catalyseur est soumis à une phase d'activation dans un milieu contenant un acide halohydrique ou un précurseur d'acide halohydrique, en présence d'au moins un hydrocarbure ou un dérivé d'hydrocarbure, de préférence paraffinique, à une température supérieure à 20°C et, de préférence, comprise entre 100°C et 250°C, à une pression comprise entre 10^5 et $50 \cdot 10^6$ Pa, pendant une durée suffisante pour obtenir la transformation en sites acides activés.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrocarbure contenu dans le milieu dans lequel est conduite ladite phase d'activation appartient à la famille des hydrocarbures en C4 à C8, de préférence des hydrocarbures en C5 et C6, et à celle de leurs dérivés halogénés.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les sites acides de type sites de Lewis sont des halogénures métalliques du type de ceux obtenus par dépôt sur la surface du support d'un halogénure métallique (de préférence de chlore ou de brome) tel qu'un halogénure d'aluminium, de bore ou de galium, de zirconium, plus particulièrement d'aluminium, ou de leurs mélanges.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'activation est réalisée avec un rapport halogène sur hydrocarbure supérieur à 0,001, de préférence supérieur à 0,005.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acide halohydrique est mis en contact avec le catalyseur après adsorption de l'hydrocarbure sur le catalyseur.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'acide halohydrique ou son précurseur est introduit dans le milieu dans lequel est réalisé

l'activation de manière continue ou discontinue.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la durée de passage de la charge hydrocarbonée sur le catalyseur est suffisante pour que au moins 0,5 % en poids de chlore par rapport au poids de catalyseur passe à travers le lit catalytique.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, lorsque l'activation réalisée in situ dans le réacteur d'isomérisation est achevée, le catalyseur est placé à une température comprise entre 50°C et 250°C, sous une pression comprise entre 10^5 et $5 \cdot 10^6$ Pa, avec un rapport hydrogène sur hydrocarbure compris entre 0,001 et 10 et une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le catalyseur contient au moins un métal de la mine du platine.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la teneur en métal de la mine du platine rapportée au poids du support est comprise entre 0,02 % et 2 % en poids, de préférence, entre 0,05 % et 0,8 %.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le catalyseur sont de type bimétallique ou trimétallique

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le support catalytique solide est une alumine, une silice, une silice alumine, une aluminosilicate ou un mélange de ces derniers, la magnésie, la zircone, un oxyde de gallium, de titane, de thorium, de bore, ou un mélange de ces oxydes.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le support catalytique est une gamma-alumine ou une éta-alumine.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'acide halohydrique est généré in situ dans le réacteur d'utilisation du catalyseur à partir

d'un précurseur de cet acide.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, dans lequel l'acide halohydrique est l'acide chlorhydrique, caractérisé en ce que le précurseur d'acide halohydrique est
5 un chlorure d'alcane, en particulier le tétrachlorure de carbone.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la pression partielle en acide halohydrique est de préférence comprise entre 10^2 Pa et
10 10^5 Pa, et la pression partielle en hydrocarbure est au moins égale à celle de l'acide halohydrique.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que, lorsque le catalyseur contient au moins un métal de la mine de platine, le milieu acide et non
15 oxydant contient de l'hydrogène et/ou un gaz inerte vis-à-vis des constituants du catalyseur.

18. Catalyseur obtenu par la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 17.

19. Utilisation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 18 dans un procédé utilisant des acides
20 forts sur supports solides.

20. Utilisation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 19, dans des procédés d'isomérisation de paraffines ou d'hydrocarbures alkylaromatiques, ou dans des
25 procédés d'alkylation d'hydrocarbures aromatiques ou d'isoparaffines, en particulier de l'isobutane.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/01961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J27/08 B01J37/22

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)

IPC 6 B01J

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 292 988 A (WU AN-HSIANG) 8 March 1994 see claims 1,25	1-4,12, 14,15, 18-20
A	EP 0 439 338 A (ICI PLC) 31 July 1991	
A	US 4 465 786 A (ZIMMER MARK F ET AL) 14 August 1984	
A	US 4 654 463 A (SUN HSIANG-NING ET AL) 31 March 1987	
A	US 3 979 333 A (MYERS JOHN W) 7 September 1976	

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

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

30 July 1997

Date of mailing of the international search report

07.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01961

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5292988 A	08-03-94	US 5358919 A	25-10-94
EP 0439338 A	31-07-91	AU 639744 B	05-08-93
		AU 6991391 A	01-08-91
		CA 2034848 A	26-07-91
		JP 7241474 A	19-09-95
US 4465786 A	14-08-84	JP 1768961 C	30-06-93
		JP 4050857 B	17-08-92
		JP 59080332 A	09-05-84
US 4654463 A	31-03-87	NONE	
US 3979333 A	07-09-76	US 4014948 A	29-03-77

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 96/01961

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J27/08 B01J37/22

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)
CIB 6 B01J

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)

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 5 292 988 A (WU AN-HSIANG) 8 Mars 1994 voir revendications 1,25 ---	1-4,12, 14,15, 18-20
A	EP 0 439 338 A (ICI PLC) 31 Juillet 1991 ---	
A	US 4 465 786 A (ZIMMER MARK F ET AL) 14 Août 1984 ---	
A	US 4 654 463 A (SUN HSIANG-NING ET AL) 31 Mars 1987 ---	
A	US 3 979 333 A (MYERS JOHN W) 7 Septembre 1976 -----	

☐ 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

30 Juillet 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07.08.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thion, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux ...embres de familles de brevets

Der: Internationale No

PCT/FR 96/01961

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5292988 A	08-03-94	US 5358919 A	25-10-94
EP 0439338 A	31-07-91	AU 639744 B	05-08-93
		AU 6991391 A	01-08-91
		CA 2034848 A	26-07-91
		JP 7241474 A	19-09-95
US 4465786 A	14-08-84	JP 1768961 C	30-06-93
		JP 4050857 B	17-08-92
		JP 59080332 A	09-05-84
US 4654463 A	31-03-87	AUCUN	
US 3979333 A	07-09-76	US 4014948 A	29-03-77