

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 683 742

(21) N° d'enregistrement national : 91 14208

(51) Int Cl⁵ : B 01 J 29/32, C 07 C 5/41, 15/02, C 10 G 45/70

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 15.11.91.

(30) Priorité :

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

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 21.05.93 Bulletin 93/20.

(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 :

(72) Inventeur(s) : Alario Fabio et Deves Jean-Marie.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) Catalyseur à structure MFI et son utilisation en aromatisation d'hydrocarbures comportant 5 à 12 atomes de carbone.

(57) L'invention concerne un catalyseur composite qui
contient:

- une zéolithe de structure MFI contenant au moins un élément choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les alcalino-terreux, et contenant dans sa charpente au moins les éléments silicium, aluminium et/ou gallium,

- une matrice,
- au moins un métal noble de la famille du platine, au moins un métal additionnel choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, l'indium, le cuivre, le fer, le molybdène, le gallium, le thallium, l'or, l'argent, le ruthénium, le chrome, le tungstène et le plomb,
- au moins un halogène choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,
- éventuellement au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le gallium et le zinc,
- et éventuellement, dans la matrice de préférence, au moins un élément choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les alcalino-terreux.

L'invention concerne également l'utilisation de ce catalyseur dans les réactions d'aromatisation des hydrocarbures comportant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule.

FR 2 683 742 - A1



La présente invention concerne :

- un catalyseur, dit catalyseur composite, qui contient :

5

- une zéolithe de structure MFI contenant au moins un élément choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux - et dénommé ci-après "alcalin additionnel" -, et contenant dans sa charpente le silicium et au moins un élément choisi dans le groupe formé par l'aluminium et le gallium, ladite zéolithe étant dénommée ci-après "A/MFI",

10

- une matrice,

15

- au moins un métal noble de la famille du platine déposé sur la matrice et/ou la MFI (de préférence sur la matrice),

20

- déposé sur la matrice et/ou la MFI (de préférence la matrice), au moins un métal additionnel choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, l'indium, le plomb, le gallium et le thallium, les métaux du groupe Ib tels que le cuivre, l'or, l'argent, les métaux du groupe VIII tels que le nickel, le ruthénium, le fer et les métaux du groupe VI tels que le chrome, le molybdène, le tungstène,

25

- au moins un halogène choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, déposé dans la MFI et/ou la matrice (de préférence dans la matrice),

30

- éventuellement au moins un élément dopeur choisi dans le groupe constitué par le gallium et le zinc, déposé dans la MFI et/ou la matrice (de préférence dans la MFI),

35

- et éventuellement au moins un élément choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les alcalino-terreux, et déposé dans la matrice et/ou la MFI (de préférence dans la matrice).

40

• sa préparation et son utilisation dans les réactions d'aromatisation des hydrocarbures comportant de 2 à 12 atomes de carbone par molécule et plus particulièrement de 5 à 12 atomes de carbone par molécule.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux, autres que ceux contenus dans la zéolithe - ces derniers étant appelés alcalin(s) additionnel(s) - ainsi que les métaux de la famille du platine et les métaux additionnels nommés ci-dessus, et à l'exception du gallium et du zinc (utilisés à titre d'élément

45

dopeur), sont désignés dans la suite par le terme "métaux".

- 5 Les catalyseurs à base de zéolithes dopées au gallium, ou au zinc, ou au platine, sont connus pour être actifs et sélectifs en aromatisation du propane et du butane. Classiquement, les hydrocarbures à plus de 6 atomes de carbone par molécule sont transformés en aromatiques par reformage catalytique en utilisant des catalyseurs du type alumine acide contenant du platine, métal auquel on peut ajouter par exemple de l'étain ou du rhénium. Ces catalyseurs de reformage sont néanmoins très peu performants pour l'aromatisation des hydrocarbures contenant moins de 6 atomes de carbone par molécule. Il y a donc un grand intérêt pratique à trouver des catalyseurs performants pour l'aromatisation des coupes riches en hydrocarbures du type C₅-C₁₂.
- 10 15 La réaction d'aromatisation des hydrocarbures contenant moins de 9 atomes de carbone par molécule en présence de zéolithes a déjà fait l'objet de brevets et de publications. Plusieurs systèmes catalytiques à base de zéolithe MFI sont revendiqués, ces systèmes pouvant se distinguer par les ajouts qu'ils contiennent. Schématiquement, on peut distinguer :
- 20 (i) les systèmes dopés au gallium (US-A-4175057), et
 (ii) les systèmes dopés au zinc (US-A-4288645).
- 25 30 Ces systèmes souffrent tous d'un défaut important, à savoir une sélectivité élevée en méthane. Pour améliorer les performances de ces systèmes catalytiques plusieurs solutions ont été proposées dont l'ajout de platine (Z. Jin, Y. Makino, A. Miyamoto, T. Inui, Chem. Express, 2, p.515, 1987).
- 35 40 Récemment (demande de brevet français 91/10624 de la demanderesse), il a été découvert que l'utilisation de catalyseurs composites contenant une zéolithe MFI d'une part, et d'autre part un support ou une matrice généralement amorphe sur laquelle est déposé un métal noble de la famille du platine et au moins un métal additionnel comme l'étain, le plomb ou l'indium, conduit à des performances catalytiques dans les réactions d'aromatisation des paraffines de 5 à 9 atomes de carbone nettement améliorées par rapport aux systèmes de l'art antérieur.
- 45 40 L'utilisation de tels catalyseurs permet en particulier de limiter les réactions qui conduisent à la formation de méthane, produit non désiré.
- 45 45 Les travaux de recherche effectuées par la demanderesse l'ont conduite à découvrir que, de façon surprenante, l'utilisation d'un catalyseur composite contenant une zéolithe MFI qui contient au moins un élément

choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les alcalino-terreux, appelée ainsi "A/MFI", éventuellement éventuellement dopé par du gallium et/ou du zinc sous forme oxyde et une matrice sur laquelle est déposé au moins un métal noble de la famille du platine 5 (notamment palladium, platine, nickel, iridium, rhodium), au moins un métal additionnel choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, le plomb, l'indium, le plomb, le gallium et le thallium, les métaux du groupe Ib tels que le cuivre, l'or, l'argent, des métaux du groupe VIII tels que le nickel, le ruthénium, le fer et les métaux du groupe VI tels que le chrome, 10 le molybdène, le tungstène, ladite matrice contenant aussi au moins un halogène (de préférence le chlore) et éventuellement au moins un métal alcalin ou un alcalino-terreux (de préférence le lithium ou le potassium), conduit à des performances catalytiques dans les réactions d'aromatisation des paraffines contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule 15 nettement améliorées par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur.

La zéolithe MFI contenue dans le catalyseur de la présente invention peut être préparée par toutes les techniques décrites dans l'art antérieur. Ainsi la synthèse de ladite zéolithe peut être réalisée en milieu classique 20 OH⁻ en présence ou en absence d'agent organique et/ou d'alcool. Le document "Synthesis of high silica zeolites, P. Jacobs and J. Martens, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 33, 1987" décrit la synthèse classique de la zéolithe MFI. La zéolithe MFI utilisée dans la présente invention peut également avoir été synthétisée dans des milieux moins 25 classiques comme par exemple le milieu fluorure en présence (brevet EP-A-172068) ou en absence (demande de brevet français 90/16529) de composé organique. La zéolithe utilisée dans la présente invention contient, dans sa charpente cristallisée, du silicium et au moins un élément choisi dans le groupe formé par l'aluminium et le gallium.

30 Après l'étape de synthèse, la zéolithe MFI est :

- soit transformée en une forme hydrogène, notée H-MFI, par élimination pratiquement totale des composés organiques et/ou des cations alcalins ou alcalino-terreux qu'elle contient éventuellement après synthèse. Toutes les techniques décrites dans l'art antérieur peuvent être utilisées pour le passage à la forme hydrogène, comme par exemple les échanges ioniques suivis ou non de calcination ou les traitements chimiques divers. Un ou plusieurs alcalins additionnels sont ensuite introduits par l'intermédiaire de sels en solutions aqueuses ou organiques par toutes les techniques connues de l'art antérieur, pour ensuite obtenir la A/MFI.
- soit directement transformée en une forme contenant un ou plusieurs alcalins additionnels, par élimination totale éventuelle des

composés organiques, ce ou ces alcalins additionnels étant alors apportés par le milieu de synthèse de la zéolithe. La teneur en alcalin(s) additionnel(s) peut être alors éventuellement augmentée aisément à partir de sels de ces alcalins ou alcalino-terreux en solutions aqueuses ou organiques par toutes les techniques connues de l'art antérieur, pour ensuite obtenir la A/MFI.

La teneur en alcalin(s) additionnel(s) déposés sur la zéolithe MFI est comprise entre 0,001 et 5 % en poids, de préférence entre 0,005 et 3 % en poids.

Toutes les zéolithes synthétisées dans l'un des systèmes suivants : Si-Al, Si-Al-Ga, Si-Ga, conviennent pour la présente invention. Cependant, leur rapport Si/T où T représente Al et/ou Ga, est généralement supérieur à 7, de préférence supérieur à 10 et de manière encore plus préférée compris entre 13 et 500.

La zéolithe A/MFI, contenant au moins un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux, utilisée dans la présente invention, peut être soit éventuellement soumise telle quelle à un dépôt de gallium et/ou de zinc, soit mélangée avec les autres constituants du catalyseur, le gallium et/ou le zinc pouvant alors éventuellement être introduits ultérieurement dans ledit mélange.

Dans le cas où la zéolithe MFI après synthèse est d'abord transformée en sa forme hydrogène, le dépôt éventuel de gallium et/ou de zinc peut intervenir préalablement à l'introduction d'au moins un des métaux alcalins additionnels.

De nombreuses techniques de dépôt de gallium et/ou de zinc peuvent être utilisées dans la présente invention, parmi lesquelles on peut citer les échanges ioniques grâce à l'utilisation de sels en solution aqueuse, ou les imprégnations par des solutions desdits sels.

La teneur cumulée en ces deux métaux éventuellement déposés sur le catalyseur composite est comprise entre 0,01 et 10 % en poids, de préférence entre 0,03 et 4 % en poids.

La matrice comprend au moins un oxyde réfractaire, et en particulier au moins un oxyde d'un métal choisi dans le groupe constitué par le magnésium, l'aluminium, le titane, le zirconium, le thorium, le silicium et le bore. De plus, elle peut aussi comprendre du charbon.

La matrice préférée est l'alumine, dont la surface spécifique peut être avantageusement comprise entre 10 et 600 m²/g et de préférence entre 150 et 400 m²/g.

Le catalyseur composite de la présente invention peut être préparé suivant deux voies dont le principe est donné ci-après, la réalisation pratique étant connue de l'homme de l'art.

5 **Première voie**

La zéolithe MFI, ou bien la zéolithe A/MFI, est mélangée avec la matrice. Ce mélange peut être réalisé entre deux poudres, entre deux solides mis préalablement en forme, entre une poudre et un solide mis préalablement en forme. On peut également mettre en forme conjointement les deux solides par toutes les techniques décrites dans l'art antérieur : pastillage, extrusion, dragéification, coagulation en goutte, séchage par atomisation. Lors de ces opérations de mise en forme, on peut si nécessaire ajouter un additif de mise en forme, choisi dans le groupe constitué par la silice et l'alumine. Ainsi on a procédé au mélange de la zéolithe avec la matrice et à la mise en forme. Après mélange et mise en forme, on procède au dépôt des métaux, à l'introduction de l'halogène et éventuellement du gallium et/ou du zinc sur l'ensemble constitué de la matrice et de la zéolithe, l'ordre de dépôt étant peu important. S'il s'agit de la zéolithe MFI qui a été initialement mélangée avec la matrice, l'introduction ultérieure d'un élément choisi dans le groupe constitué par les alcalins et alcalino-terreux est alors nécessaire.

On considère alors que la majeure partie des métaux, de préférence de 60 à 100 % en poids par rapport au catalyseur composite, se retrouve sur la matrice.

Deuxième voie

30 On dépose préalablement l'halogène, les métaux et éventuellement l'élément alcalin ou alcalino-terreux sur la matrice d'une part, et éventuellement le gallium et/ou le zinc sur la zéolithe A/MFI d'autre part, ou éventuellement le gallium et/ou le zinc sur la MFI préalablement à l'introduction d'au moins un alcalin additionnel. L'ordre d'introduction des différents éléments sur la matrice est indifférent. Puis on procède au mélange de la zéolithe A/MFI contenant éventuellement du gallium et/ou du zinc avec la matrice contenant les métaux et l'halogène, et à leur mise en forme, la mise en forme étant obtenue dans les mêmes conditions que précédemment. Dans une variante, la zéolithe, sur laquelle ont été éventuellement déposés le gallium et/ou le zinc, peut être mélangée à la matrice à l'une quelconque des étapes d'introduction de l'halogène et de dépôt des métaux et sur la matrice.

45 La méthode préférée de préparation consiste, éventuellement à

déposer le gallium et/ou le zinc sur la zéolithe A/MFI, à déposer les métaux et à introduire l'halogène sur la matrice, puis ensuite à introduire la zéolithe éventuellement chargée en gallium et/ou en zinc dans la matrice chargée en métaux et en halogène par mise en forme des deux poudres. La mise en forme est de préférence effectuée après un broyage micronique, qui peut être réalisé en utilisant la technique du broyage humide.

Le catalyseur composite contient entre 1 et 99 % (en poids par rapport à la masse totale du catalyseur) de zéolithe A/MFI, le complément à 100 % étant constitué par la matrice, les métaux et l'halogène. La proportion respective de zéolithe et de matrice varie dans une large gamme, car elle dépend d'une part du rapport Si/T de la zéolithe, où T est Al et/ou Ga, et d'autre part de la teneur en métaux et en halogène de la matrice dans le cas de la méthode préférée de préparation.

La matrice contenant les métaux et l'halogène, dans le cas de la méthode préférée de préparation, est généralement préparée suivant les procédures décrites dans la demande de brevet français 91/10624, dont une partie est reproduite dans ce qui suit. Ces procédures sont utilisables 20 par exemple sur la matrice seule, ou sur le mélange matrice/zéolithe, tel que cela a été décrit dans les deux voies de préparation.

On utilise pour l'imprégnation des métaux, soit une solution commune des métaux que l'on désire introduire, soit des solutions distinctes pour le métal noble de la famille du platine et pour le métal additionnel et éventuellement l'élément choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les alcalino-terreux. Quand on utilise plusieurs solutions, on peut procéder à des séchages et/ou à des calcinations intermédiaires. On termine habituellement par une calcination, par exemple entre 500 et 1000 30 °C, de préférence en présence d'oxygène moléculaire, par exemple en effectuant un balayage d'air.

Le métal noble de la famille du platine peut être incorporé dans la matrice par imprégnation de ladite matrice à l'aide d'une solution, aqueuse ou non, contenant un sel ou un composé du métal noble. Le platine est généralement introduit dans la matrice sous forme d'acide chloroplatinique, mais pour tout métal noble peuvent également être utilisés des composés ammoniaqués ou des composés tels que par exemple le chloroplatinate d'ammonium, le dichlorure de platine dicarbonyle, l'acide hexahydroxyplatinique, le chlorure de palladium, le nitrate de palladium.

Le métal additionnel choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, le plomb, l'indium, le plomb, le gallium et le thallium, les métaux du groupe Ib tels que le cuivre, l'or, l'argent, des métaux du groupe VIII tels que le nickel, le ruthénium et le fer et les métaux du groupe

VI tels que le chrome, le molybdène, le tungstène peut être introduit par l'intermédiaire de composés tels que par exemple les chlorures, les bromures et les nitrates d'étain, les halogénures, le nitrate, l'acéate et le carbonate de plomb, le chlorure et l'oxalate de germanium, le nitrate et le chlorure d'indium.

L'halogène peut être introduit à partir d'au moins un des halogénures des métaux de la famille du platine ou d'au moins un des halogénures des métaux additionnels, dans le cas où ces métaux sont introduits à partir d'halogénures. Une méthode complémentaire peut consister en une imprégnation de la matrice par une solution aqueuse contenant un acide ou un sel halogéné. Par exemple, le chlore peut être déposé en utilisant une solution d'acide chlorhydrique. Une autre méthode peut consister en une calcination à une température généralement comprise entre 400 et 900 °C, en présence d'un composé organique contenant l'halogène, comme par exemple CCl_4 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , ...).

L'élément choisi dans le groupe constitué par les alcalins et les alcalino-terreux, de préférence le lithium ou le potassium, peut être introduit par l'intermédiaire de composés tels que par exemple l'halogénure, le nitrate, le carbonate, le cyanure et l'oxalate dudit élément.

Un procédé de préparation, que nous détaillons ci-après, comprend par exemple les étapes suivantes :

- 25 a) introduction sur la matrice d'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,
- 30 a') Introduction éventuelle sur la matrice d'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par les alcalins et les alcalino-terreux.
- 35 b) Calcination du produit obtenu à l'étape a) ou a').
- c) Introduction sur la matrice d'au moins un métal noble de la famille du platine.
- d) Calcination du produit obtenu à l'étape c).
- 40 e) Introduction sur le produit obtenu à l'étape d) d'au moins un métal additionnel appelé ci-dessus M.

Si on n'utilise pas de métal alcalin ou alcalino-terreux, on effectue uniquement les étapes a), c), d) et e) dudit procédé de préparation.

45 L'emploi dans la présente invention d'au moins un métal noble de la

famille du platine peut à titre d'exemple se faire grâce à l'utilisation de composés ammoniaqués.

Dans le cas du platine, on peut citer par exemple les sels de platine IV hexamines de formule $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$; les sels de platine IV halogénopentamines de formule $(\text{PtX}(\text{NH}_3)_5)\text{X}_3$; les sels de platine N tétrahalogénodiamines de formule $\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2$; les complexes de platine avec les halogènes-polycétones et les composés halogénés de formule $\text{H}(\text{Pt}(aca)_2\text{X})$; X étant un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore, le fluor, le brome et l'iode, et de préférence X étant le chlore, et aca représentant le reste de formule $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ dérivé de l'acétylacétone.

L'introduction du métal noble de la famille du platine est de préférence effectuée par imprégnation à l'aide d'une solution aqueuse ou organique de l'un des composés organométalliques cités ci-dessus. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut citer les hydrocarbures paraffiniques, naphténiques ou aromatiques, et les composés organiques halogénés ayant par exemple de 1 à 12 atomes de carbone par molécule. On peut citer par exemple le n-heptane, le méthylcyclohexane, le toluène et le chloroforme. On peut aussi utiliser les mélanges de solvants.

Après introduction du métal noble de la famille du platine, le produit obtenu est éventuellement séché puis il est calciné de préférence à une température comprise entre 400 et 1000 °C.

Après cette calcination, on procède à l'introduction d'au moins un métal additionnel, précédée éventuellement d'une réduction à l'hydrogène à haute température, par exemple entre 300 et 500 °C. Le métal additionnel M peut être introduit sous la forme d'au moins un composé organique choisi dans le groupe constitué par les complexes dudit métal, en particulier les complexes polycétoniques du métal M et les hydrocarbylmétaux tels que les alkyles, les cycloalkyles, les aryles, les alkylaryles et les arylalkyles métaux.

L'introduction du métal M est avantageusement effectuée à l'aide d'une solution du composé organométallique dudit métal dans un solvant organique. On peut également employer des composés organohalogénés du métal M. Comme composés du métal M, on peut citer en particulier le tétrabutylétain dans le cas où M est l'étain, le tétraéthylplomb dans le cas où M est le plomb et le triphénylindium dans le cas où M est l'indium.

Le solvant d'imprégnation est choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures paraffiniques, naphténiques ou aromatiques contenant de 6 à 12 atomes de carbone par molécule et les composés organiques

halogénés contenant de 1 à 12 atomes de carbone par molécule. On peut citer par exemple le n-heptane, le méthylcyclohexane et le chloroforme. On peut aussi utiliser des mélanges des solvants définis ci-dessus.

5 Dans le cas où l'on n'utilise pas le procédé de préparation tel que décrit ci-dessus, on peut aussi envisager d'introduire au moins un métal additionnel M avant l'introduction d'au moins un métal noble de la famille de platine. Si le métal M est introduit avant le métal noble, le composé du métal M utilisé est généralement choisi dans le groupe constitué par
10 l'halogénure, le nitrate, l'acétate, le tartrate, le carbonate et l'oxalate du métal M. L'introduction est alors avantageusement effectuée en solution aqueuse. Dans ce cas, avant de procéder à l'introduction d'au moins un métal noble, on procède à une calcination sous air à une température comprise entre 400 et 1000 °C.

15 Le catalyseur composite à base d'une MFI et d'une matrice contient de préférence :

20 1) en poids par rapport à la matrice:

25 - de 0,01 à 2 % et de préférence de 0,1 à 0,5 % d'au moins un métal noble de la famille du platine, déposé dans la matrice et/ou la zéolithe,

30 - déposé dans la matrice et/ou la zéolithe, au moins un métal additionnel à savoir de 0,005 à 2 %, de préférence de 0,01 à 0,5 %, d'étain dans le cas où le métal additionnel est de l'étain, de 0,005 à 0,7 %, de préférence de 0,01 à 0,6 %, d'au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le germanium, l'indium, le plomb, le gallium et le thallium, les métaux du groupe Ib tels que le cuivre, l'or, l'argent, les
35 métaux du groupe VIII tels que le nickel, le ruthénium, le fer et les métaux du groupe VI tels que le chrome, le molybdène, le tungstène; dans le cas où le catalyseur contient au moins deux métaux additionnels dudit groupe, la teneur globale en métaux additionnels choisis est comprise entre 0,02 et 1,20 %, de préférence entre 0,02 et 1,0 %, et de manière encore plus préférée entre 0,03 et 0,80 %.

40 - de 0,1 à 15 %, et de préférence de 0,2 à 10 %, d'un élément halogène choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, de préférence le chlore, l'halogène étant incorporé dans la matrice et/ou la MFI.

45 - éventuellement de 0,01 à 4 %, de préférence de 0,1 à 0,6 % d'au moins un métal choisi dans le groupe constitué par les alcalins et les alcalino-terreux, de préférence choisi dans le groupe constitué par le lithium et le potassium.

2) entre 1 et 99% en poids de zéolithe MFI, contenant dans sa charpente du silicium et au moins un élément choisi parmi l'aluminium et le gallium,

5 3) éventuellement en poids par rapport à la zéolithe :

- entre 0,001 et 5%, et de préférence entre 0,005 et 3% d'au moins un alcalin additionnel choisi dans le groupe constitué par les alcalins et alcalino-terreux,

10

- éventuellement encore entre 0,01 et 10% en poids, de préférence entre 0,03 et 4%, d'un élément dopant choisi dans le groupe constitué par le gallium et le zinc, de préférence le gallium, cet élément étant introduit dans la MFI et/ou la matrice.

15

Dans le procédé selon l'invention, à l'issue de la préparation, le catalyseur mis en forme contient une zéolithe MFI, des métaux, au moins un halogène et une matrice, et on procède à une calcination sous air à une température comprise entre 450 et 1000 °C. Le catalyseur ainsi calciné peut avantageusement subir un traitement d'activation sous hydrogène à haute température, par exemple comprise entre 300 et 500 °C. La procédure de traitement sous hydrogène consiste par exemple en une montée lente de la température sous courant d'hydrogène jusqu'à la température maximale de réduction, comprise généralement entre 300 et 500 °C et de préférence entre 350 et 450 °C, suivie d'un maintien à cette température pour une durée comprise en général entre 1 et 6 heures.

Le catalyseur de la présente invention décrit précédemment est mis en oeuvre pour l'aromatisation des alcanes contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule, en présence ou non d'oléfines. Cette réaction revêt un intérêt particulier car elle peut permettre, par exemple, d'une part de valoriser des fractions légères provenant d'opérations de raffinage en les transformant en des produits à plus haute valeur ajoutée (benzène, toluène et xylènes), d'autre part de transformer des charges paraffiniques pouvant contenir des oléfines en bases pour carburant à haut indice d'octane, tout en contribuant dans les deux cas à la production de quantités importantes d'hydrogène indispensable pour les procédés d'hydrotraitemennt par exemple.

40

La charge qui contient des composés contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule est mise en contact avec le catalyseur de la présente invention à une température comprise entre 400 et 700 °C.

45 Les exemples qui suivent précisent l'invention sans toutefois en limiter

la portée.

Exemple 1 : préparation de l'alumine renfermant du platine, de l'étain et du chlore (catalyseur A).

5

L'alumine utilisée a une surface spécifique de 220 m²/g et un volume poreux de 0,52 cm³/g.

10 A 100 g de support d'alumine on ajoute 500 cm³ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. On laisse en contact 3 heures, on essore, on sèche 1 heure à 100-120°C.

15 Sur le produit séché contenant le chlore, on procède alors à l'imprégnation du platine, en ajoutant au solide 150 cm³ d'une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique. La concentration en platine de cette solution est égale à 2.7 g/l. On laisse 6 heures en contact, on sèche 1 heure à 100-120°C puis on calcine 2 heures à 530°C .

20 Sur le produit calciné contenant le chlore et le platine, on procède à l'imprégnation de l'étain : une solution organique de tétrabutylétain est mise en contact avec le support d'alumine à raison de 100 cm³ de solution pour 100 g de support pendant 6 heures. Le solide obtenu est alors essoré et séché 1 heure à 100-120°C puis réduit sous courant d'hydrogène sec pendant 2h à 450°C.

25

L'alumine contient alors, en poids, 0,40 % de platine, 0,3 % d'étain et 1,0 % de chlore.

30 Exemple 2 : zéolithe MFI forme hydrogène (catalyseur B).

On utilise une zéolithe H-MFI forme hydrogène qui est obtenue de la forme NaMFI issue de la synthèse de la façon suivante :

35

- traitement au nitrate d'ammonium
- calcination à 550°C sous air.

40 Les caractéristiques du solide obtenu sont : un rapport Si/Al égal à 29 et une teneur en sodium égale à 0,014 % en poids. Son volume poreux mesuré par adsorption d'azote à 77K est de 0,192 cm³/g. Le volume de maille du réseau cristallin est de 5339 Angstroem cube.

45 Exemple 3 : préparation d'une zéolithe MFI forme hydrogène renfermant du sodium (catalyseur C).

5 Cette zéolithe est préparée à partir d'une zéolithe H-MFI forme hydrogène sur laquelle le sodium est déposé à l'aide d'une solution aqueuse de nitrate de sodium. La concentration de cette solution est égale à 48,5 g/l. Celle ci est mise en contact avec la zéolithe HMFI pendant 6 heures. Le solide est ensuite essoré, séché à température voisine de 120°C puis calciné à 550°C sous air.

10 15 Les caractéristiques du solide obtenu sont : un rapport Si/Al égal à 29 et une teneur en sodium égale à 0,25 % en poids. Son volume poreux mesuré par adsorption d'azote à 77K est de 0,189 cm³/g.

Exemple 4 : préparation des mélanges (catalyseurs E et F)

15 Préparation de l'alumine renfermant du platine et de l'étain (catalyseur D).

20 L'alumine utilisée est identique à celle utilisée dans l'exemple 1. Sur 100g de cette alumine on procède à l'imprégnation du platine, en ajoutant au solide 150 cm³ d'une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique. La concentration en platine de cette solution est égale à 2,7 g/l. On laisse 6 heures en contact, on sèche 1 heure à 100-120°C puis on calcine 2 heures à 530°C .

25 30 Sur le produit calciné contenant le platine, on procède à l'imprégnation de l'étain : une solution organique de tétrabutylétain est mise en contact avec le support d'alumine à raison de 100 cm³ de solution pour 100 g de support pendant 6 heures. Le solide obtenu est alors essoré et séché 1 heure à 100-120°C puis réduit sous courant d'hydrogène sec pendant 2 heures à 450°C.

35 L'alumine ainsi préparée (catalyseur D) contient alors, en poids, 0,40 % de platine, et 0,3 % d'étain.

Préparation des mélanges (catalyseurs E et F)

40 Les catalyseurs E et F sont préparés par mélange à partir des catalyseurs A, C et D. Ces mélanges sont réalisés dans les proportions massiques suivantes :

$$\begin{aligned} \text{- catalyseur E} &= 60 \text{ g catalyseur A} + 40 \text{ g catalyseur C} \\ \text{- catalyseur F} &= 60 \text{ g catalyseur D} + 40 \text{ g catalyseur C} \end{aligned}$$

Chacun des constituants de ces mélanges est soumis au préalable à un broyage submicronique. Après mélange, les catalyseurs E et F sont mis en forme par pastillage.

5

Exemple 5: performances des catalyseurs

On se propose de transformer une charge constituée d'un mélange d'hydrocarbures contenant de 5 à 6 atomes de carbone par molécule. On 10 opère pour cela en présence d'un des catalyseurs A, B, C, E et F dont la préparation a été décrite précédemment.

Ces catalyseurs ont été testés en transformation d'une charge C5-C6 dont la composition est la suivante (exprimée en % poids) :

15 Paraffines C5.....90 %
 C6.....5,4 %

Naphtènes C5.....3,7 %
 C6.....0,9 %

20 Les conditions opératoires sont les suivantes :

- température 460°C
- pression 2,5 bars
25 - pph 2 h-1

Les résultats du test sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1

Catalyseur	Conversion (% poids)	Sélectivités (% poids)					
		CH ₄	C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄	C ₃ H ₈ + C ₃ H ₆	butanes + butènes	oléfines C ₅ + C ₆	Aromatiques
Catalyseur A (comparatif)	53	3	11	20	17	39	10
Catalyseur B (comparatif)	89	28	26	15	20	0	11
Catalyseur C (comparatif)	81	25	26	16	21	0	12
Catalyseur E	76	8	16	18	12	1	45
Catalyseur F (comparatif)	72	8	13	19	15	6	39

5

On constate donc que le catalyseur E selon l'invention conduit à des conversions et à des sélectivités en produits aromatiques nettement supérieures à celles des catalyseurs comparatifs, notamment du catalyseur
10 F.

REVENDICATIONS

- 1 - Catalyseur composite renfermant d'une part une zéolithe de structure MFI contenant dans sa charpente du silicium et au moins un élément choisi dans le groupe constitué par l'aluminium et la gallium et d'autre part une matrice, la dite zéolithe renfermant au moins un élément appelé alcalin additionnel choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux, le catalyseur renfermant en outre :
- au moins un métal noble de la famille du platine, déposé sur la matrice et/ou la zéolithe,
- au moins un métal dit additionnel déposé sur la matrice et/ou la zéolithe, le dit métal étant choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, l'indium, le plomb, le gallium, le thallium, le cuivre, l'or, l'argent, le nickel, le ruthénium, le fer, le chrome, le molybdène et le tungstène,
- au moins un élément halogène déposé sur la matrice et/ou la zéolithe, choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode.
- 2 - Catalyseur selon la revendication 1 et renfermant en outre un élément dopeur choisi dans le groupe constitué par le gallium et le zinc, l'élément dopeur étant déposé dans la matrice et/ou la zéolithe.
- 3 - Catalyseur composite selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel la teneur en zéolithe représente 1 à 99 % en poids par rapport à la masse totale du catalyseur.
- 4 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la teneur en alcalin additionnel est comprise entre 0,001 et 5 % en poids par rapport la zéolithe.
- 5 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la teneur en métal noble de la famille du platine est comprise entre 0,01 et 2 %, exprimée en poids par rapport à la matrice.
- 6 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la teneur en métal additionnel exprimée en poids par rapport à la matrice est comprise entre :
- 0,005 et 2 % lorsque le métal additionnel est l'étain
 - 0,005 à 0,7 % lorsque le métal additionnel est choisi parmi les autres métaux additionnels

- 7 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel lorsqu'il y a présence au moins de deux métaux additionnels, la teneur globale en métaux additionnels, en poids par rapport à la matrice, est comprise entre 0,02 et 1,20 %.
- 5 8 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la teneur en halogène (exprimée en poids par rapport à la matrice) est comprise entre 0,1 et 15 %.
- 10 9 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la teneur en élément dopeur, exprimée en poids par rapport à la zéolithe est comprise entre 0,01 et 10 %.
- 15 10 - Catalyseur selon la revendication 9 dans lequel l'élément dopeur est le gallium.
- 11 - Catalyseur selon l'une des revendications 9 et 10 dans lequel l'élément dopeur est déposé dans la zéolithe.
- 20 12 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel la matrice renferme en outre 0,01 à 4 % en poids d'un métal choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux.
- 25 13 - Catalyseur selon la revendication 12 dans lequel le dit métal choisi est le lithium ou le potassium.
- 14 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel la matrice est une alumine.
- 30 15 - Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 14 dans un procédé d'aromatisation d'hydrocarbures comportant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule.

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 9114208
FA 464143

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	EP-A-0 458 674 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * revendications 1-6 * ---	1,2,4-6, 8,9,11
Y	EP-A-0 469 951 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * revendications 1,2 * ---	1,2,4-6, 8,9,11
A	EP-A-0 244 162 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) ---	
A	US-A-4 806 701 (V, K SHUM) ---	
A	EP-A-0 018 498 (TEIJIN PETROCHEMICAL INDUSTRIES) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche 16 JUILLET 1992		Examinateur THION M.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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		
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 & : membre de la même famille, document correspondant		