

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 27407

(54) Nouveaux catalyseurs de conversion d'hydrocarbures.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). B 01 J 23/68, 27/06; C 10 G 35/085.

(22) Date de dépôt..... 5 novembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 8-5-1981.

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

(72) Invention de : François Andreeff, Bernard Juguin et Jean Miquel.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Institut Français du Pétrole,
4, av. de Bois-Préau, 92502 Rueil-Malmaison.

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

Ces catalyseurs renferment un support, un métal noble de la famille du platine, du tungstène, un métal choisi parmi le cuivre, l'argent et l'or et un
5 halogène ou un composé halogéné.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le catalyseur selon l'invention, renferme en poids par rapport au support (a) 0,05 à 0,6 % et plus particulièrement 0,1 à 0,5 % de métal noble de la famille du platine, (b) 0,01 à 4 %, de préférence 0,1 à 0,3 % de tungstène, (c) 0,005 à 5 %, de préférence 0,02 à 3 % et plus particulièrement 0,05 à 2 % de cuivre, d'or et/ou d'argent, et (d) 0,1 à 15 % en poids, par rapport au support, d'un halogène, par exemple le chlore ou le fluor.

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

Pour les réactions de reformage ou de production d'hydrocarbures aromatiques et pour les réactions d'isomérisation d'hydrocarbures paraffiniques ou aromatiques, le support préféré est l'alumine ; la surface spécifique de l'alumine peut avantageusement être comprise entre 50 et 400 m² par gramme, de préférence entre 80 et 300 m²/g.

Le catalyseur peut être préparé selon les méthodes classiques consistant à imprégner le support au moyen de solutions de composés des métaux que l'on désire introduire. On utilise soit une solution commune de ces métaux, soit des solutions distinctes pour chaque métal. Quand on utilise plusieurs solutions, on peut procéder à des séchages et/ou calcinations intermédiaires. On termine habituellement par une calcination par exemple entre environ 400 et 900°C, de préférence en présence d'oxygène libre, par exemple en effectuant un balayage d'air.

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

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

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

Une méthode de préparation consiste par exemple à imprégner le support
5 au moyen d'une solution par exemple d'un composé de tungstène, sécher vers 120°C et calciner sous air quelques heures à une température comprise entre 400 et 900°C ; ensuite suivra une deuxième imprégnation au moyen d'une solution renfermant le métal de la famille du platine et le troisième métal choisi parmi le cuivre, l'or et l'argent.

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

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

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

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

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1.

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

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

15 Ce naphta passe avec de l'hydrogène recyclé sur deux catalyseurs A et B renfermant 0,4 % de platine / ^{et} 0,25 % de tungstène en poids par rapport au support qui est une alumine ayant une surface de 240 m²/g et un volume poreux de 0,57 cm³/g ; la teneur en chlore des catalyseurs A et B est 1,12 %. Le catalyseur A renferme en outre 0,5 % de cuivre et le catalyseur B renferme en
20 outre 0,5 % d'argent (en poids par rapport au support).

Ce catalyseur A a été préparé en ajoutant à 100 g d'alumine, 100 cm³ d'une solution aqueuse contenant :

- 1,90 g d'HCl concentré (d = 1,19)
- 20 g d'une solution aqueuse d'acide chloroplatinique à 2 % en poids de
25 platine
- 10 g de solution aqueuse de métatungstate d'ammonium à 2,5 % en poids de tungstène, et
- 1,9 g de nitrate de cuivre à 3 molécules d'eau .

30 On laisse en contact 5 heures, onessore et sèche 1 heure à 100 °C, puis on calcine à 530 °C à l'air sec (séchage de l'air par de l'alumine activée). Puis on réduit sous courant d'hydrogène sec (alumine activée) pendant 2 heures à 460 °C.

Le catalyseur B a été préparé en 2 stades en imprégnant d'abord 100 g d'alumine par 100 cm^3 d'une solution aqueuse de 0,787 g de nitrate d'argent. Après séchage et calcination comme ci-dessus, on a imprégné par une solution renfermant HCl, de l'acide chloroplatinique et du métatungstate d'ammonium dans les mêmes proportions que pour le catalyseur A. On a à nouveau séché et calciné dans les mêmes conditions, et on a terminé par la réduction à 460°C .

Les catalyseurs A et B obtenus contiennent :

- 0,4 % de platine
- 0,25 % de tungstène
- 0,5 % de cuivre (catalyseur A) ou 0,5 % d'argent (catalyseur B)
- 1,12 % de chlore

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

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

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- pression 1 MPa (10 kg/cm^2)
- température 530°C
- rapport molaire H_2 /hydrocarbures 8
- poids de naphta/poids de catalyseur/heure 1,65

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

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

Les résultats obtenus dans cet exemple 1, avec les catalyseurs selon l'invention, peuvent être maintenus au cours du temps, c'est à dire sur de très longues périodes de plusieurs mois par exemple, en opérant comme indiqué

c'est à dire en continu, dans le système à 3 réacteurs à lit mobile, le catalyseur étant soutiré par exemple en continu, à une vitesse réglée de façon à ce que tout le lit catalytique du réacteur soit renouvelé progressivement par du catalyseur frais par exemple en 500 heures environ.

TABLEAU I.

Catalyseur	Métal % par rapport au support du catalyseur			Rendement C_5^+ (poids)	Gaz recyclage % H_2 (molaire)
A	0,4 platine	0,25 tungstène	0,5 cuivre	80,0	79,9
F	0,4 platine	-	-	73,4	72,9
C	0,4 platine	0,25 tungstène	-	75,4	75,2
D	0,4 platine	-	0,5 cuivre	76,6	76,1
B	0,4 platine	0,25 tungstène	0,5 argent	80,0	79,6
E	0,4 platine	-	0,5 argent	75,5	75,2
G	0,4 platine	0,2 iridium	0,5 cuivre	79,6	78,5
H	0,4 platine	0,08 iridium	0,5 cuivre	79,7	78,5
I	0,4 platine	0,2 iridium	0,5 argent	79,6	78,5
J	0,4 platine	0,08 iridium	0,5 argent	79,7	78,5
K	0,4 platine	0,08 iridium	-	75,2	74,9

EXEMPLE 2.

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

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

TABLEAU II.

	Catalyseur	Métal % par rapport au support du catalyseur			Rendement C ₅ ⁺ (poids)	Gaz recy- clage % H ₂ (molaire)
5	A ₁	0,4 platine	0,25 tungstène	0,004 cuivre	75,4	75,2
10	A ₂	0,4 platine	0,25 tungstène	0,03 cuivre	79,8	78,5
	A ₃	0,4 platine	0,25 tungstène	0,35 cuivre	80,0	79,9
	A	0,4 platine	0,25 tungstène	0,5 cuivre	80,0	79,9
15	A ₄	0,4 platine	0,25 tungstène	2 cuivre	79,9	79,8
	A ₅	0,4 platine	0,25 tungstène	2,5 cuivre	79,9	78,4
20	A ₆	0,4 platine	0,25 tungstène	6 cuivre	75,5	75,4
	B ₁	0,4 platine	0,25 tungstène	0,004 argent	75,4	75,2
	B ₂	0,4 platine	0,25 tungstène	0,03 argent	79,8	78,6
25	B ₃	0,4 platine	0,25 tungstène	0,35 argent	79,9	79,6
	B	0,4 platine	0,25 tungstène	0,5 argent	80,0	79,6
30	B ₄	0,4 platine	0,25 tungstène	2 argent	79,9	79,5
	B ₅	0,4 platine	0,25 tungstène	2,5 argent	79,7	78,6
	B ₆	0,4 platine	0,25 tungstène	6 argent	75,6	75,3
35	L ₁	0,4 platine	0,004 tungstène	0,5 cuivre	76,6	76,1
	L ₂	0,4 platine	0,004 tungstène	0,5 argent	75,5	75,2
40	L ₃	0,4 platine	0,015 tungstène	0,5 cuivre	79,9	78,8
	L ₄	0,4 platine	0,015 tungstène	0,5 argent	79,9	78,8
	L ₅	0,4 platine	0,30 tungstène	0,5 cuivre	80,0	79,8
45	L ₆	0,4 platine	0,30 tungstène	0,5 argent	79,9	79,6
	L ₇	0,4 platine	4,5 tungstène	0,5 cuivre	79,6	78,3
50	L ₈	0,4 platine	4,5 tungstène	0,5 argent	79,5	78,4

EXEMPLE 3.

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

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

	- isopentane + n.pentane	1,59 %
	- isohexanes + n.hexane	24,22 %
	- isoheptanes + n.heptane	42,55 %
	- cyclopentane	0,13 %
10	- méthylcyclopentane	6,72 %
	- cyclohexane	5,50 %
	- Σ naphtènes en C_7	15,81 %
	- Σ naphtènes en C_8	0,14 %
	- benzène	1,68 %
15	- toluène	1,66 %
		100

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

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

Les résultats sont présentés dans le tableau III où l'on indique en fonction de l'âge du catalyseur, les teneurs pondérales en benzène, toluène, benzène + toluène, rapportées à la charge initiale, ainsi que le rendement pondéral C_5^+ .

TABLEAU III.

5	Catalyseur	Composition pondérale du produit	Age du catalyseur en heures	30 heures	200 heures	400 heures
10	A	- Benzène		27 %	26,6 %	25,9 %
		- Toluène		35,3 %	34,8 %	34,5 %
		- Benzène + Toluène		62,3 %	61,4 %	60,4 %
		- Rendement pondéral C_5^+		71,6 %	72 %	72,6 %
15	B	- Benzène		27,6 %	27,3 %	26,8 %
		- Toluène		34,6 %	34,2 %	33,7 %
		- Benzène + Toluène		62,2 %	61,5 %	60,5 %
		- Rendement pondéral C_5^+		70,5 %	70,8 %	71,4 %

EXEMPLE 4.

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

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

Les conditions de réaction sont les suivantes :

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

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

30 On obtient un effluent constitué de :

- fraction $C_3 - 160$ °C, 23,5 % du poids de la charge
- fraction 160 - 340 °C, 47,6 % du poids de la charge

- fraction supérieure à 340 °C, 28,1 % du poids de la charge

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

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

EXEMPLE 5.

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

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

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

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

- 20 L'analyse effectuée sur le solide halogéné montre que celui-ci contient 11,7 % en poids de chlore, 0,34 % en poids de platine, 0,21 % en poids de tungstène et 0,43 % en poids de cuivre.

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

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

- isopentane : 28 % poids
 - normal pentane : 22 % poids
 - 5 - isohexanes : 43,6 % poids
 - normal hexane : 6,4 % poids
- de sorte que $iC_5/\sum C_5 = 56 \%$ et $iC_6/\sum C_6 = 87,2 \%$.

EXEMPLE 6.

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

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

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

REVENDEICATIONS.

1. Catalyseur renfermant un support et, en poids par rapport au support, 0,05 à 0,6 % d'un métal noble de la famille du platine, 0,01 à 4 % de tungstène, 0,005 à 5 % d'au moins un métal choisi parmi le cuivre, l'argent et l'or et
5 0,1 à 15 % d'un halogène.
2. Catalyseur selon la revendication 1 renfermant, en poids par rapport au support, 0,1 à 0,5 % d'un métal noble de la famille du platine, 0,1 à 0,3 % de tungstène et 0,02 à 3 % d'au moins un métal choisi parmi le cuivre, l'argent et l'or.
3. Catalyseur selon la revendication 1 renfermant un support et en poids par
10 rapport au support 0,1 à 0,5 % d'un métal noble de la famille du platine, 0,1 à 0,3 % de tungstène, et 0,05 à 2 % d'au moins un métal choisi parmi le cuivre, l'argent et l'or.
4. Catalyseur selon la revendication 3, dans lequel le catalyseur renferme (a) un support d'alumine, (b) du platine ou de l'iridium, (c) du tungstène et (d) du cuivre.
5. Catalyseur selon la revendication 3, dans lequel le catalyseur renferme (a)
10 un support d'alumine, (b) du platine ou de l'iridium, (c) du tungstène et (d) de l'argent.
6. Utilisation du catalyseur selon la revendication 1 dans un procédé de conversion d'hydrocarbures choisi parmi les réactions de reformage, de production
15 d'hydrocarbures aromatiques, d'isomérisation des hydrocarbures paraffiniques et aromatiques, d'hydrocraquage, d'hydrodéalkylation d'hydrocarbures aromatiques et de déalkylation à la vapeur d'eau d'hydrocarbures aromatiques.
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel on opère avec au moins un lit mobile de catalyseur.
8. Utilisation du catalyseur selon la revendication 2 dans un procédé de reformage ou de production d'hydrocarbures aromatiques, à une température comprise
20 entre 430 et 600 °C, sous une pression comprise entre 0,1 et 3,5 MPa.
9. Utilisation du catalyseur selon la revendication 3 dans un procédé de reformage ou de production d'hydrocarbures aromatiques, à une température comprise entre

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