

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 689 033**

②1 N° d'enregistrement national :

**92 03858**

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : B 01 J 23/08, C 07 C 5/333, 11/02

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 27.03.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 01.10.93 Bulletin 93/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE*  
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : *Clause Olivier et Paulhiac Jean-Luc.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 **Catalyseurs contenant du gallium et son utilisation en déshydrogénation d'hydrocarbures saturés.**

⑤7 L'invention concerne un catalyseur comprenant:

- a) un support
- b) du gallium

c) un métal additionnel choisi parmi les éléments des  
groupes IA et IIA de la classification périodique des élé-  
ments,  
et son utilisation en déshydrogénation d'une charge com-  
prenant principalement des hydrocarbures saturés conte-  
nant de 3 à 8 atomes de carbone par molécule.

**FR 2 689 033 - A1**



L'invention concerne un catalyseur contenant du gallium et son utilisation en déshydrogénation d'hydrocarbures saturés comprenant de 3 à 8 atomes de carbone par molécule.

5 Il est connu de longue date que les systèmes à base d'oxyde de chrome supporté sur alumine sont des catalyseurs actifs de déshydrogénation des paraffines. Toutefois, ces catalyseurs ont une durée de vie limitée nécessitant des régénérations fréquentes. De plus, l'attrition progressive des billes ou  
10 extrudés d'alumine, supports des oxydes de chrome, entraîne fréquemment le rejet dans l'atmosphère de composés et poussières contenant du chrome. Ces poussières sont très toxiques pour l'environnement, en particulier pour les êtres vivants. Ces inconvénients conduisent à envisager des oxydes ou métaux actifs de substitution aux oxydes de chrome.

15 L'utilisation en déshydrogénation d'hydrocarbures saturés d'oxydes de gallium supportés sur alumine ou sur silice a été décrite dans les brevets US.A 4 056 576 et US A 4 392 003.

20 Dans lesdits brevets, une durée de vie et une stabilité supérieure à celle des systèmes à base d'oxyde de chrome sont revendiquées pour les catalyseurs à base d'oxydes de gallium. Les catalyseurs à base d'oxydes de gallium sont, toutefois, assez peu sélectifs en oléfines et donnent en particulier une quantité importante de composés aromatiques provenant de la déshydrogénation puis de l'aromatization des composés oléfiniques formés.

25

Le catalyseur selon l'invention comprend:

- a) un support
- b) du gallium
- 30 c) un élément additionnel M choisi parmi les éléments des groupes IA et IIA de la classification périodique des éléments, tels Li, Na, K, Rb Cs, Mg, Ca, Sr et Ba. On choisit, de préférence, un élément du groupe IA.

35 Le catalyseur préparé selon l'invention renferme ainsi en poids par rapport au support: (a) entre 0,01 et 10% et plus particulièrement entre 0,1 et

5% de gallium, (b) entre 0,01 et 5% de l'élément additionnel M, de préférence choisi parmi le lithium, le potassium et le sodium.

Le support dudit catalyseur est de préférence une alumine, une silice, une silice-alumine, un oxyde de cérium, un oxyde de zirconium, un oxyde de magnésium, plus préférentiellement une alumine. Tout autre support connu de l'homme du métier peut également être utilisé. Dans le cas où le support est l'alumine, la surface spécifique de l'alumine est avantageusement comprise entre 50 et 600 m<sup>2</sup>/g par gramme, de préférence entre 150 et 400 m<sup>2</sup>/g.

10

Le catalyseur peut être préparé selon toute technique connue de l'homme du métier. Il est de préférence préparé selon les méthodes classiques consistant à imprégner le support au moyen de solutions de composés des éléments que l'on désire introduire. Pour cela, on utilise, soit une solution commune au gallium et à l'élément choisi dans le groupe IA ou IIA, soit des solutions distinctes. Quand on utilise plusieurs solutions, on peut procéder à des calcinations intermédiaires. On termine habituellement par une calcination entre 500 et 800°C en effectuant un balayage d'air.

20

Selon la présente invention, le procédé de fabrication d'un catalyseur de déshydrogénation d'hydrocarbures paraffiniques renfermant (a) un support (b) du gallium (c) un élément M additionnel choisi parmi les éléments des groupes IA et IIA de la classification périodique des éléments, comprend de préférence les étapes suivantes :

25

- a) introduction sur le support d'un composé du gallium.
- b) calcination sous balayage d'air du produit obtenu à l'étape a).
- c) introduction sur le produit obtenu à l'étape b) du métal additionnel M.

30

Ce procédé préféré de fabrication du catalyseur selon l'invention est explicité ci-après.

Parmi les composés du gallium que l'on emploie dans la présente invention, on peut citer à titre d'exemple l'oxyde de gallium (III), l'oxyde de gallium (I), le nitrate de gallium (III), le chlorure de gallium (III), l'hydroxyde de gallium (III), l'oxalate de gallium (III), le tartrate de gallium

35

(III). Le gallium est introduit sur le support soit par imprégnation capillaire d'une solution aqueuse ou organique d'un sel cité ci-dessus, soit par échange ionique avec un excès de solution d'oxalate ou de tartrate de gallium, soit par déposition-précipitation de gallium sur le support. Après introduction du gallium, le produit obtenu est éventuellement séché puis calciné de préférence à une température comprise entre 500 et 800°C sous balayage d'air. Le gallium est alors présent au degré d'oxydation I ou III.

Après introduction du gallium, on procède à l'introduction de l'élément additionnel M, sous la forme d'un sel ou composé en solution aqueuse ou organique. Parmi les sels ou composés dudit élément on peut citer les nitrates, chlorures, acétylacétonate, tartrate, oxalate, malonate, acétate.

L'élément additionnel M est introduit par imprégnation capillaire ou échange ionique sous la forme d'un sel en solution aqueuse ou organique dudit élément M. Le produit est finalement calciné sous balayage d'air à une température comprise entre 500 et 800°C, de préférence entre 500 et 600°C.

Le catalyseur suivant l'invention convient pour les réactions de déshydrogénation en atmosphère d'hydrogène, ou de vapeur d'eau, ou d'un mélange des deux, d'une charge comprenant de préférence principalement, c'est à dire au moins 80% en poids, des hydrocarbures saturés contenant de 3 à 8 atomes de carbone par molécule, à une température comprise entre 450 et 650°C, par exemple entre 530 et 600°C. On opère généralement sous une pression comprise entre  $5 \cdot 10^4$  et  $2 \cdot 10^6$  Pa, de préférence entre  $10^5$  et  $5 \cdot 10^5$  Pa.

Le catalyseur peut être utilisé en lit fixe ou, de préférence, en lit circulant. Dans le premier cas, l'activation peut être réalisée en faisant circuler de l'air ou de l'azote à la température requise à travers le lit catalytique. Dans le second cas, la régénération du catalyseur peut être menée dans un flux d'air éventuellement dilué dans l'azote.

On opère, de préférence, avec une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 20 litres de charge par litre de catalyseur et par heure (L.H.S.V). On opère, de

préférence, avec un rapport molaire  $H_2$ /hydrocarbures compris entre 0,1:1 et 20:1.

5 La charge indiquée ci-dessus peut contenir plusieurs isomères, linéaires ou branchés, des hydrocarbures saturés. De préférence, la charge contient au moins un hydrocarbure choisi dans le groupe formé par le propane, le n-butane, l'isobutane, le n-pentane et l'isopentane.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

10

Exemple 1

\* Préparation du catalyseur A (comparatif) renfermant 3,3% en poids de gallium sur alumine.

15

Le catalyseur A est préparé en ajoutant à 100 grammes d'alumine de surface spécifique  $200m^2/g$   $100\text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse de nitrate de gallium contenant 3,3% en poids de gallium. Après imprégnation le produit est séché 12 heures à  $100-120^\circ\text{C}$  puis calciné sous balayage d'air pendant 12 heures à  $600^\circ\text{C}$ .

20

\* Préparation du catalyseur B (selon l'invention) renfermant 3,3% en poids de gallium et 1% en poids de potassium sur alumine.

25

Le catalyseur B est préparé de la même façon que le catalyseur A dans une première étape. Dans une seconde étape, 100 g du catalyseur A sont mis en contact avec  $100\text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  à 1% en poids de potassium. Le produit est séché 12 h à  $100-120^\circ\text{C}$ , puis calciné pendant 12 h à  $600^\circ\text{C}$  sous balayage d'air : on obtient ainsi le catalyseur B.

30

\* Préparation du catalyseur C (selon l'invention) renfermant 3.3% en poids de gallium et 0.5% en poids de potassium sur alumine.

35 Le catalyseur C est préparé de la même façon que le catalyseur B, en ajustant la quantité de potassium de façon à obtenir finalement une teneur massique de 0.5% en potassium.

Exemple 2

Les catalyseurs A, B et C sont soumis à un test de déshydrogénation de l'isobutane effectué dans les conditions suivantes :

5

Température (°C) : 550 et 580

Pression : atmosphérique.

Rapport molaire hydrogène/hydrocarbures : 1

Volume de charge/volume de catalyseur/heure (VVh): 4.

10

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant, où sont rassemblées les évolutions de la conversion totale, de la sélectivité et du rendement en isobutène en fonction de la température et de la durée du test.

15

A la lecture des résultats présentés dans le tableau, il apparaît que les catalyseurs B et C préparés selon l'invention sont plus sélectifs en isobutène que le catalyseur A. Ces gains significatifs en sélectivité entraînent des rendements nettement supérieurs en isobutène.

TABLEAU

Catalyseurs	T(°C)	Durée du test (h)	Conversion totale (% poids)	Sélectivité Isobutène	Rendement iso-butène (% poids)
A	550	1	32,1	51,5	16,5
	580	1	35,9	53,7	19,2
	580	3	34,6	58,7	20,3
B	550	1	23,9	93,0	22,2
	580	1	30,7	85,0	26,1
	580	3	30,7	83,5	25,6
C	580	1	35,9	79,7	28,6
	580	3	35,9	79,7	28,6

**REVENDICATIONS**

1. Catalyseur comprenant :
- 5 a) un support  
b) du gallium  
c) un élément additionnel choisi parmi les éléments des groupes IA et IIA de la classification périodique des éléments.
- 10 2. Catalyseur selon la revendication 1 comprenant, en % poids par rapport au support, :
- entre 0,01 et 10% de gallium
  - entre 0,01 et 5% de métal additionnel.
- 15 3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2 comprenant de l'alumine, du gallium et un métal additionnel choisi dans le groupe formé par le lithium, le potassium et le sodium.
- 20 4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 préparé par un procédé comprenant les étapes successives suivantes :
- a) introduction sur le support d'un composé au gallium
  - b) calcination sous balayage d'air du produit obtenu à l'étape a)
  - c) introduction sur le produit obtenu à l'étape b) du métal additionnel.
- 25 5. Utilisation en déshydrogénation d'une charge comprenant principalement des hydrocarbures saturés contenant de 3 à 8 atomes de carbone par molécule d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 dans laquelle les conditions opératoires sont les suivantes :
- la température est comprise entre 450 et 650°C
  - 30 - la pression est comprise entre  $5 \cdot 10^4$  et  $2 \cdot 10^6$  Pa
  - la vitesse spatiale est comprise entre 0,1 et 20 litres de charge par litre de catalyseur et par heure
  - le rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures est compris entre 0,1:1 et 20:1.

6. Utilisation selon la revendication 5 dans laquelle la charge contient au moins un hydrocarbure choisi dans le groupe formé par le propane, le n-butane, l'isobutane, le n-pentane et l'isopentane.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9203858  
FA 469337

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US-A-4 716 143 (IMAI)	1,3-6	
Y	* le document en entier * ---	2	
D,Y	FR-A-2 318 131 (THE BRITISH PETROLEUM COMP.) * le document en entier * ---	2	
Y	EP-A-0 133 591 (SHELL) * le document en entier * ---	1-6	
Y	WO-A-9 111 501 (CHEVRON) * revendications 1-14; exemples 1-12 * ---	1-6	
X	US-A-4 797 381 (BARTEK ET AL.) * revendications 1-7 * ---	1-3	
A	US-A-4 704 494 (INUI) * le document en entier * ---	1-6	
A	US-A-3 926 781 (GALE) * colonne 2, ligne 16 - ligne 23 * ---	1-6	
A	EP-A-0 024 147 (THE BRITISH PETROLEUM COMP.) * le document en entier * ---	1-6	
D,A	EP-A-0 042 252 (THE PETROLEUM COMP.) * le document en entier * -----	1-6	
		<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)</b>	
		B01J C07C	
Date d'achèvement de la recherche <b>20 JANVIER 1993</b>		Examineur <b>DE LA MORINERIE</b>	
<p style="text-align: center;"><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p style="text-align: center;">T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  .....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1