

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 594 711**

②1 N° d'enregistrement national :

**86 02781**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : B 01 J 23/62; C 07 C 15/02; C 10 G 35/09.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26 février 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 35 du 28 août 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : Jean-Paul Bournonville, Jean-Pierre Franck  
et Chan Trinh Dinh.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Procédé de fabrication de catalyseurs contenant du platine, un halogène et au moins un métal additionnel, utilisables pour la conversion d'hydrocarbures par hydroreforme.

⑤7 Procédé de fabrication d'un catalyseur de conversion d'hydrocarbures dans lequel on introduit sur un support au moins un métal noble, de la famille du platine sous la forme d'un composé organométallique halogéné dudit métal, l'un au moins de ces métaux étant le platine, on calcine le produit obtenu en présence d'au moins un composé halogéné de manière à fixer un halogène sur le produit, on introduit sur le produit halogène au moins un métal M sous la forme d'au moins un composé organométallique dudit métal M, ledit métal M étant choisi dans le groupe formé par l'étain, le germanium, le plomb, le gallium, l'indium et le thallium, le catalyseur ainsi préparé renfermant en poids par rapport au support 0,01 à 2 % d'au moins ledit métal noble de la famille du platine, 0,005 à 0,18 % d'au moins ledit métal M lorsque celui-ci est l'étain ou 0,005 à 0,3 % d'au moins ledit métal M lorsque celui-ci est le germanium, le plomb, l'indium, le gallium ou le thallium et environ 0,1 à 15 % d'au moins un halogène.  
Les catalyseurs obtenus sont utilisés dans les procédés de l'hydroreforme ou de production d'hydrocarbures aromatiques.

FR 2 594 711 - A1

D

L'invention concerne un procédé de préparation de catalyseurs solides et leur utilisation dans un procédé de conversion d'hydrocarbures par hydroreformage.

5 Ces catalyseurs renferment un support, au moins un métal noble de la famille du platine (la présence du platine étant nécessaire, avec donc éventuellement la présence d'un autre métal du groupe du platine), un métal additionnel (dénommé ci-après métal M) choisi parmi le germanium, l'étain, le plomb, le gallium, l'indium et le thallium et un halogène ou un composé halogéné.

10 Ils s'utilisent en particulier pour un procédé d'hydroreformage (ou hydroreforming) catalytique ainsi que pour un procédé catalytique de fabrication d'hydrocarbures aromatiques, procédés effectués par exemple à une température comprise entre 400 et 600°C, sous une pression absolue comprise entre 0,1 et 3,5 MPa, avec une vitesse  
15 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 préparés selon l'invention permettent notamment d'effectuer ces deux procédés dans des conditions sévères. Ainsi, l'utilisation des catalyseurs s'applique en particulier :

20 - aux réactions de reformage en vue d'obtenir une essence d'indice d'octane clair supérieur ou égal à 102. Les conditions sévères des réactions d'hydroreforming ou d'hydroreformage catalytique sont plus particulièrement les suivantes :

La température moyenne est comprise entre, environ 480 et 580°C, la  
25 pression est comprise entre, environ 0,5 et 1,8 MPa, de préférence 0,6 et 1,3 MPa, la vitesse horaire est comprise entre 1 et 10 volumes de charge liquide par volume de catalyseur et le taux de recyclage est compris entre 6 et 10 moles d'hydrogène par mole de charge. La charge est généralement un naphta distillant entre environ 60°C et environ  
30 220°C, en particulier un naphta de distillation directe,

- 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 totale. Ensuite, la charge éventuellement débarrassée par hydrogénation de sensiblement toutes ses dioléfinés et monooléfinés, lorsqu'elle en contient, est soumise à un traitement à l'hydrogène, en présence d'un catalyseur, à une température comprise entre environ 480 et 600°C, sous une pression comprise entre 0,1 et 1,3 MPa, le débit volumétrique horaire de charge liquide étant de l'ordre de 1 à 10 fois le volume du catalyseur, le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures étant de l'ordre de 6 à 20. La charge peut être constituée d'essences de pyrolyse, de cracking, en particulier de steam-cracking, ou de reforming catalytique, ou être encore constituée d'hydrocarbures naphthéniques capables par déshydrogénation de se transformer en hydrocarbures aromatiques.

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

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

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

On connaît de longue date des catalyseurs acides renfermant outre un support, un métal noble de la famille du platine et au moins un métal additionnel choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium et le plomb (FR-A-2031984) le gallium, l'indium et/ou le thallium (US-A-2814599).

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. 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 600 m<sup>2</sup> par gramme, de préférence entre 150 et 400 m<sup>2</sup>/g.

Le catalyseur est généralement préparé selon des 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 le métal de la famille du platine et pour le métal M additionnel. Quand on utilise plusieurs solutions, on peut procéder à des séchages et/ou calcinations intermédiaires. On termine habituellement par une calcination par exemple entre environ 500 et 1000° C, de préférence en présence d'oxygène libre, par exemple en effectuant un balayage d'air.

Le platine (et éventuellement un autre métal noble du groupe du platine), peut être incorporé dans le support par imprégnation de ce support à l'aide d'une solution adéquate aqueuse ou non renfermant un sel ou un composé du métal noble. Le platine est généralement introduit dans le support sous forme d'acide chloroplatinique.

L'élément choisi dans le groupe constitué de l'étain, du germanium, du plomb, du gallium, de l'indium et du thallium peut être introduit par l'intermédiaire de composés tels que par exemple les chlorures, les bromures et le nitrate d'étain, les halogénures, nitrate, 5 acétate et carbonate de plomb, le chlorure et l'oxalate de germanium, le nitrate et le chlorure d'indium, l'acétate, le chlorure et le nitrate de gallium et de thallium.

De manière surprenante on a découvert qu'il est possible d'obtenir des catalyseurs, possédant une activité et une durée de vie, 10 en général fortement accrues, par rapport aux catalyseurs préparés selon les techniques de l'art antérieur, en suivant un protocole bien particulier pour la préparation des catalyseurs et en employant certains composés particuliers des métaux, pour introduire les éléments métalliques sur le support.

15 Selon la présente invention, le procédé de fabrication d'un catalyseur de conversion d'hydrocarbures renfermant (a) un support, (b) au moins un métal noble de la famille du platine, l'un au moins de ces métaux nobles étant le platine, (c) au moins un métal additionnel M choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, le 20 plomb, le gallium, l'indium et le thallium et (d) au moins un halogène, comprend les étapes suivantes :

- a) introduction sur le support d'au moins un métal noble de la famille du platine, sous la forme d'au moins un composé organométallique halogéné dudit métal,
- 25 b) calcination du produit obtenu à l'étape (a) en présence d'au moins un composé organique halogéné de manière à fixer au moins un halogène sur ce produit,
- c) introduction sur le produit halogéné obtenu à l'étape (b) d'au moins un métal additionnel M sous la forme d'au moins un composé organométal- 30 lique dudit métal M.

Parmi les composés organométalliques halogénés du ou des métaux de la famille du platine que l'on emploie dans la présente invention, on peut citer à titre d'exemple les complexes ammoniés halogénés, les sels halogénés des complexes ammoniés, les sels halogénés des complexes ammoniés halogénés et les complexes halogénés polycétoniques.

On citera en particulier dans le cas du platine les halogénures de platine IV hexamines de formule  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$  dans laquelle X est un atome d'halogène choisi dans le groupe formé par le chlore, le brome, l'iode et le fluor et de préférence X est un atome de chlore.

Les halogénures de platine IV halogénopentamines de formule  $[\text{Pt X}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_3$  ou X a la signification donnée ci-dessus.

Les platine IV tétrahalogénodiammines de formule  $\text{Pt X}_4(\text{NH}_3)_2$  ou X à la signification donnée ci-dessus. Les complexes du platine avec les halogènes-polycétones et les composés halogénés polycétoniques de formule  $\text{H}[\text{Pt}(\text{aca})_2\text{X}]$  dans lesquelles X à la signification donnée ci-dessus et aca représente 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 halogénés cités ci-dessus. Parmi les solvants organiques utilisables on peut citer les hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques ou aromatiques et les composés organiques halogénés ayant par exemple de 1 à 12 atomes de carbone dans leur molécule. On citera en particulier le n-heptane, le méthylcyclohexane, le toluène et le chloroforme. On peut aussi utiliser des mélanges de solvants.

Les supports sont les supports classiques tels que ceux définis ci-dessus.

Après introduction du métal noble de la famille du platine,

le produit obtenu est éventuellement séché puis calciné de préférence à une température d'environ 400 à 1000°C en présence d'un composé organique halogéné. Parmi les composés organiques halogénés que l'on peut employer on citera à titre d'exemple le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le dichlorométhane.

Après introduction de l'halogène on procède à l'introduction du ou des métaux M additionnels, éventuellement avant d'introduire ledit métal M on procède à une réduction à l'hydrogène à haute température, par exemple de 300 à 500°C. Cette réduction peut consister par exemple en une montée lente de la température sous courant d'hydrogène jusqu'à la température maximale de réduction, comprise par exemple entre 300 et 500°C et de préférence entre 350 et 450°C suivie d'un maintien sous hydrogène pendant 1 à 6 heures à cette température.

Le métal additionnel M est introduit sous la forme d'au moins un composé organique choisi dans le groupe formé par les complexes, en particulier les complexes polycétoniques, des métaux M et les hydrocarbures métaux 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 dans un solvant organique du composé organométallique dudit métal M. On peut également employer des composés organohalogénés des métaux M. Comme composés de métaux M on citera en particulier le tétrabutyl-étain, le tétraméthyl-étain, le tétrapropyl-germanium, le tétraéthyl-plomb, le diphenyl-étain, le diphenyl-germanium, le tétraphényl-plomb, l'acétylacétonate de gallium, l'acétylacétonat d'indium, le triphenylindium, l'acétylacétonate de thallium, le triphényl-thallium.

Le solvant d'imprégnation est choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques 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 le n-heptane, le méthylcyclohexane, le toluène et le chloroforme. On peut utiliser des mélanges des solvants définis ci-dessus

Cette méthode d'introduction du métal M a déjà été décrite dans le brevet US-A-4548918. Mais la combinaison de la méthode d'introduction du métal de la famille du platine et de la méthode d'introduction du métal M engendre une synergie particulière, qui, on le verra dans les exemples notamment à propos de l'étain, s'exprime de façon particulièrement éloquente pour des concentrations d'étain très faibles ; de telles concentrations d'étain introduites sous forme conventionnelles (acétate d'étain) ne confèreraient aucune amélioration à un catalyseur conventionnel au platine.

Les catalyseurs préparés selon l'invention renfermant en poids par rapport au support (a) environ 0,01 à 2 % et plus particulièrement environ 0,1 à 0,5 % d'au moins un métal noble de la famille du platine, le platine étant toujours présent, (b) environ 0,005 à 0,18 %, et de préférence 0,01 à 0,1 d'étain ou 0,005 à 0,3 %, de préférence environ 0,01 à 0,2 % et plus particulièrement 0,02 à 0,09 % d'au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le germanium, le plomb, l'indium, le gallium et le thallium et (c) environ 0,1 à 15 % en poids, de préférence environ 0,7 à 3 % et plus particulièrement 0,9 à 2,8 % d'au moins un halogène par exemple le chlore ou le fluor (les pourcentages indiqués de métaux sont calculés en élément métal). La teneur globale en métaux M des catalyseurs renfermant de l'étain et au moins un autre métal M étant d'environ 0,01 à 0,48 % et de préférence 0,02 à 0,3 % et plus particulièrement 0,03 à 0,19 %.

Dans le procédé de l'invention, à l'issue de la préparation des catalyseurs, ceux-ci sont généralement calcinés entre 450 et 1000°C mais le catalyseur, à l'issue de la calcination peut subir avantageusement un traitement d'activation sous hydrogène à haute température, par exemple 300-500°C, afin d'obtenir une phase métallique plus active. La procédure de ce 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 par exemple entre 300 et 500°C et de préférence entre 350 et 450°C, suivie d'un maintien pendant 1 à 6 heures à cette température.

L'une des caractéristiques importantes des catalyseurs

préparés selon la méthode de la présente invention est que les répartitions du platine et du métal additionnel M, sont homogènes dans tout le volume du grain de catalyseur.

5 En revanche dans les catalyseurs préparés selon les méthodes décrites dans l'art antérieur, en particulier ceux préparés par imprégnation à l'aide d'une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique, de l'acide chloroplatinique et un sel d'étain par exemple l'acétate d'étain, la répartition des métaux et notamment celle du métal additionnel est en général hétérogène, avec une forte  
10 surconcentration sur la couche externe du grain (billes ou extrudés).

La répartition des éléments dans les grains de catalyseur peut être contrôlée par exemple par la technique de la microsonde électronique bien connue de l'Homme du métier.

15 La figure 1 montre la répartition de l'étain et du platine dans les grains du catalyseur G préparé selon l'invention. La figure 2 montre la répartition de l'étain et du platine dans les grains du catalyseur A préparé selon une technique de l'art antérieur.

20 Sur l'axe des X, A et B représentent la surface externe du grain et C le centre du grain (1 cm représente 0,13 mm). Sur l'axe des Y, sont portées les fluctuations de l'intensité du rayonnement X émis, spécifique d'un élément, qui est proportionnelle à la concentration en l'élément considéré.

25 La technique de préparation, faisant l'objet de la présente invention conduit à un catalyseur dans lequel le métal noble du groupe du platine et le métal additionnel sont répartis de façon homogène dans tout le volume du grain de catalyseur, et sont dans un état métallique après le traitement de réduction sous balayage d'hydrogène entre 300 et 500°C et maintien pendant 1 à 6 heures sous hydrogène à la température finale choisie.

Une méthode préférée de préparation des catalyseurs, selon la présente invention consiste à effectuer dans l'ordre les étapes suivantes :

- 5 a) On imprègne un support à base d'alumine, avec une solution ammoniacale de chlorure de platine tétrammine,
- b) On sèche le produit obtenu à l'étape (a),
- c) On calcine le produit sec obtenu à l'étape (b) en présence de tétrachlorure de carbone,
- 10 d) On réduit le produit obtenu à l'étape (c) sous un courant d'hydrogène.
- e) On met en contact ladite masse avec un solvant hydrocarboné et avec ledit composé organique, <sup>dudit métal M</sup> par exemple en immergeant la masse dans un solvant hydrocarboné renfermant déjà le composé organique ou en immergeant la masse dans un solvant hydrocarboné et en injectant <sup>dudit métal M</sup> ensuite dans le mélange obtenu une solution du composé organique, dans un solvant hydrocarboné et par exemple celui dans lequel ladite masse a été immergée.
- 15

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1.

20 On se propose de traiter une charge qui est une coupe C<sub>6</sub> renfermant en poids :

- 59 % de normal hexane
- 37 % d'hydrocarbures isoparaffiniques à 6 atomes de carbone (méthyl-2 pentane et méthyl-3 pentane en quantité sensiblement égales).
- 25 3 % de méthylcyclopentane
- 1 % de cyclohexane.

---

100 %

On prépare les catalyseurs A renfermant tous en poids 1,15 % de chlore, 0,34 % de platine et une teneur variable en métal additionnel M, le support étant une alumine de surface spécifique de  $240 \text{ m}^2/\text{g}$  et volume poreux de  $0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$  (les catalyseurs terminés, à l'issue de l'incorporation du platine et de l'étain ont une surface spécifique de  $230 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume poreux de  $0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

Préparation du catalyseur A (comparatif) renfermant 0,2 % poids d'étain :

Le catalyseur A est préparé en ajoutant à 100 grammes d'alumine  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse contenant :

1,90 g de HCl concentré ( $d = 1,19$ )

17 g d'une solution aqueuse d'acide chloroplatinique à 2 % en poids de platine

1 g de solution d'acétate d'étain à 20 % en poids d'étain.

On laisse 6 heures en contact, on essore, on sèche 1 heure à  $100-120^\circ\text{C}$  puis on calcine, deux heures à  $530^\circ\text{C}$  (sous un courant d'air séché par passage sur de l'alumine activée). Puis on réduit sous courant d'hydrogène sec pendant 2 heures à  $450^\circ\text{C}$ .

Le catalyseur A préparé selon une méthode conventionnelle, non conforme à l'invention, renferme 0,2 % en poids d'étain.

Préparation du catalyseur B (comparatif) renfermant 0,2 % poids de germanium.

On opère de la même façon que pour le catalyseur A si ce n'est que l'on remplace l'acétate d'étain par le chlorure de germanium.

Préparation du catalyseur C (comparatif) renfermant 0,2 % poids de plomb.

On opère de la même façon que pour le catalyseur A si ce

n'est que l'on remplace l'acétate d'étain par le nitrate de plomb.

Préparation du catalyseur D (comparatif) renfermant 0,2 % poids d'indium.

5 On opère de la même façon que pour le catalyseur A si ce n'est que l'on remplace l'acétate d'étain par le nitrate d'indium.

Préparation du catalyseur E (comparatif) renfermant 0,1 % poids d'étain.

10 On opère de la même façon que pour le catalyseur A si ce n'est que l'on introduit dans la solution d'imprégnation 0,5 gramme d'une solution d'acétate d'étain à 20 % en poids d'étain.

Préparation du catalyseur F (comparatif) renfermant 0,1 % poids d'étain.

15 Le catalyseur F est préparé en ajoutant à 100 grammes d'alumine, 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse contenant : 1,90 g de HCl concentré (d = 1,19) et 17 g d'une solution aqueuse d'acide chloro-platinique à 2 % en poids de platine. On laisse six heures en contact, on essore et on sèche 1 heure à 100-120°C puis on calcine deux heures à 530°C sous air sec. Le produit obtenu est réduit sous courant d'hydrogène sec pendant deux heures à 450°C.

20 Ensuite, on immerge une masse de 50 g du catalyseur ainsi préparé dans 150 cm<sup>3</sup> de n-heptane (volume de n C<sub>7</sub>/poids de catalyseur = 3). Puis on injecte 0,5 gramme d'une solution de tétra n-butyl étain ((n-Bu)<sub>4</sub> Sn) dans le n-heptane (à 10 % en étain) dans la solution de n-heptane, contenant le catalyseur au platine ; le contact entre le  
25 catalyseur au platine et la solution de tétrabutyl étain dans le n-heptane est maintenu six heures à la température de reflux de l'heptane. La solution d'imprégnation est évacuée et l'on procède à trois lavages par du n-heptane pur au reflux. Le catalyseur est alors séché à 120°C, après élimination du solvant, puis est chargé dans le  
30 réacteur de test catalytique. Ce catalyseur F (calciné et réduit comme

pour le catalyseur A) renferme 0,1 % en poids d'étain.

Préparation du catalyseur G (comparatif) renfermant 0,2 % poids d'étain.

Le catalyseur G est préparé en ajoutant à 100 grammes d'alumine, 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse ammoniacale à pH = 10,5 contenant  
5 0,34 gramme de platine sous forme de chlorure de platine tétrammine.

On laisse 6 heures en contact, on essore et on sèche 1 heure à 120°C sous air, puis on calcine 2 heures sous air sec à 500°C en présence de tétrachlorure de carbone en quantité suffisante pour fixer 1,15 % en poids de chlore sur l'alumine. Ensuite on réduit sous hydrogène sec 2 heures à 450°C. On immerge ensuite une masse de 50 g du  
10 catalyseur ainsi obtenu dans 150 cm<sup>3</sup> de n-heptane (volume de n-C<sub>7</sub>/ poids de produit = 3). Puis on injecte 1 gramme d'une solution de tétra n-butyl étain ((n-Bu)<sub>4</sub>Sn) dans le n-heptane (à 10 % en étain) dans la solution de n-heptane, contenant le catalyseur au platine ; le  
15 contact entre le catalyseur au platine et la solution de tétra n-butyl étain dans le n-heptane est maintenu 6 heures à la température de reflux du n-heptane. La solution d'imprégnation est évacuée et l'on procède à trois lavages par du n-heptane pur au reflux. Le catalyseur est alors séché à 120°C, après élimination du solvant, puis est chargé  
20 dans le réacteur de test catalytique. Ce catalyseur G (calciné et réduit comme pour le catalyseur A) renferme 0,2 % en poids d'étain.

Préparation des catalyseurs H, I et J

Le catalyseur H renferme, en poids, 0,1 % d'étain.  
Le catalyseur I renferme, en poids, 0,02 % d'étain.  
25 Le catalyseur J renferme, en poids, 0,04 % d'étain.

Ces trois catalyseurs sont préparés comme le catalyseur G avec calcination et réduction du catalyseur au platine, avec respectivement les masses suivantes de solution de tétra n-butyl étain :

0,5 g pour le catalyseur H,  
 0,1 g pour le catalyseur I,  
 0,2 g pour le catalyseur J.

Préparation des catalyseurs K, L, M.

5 Les trois catalyseurs sont préparés comme le catalyseur G mais contiennent respectivement :

- 0,1 % de germanium pour le catalyseur K,
- 0,1 % de plomb pour le catalyseur L,
- 0,1 % d'indium pour le catalyseur M.

10 Les précurseurs sont :

- le tétra n-butyl germane pour le catalyseur K,
- le tétraéthyl plomb pour le catalyseur L,
- l'acétylacétonate d'indium pour le catalyseur M.

EXEMPLE 2.

15 Les catalyseurs A à M sont soumis à un test de reformage catalytique dans lequel on veut transformer la coupe contenant des hydrocarbures paraffiniques, isoparaffiniques et naphténiques à 6 atomes de carbone, dont la composition est donnée dans l'exemple 1, en recherchant le rendement maximal en benzène. Ce test est effectué dans les conditions suivantes :

20 Température = (°C) : 470 et 510  
 Pression MPa : 1,2  
 Rapport molaire hydrogène/hydrocarbures ( $H_2/HC$ ) (mole/mole) : 3  
 Poids de charge/poids de catalyseur/heure (pph) (g/g/h) : 4.

25 Les résultats sont donnés dans le tableau suivant, où sont rassemblées les évolutions de la conversion totale, du rendement en benzène et du rendement en hydrogène en fonction de la nature du catalyseur et de la température.

A la lecture des résultats présentés dans le tableau, il apparaît que les catalyseurs préparés selon l'invention sont à la fois plus actifs (conversion totale supérieure) et plus sélectifs (rendements en benzène et hydrogène supérieurs) que les catalyseurs de comparaison.

En comparant les catalyseurs A et E renfermant tous les deux d'une part du platine introduit sous la forme d'acide chloro-platinique (méthode conventionnelle) et d'autre part de l'étain introduit sous la forme d'acétate d'étain (méthode également conventionnelle), on constate que quelle que soit la température utilisée (470°C ou 510°C), le catalyseur renfermant 0,1 % d'étain (catalyseur E) donne une meilleure conversion totale que le catalyseur à 0,2 % d'étain (catalyseur A). Par contre le catalyseur A (0,2 % d'étain), quelle que soit la température (470°C ou 510°C) donne un meilleur rendement en benzène et un meilleur rendement en hydrogène que le catalyseur E à 0,1 % d'étain.

En utilisant maintenant le catalyseur F renfermant 0,1 % d'étain introduit conformément à l'invention mais où le platine est introduit sous forme d'acide chloro-platinique (méthode non conforme à l'invention), on peut observer une meilleure conversion à 470°C, par rapport aux catalyseurs A et E mais une moins bonne conversion par rapport à ces deux catalyseurs A et E, à 510°C. On observe en outre, avec ce catalyseur F, un rendement en benzène et un rendement en hydrogène intermédiaires entre les résultats obtenus avec les catalyseurs A et E. Si on avait utilisé un catalyseur F' différent de F uniquement par la teneur en étain (0,2 % au lieu de 0,1 %) on aurait très sensiblement obtenu les mêmes résultats qu'avec le catalyseur F.

En utilisant maintenant le catalyseur G contenant du platine introduit conformément à l'invention et de l'étain introduit conformément à l'invention, on observe aussi bien à 470°C qu'à 510°C une conversion totale et un rendement en benzène moins bon qu'avec les catalyseurs A, E et F. Seul le rendement en hydrogène est amélioré

(à 470°C). Si alors on modifie le catalyseur G de façon à ce qu'il ne renferme que 0,1 % d'étain (on obtient alors le catalyseur H), on observe alors avec ce catalyseur (catalyseur H) aussi bien à 470°C qu'à 510°C, une conversion totale, un rendement en benzène et un rendement en hydrogène, très nettement supérieurs à ceux que l'on observe avec les catalyseurs A, E, F et G.

Si ensuite on utilise le catalyseur J, préparé conformément à l'invention, mais renfermant encore moins d'étain (0,04 %), on observe à 470°C, et à 510°C, une conversion totale, un rendement en benzène et un rendement en hydrogène encore meilleurs qu'avec le catalyseur H (sauf à 510°C pour le rendement en hydrogène). Enfin si on utilise le catalyseur I, préparé conformément à l'invention, mais renfermant moins d'étain que le catalyseur J (0,02 % dans ce catalyseur I), on observe des résultats meilleurs encore qu'avec le catalyseur J.

Si maintenant on utilisait un catalyseur I' semblable à I mais ne renfermant que 0,01 % d'étain, on observerait (résultats non portés sur le tableau) des conversions totales, rendements en benzène et en hydrogène du même ordre de grandeur que pour le catalyseur J à 0,04 % d'étain. On a ainsi pu déterminer que c'est à partir d'une teneur en étain de l'ordre de 0,005 (étain introduit conformément à l'invention) que l'apport d'étain conformément à l'invention donnait des résultats supérieurs à ceux obtenus avec des catalyseurs à 0,1 % d'étain introduit sous la forme d'acétate d'étain.

TABLEAU

CATALYSEURS	COMPOSES UTILISES POUR LA PREPARATION DU CATALYSEUR			*% poids	T°C	Conversion totale % mole	Rendement en benzène % poids	Rendement en hydrogène % poids
	Composé* halogène	Composé de platine *	Composé de métal M					
A	HCl	acide chloroplatinique	acétate d'étain	Sn 0,2	470 510	46,0 91,0	14,0 23,1	0,25 0,15
B	HCl	acide chloroplatinique	Ge Cl <sub>4</sub>	Ge 0,2	470 510	45,1 90,0	13,8 22,5	0,22 0,12
C	HCl	acide chloroplatinique	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb 0,2	470 510	45,3 89,5	13,6 22,7	0,21 0,11
D	HCl	acide chloroplatinique	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	In 0,2	470 510	45,6 90,5	14,1 22,8	0,25 0,14
E	HCl	acide chloroplatinique	acétate d'étain	Sn 0,1	470 510	46,6 92,0	13,5 22,3	0,20 0,10
F	HCl	acide chloroplatinique	tétra n-butyl étain	Sn 0,1	470 510	51,7 90,4	13,6 22,9	0,22 0,12
G	CCl <sub>4</sub>	chlorure de platine tétrammine	tétra n-butyl étain	Sn 0,2	470 510	45,0 90,1	13,5 22,2	0,27 0,15
H	CCl <sub>4</sub>	chlorure de platine tétrammine	tétra n-butyl étain	Sn 0,1	470 510	53,2 92,5	16,5 28,1	0,39 0,41
I	CCl <sub>4</sub>	chlorure de platine tétrammine	tétra n-butyl étain	Sn 0,02	470 510	64,0 95,3	18,4 29,0	0,41 0,42
J	CCl <sub>4</sub>	chlorure de platine tétrammine	tétra n-butyl étain	Sn 0,04	470 510	58,0 94,3	17,0 28,5	0,40 0,40

TABLEAU (SUITE)

CATALYSEURS	COMPOSES UTILISES POUR LA PREPARATION DU CATALYSEUR			M% poids **	T°C	Conversion totale % mole	Rendement en benzène % poids	Rendement en hydrogène % poids
	Composé * halogéné	Composé de platine *	Composé de métal M					
K	CCl <sub>4</sub>	Chlorure de platine tétrammine	Tétra n-butylgermane	Ge 0,1	470 510	52,7 92,1	16,3 27,9	0,38 0,40
L	CCl <sub>4</sub>	Chlorure de platine tétrammine	tétra éthyl plomb	Pb 0,1	470 510	52,9 92,2	16,0 27,7	0,37 0,38
M	CCl <sub>4</sub>	Chlorure de platine tétrammine	acétylacétate d'indium	In 0,1	470 510	53,0 92,4	16,1 27,8	0,38 0,39

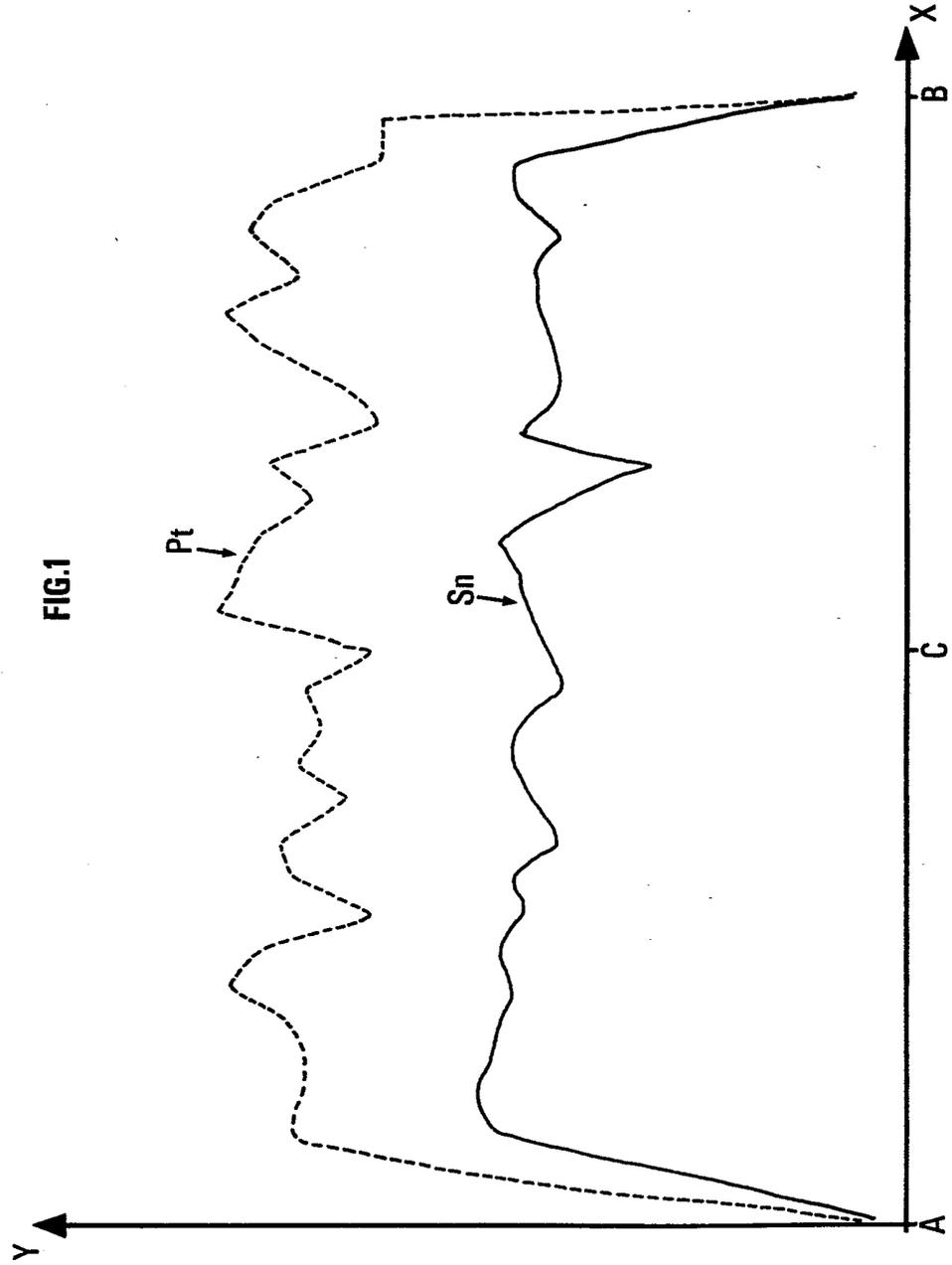
\* Le support est de l'alumine, tous les catalyseurs contiennent 1,15 % poids de chlore et 0,34 % poids de platine.

\*\* La teneur en métal M est exprimée en % poids de métal.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un catalyseur de conversion d'hydrocarbures renfermant (a) un support, (b) au moins un métal noble de la famille du platine, l'un au moins de ces métaux nobles étant le platine, (c) au moins un métal additionnel M choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, le plomb, le gallium, l'indium et le thallium et (d) au moins un halogène, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 5
- a) introduction sur le support d'au moins un métal noble de la famille du platine sous la forme d'au moins un composé organométallique halogéné dudit métal,
- 10
- b) calcination du produit obtenu à l'étape (a) en présence d'au moins un composé organique halogéné de manière à fixer au moins un halogène sur ce produit,
- c) introduction sur le produit halogéné obtenu à l'étape (b) d'au moins un métal additionnel M sous la forme d'au moins un composé organométallique dudit métal M, le catalyseur ainsi préparé renfermant en poids par rapport au support 0,01 à 2 % d'au moins ledit métal de la famille du platine, 0,005 à 0,18 % du métal M lorsque celui-ci est l'étain ou 0,005 à 0,3 % du métal M lorsque celui-ci est le germanium, le plomb, l'indium, le gallium ou le thallium, et environ 0,1 à 15 % d'au moins un halogène.
- 15
- 20
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel au cours de l'étape (a) on introduit le métal noble de la famille du platine, à l'aide d'au moins un composé organométallique halogéné choisi dans le groupe constitué par les complexes ammoniés halogénés, les sels halogénés des complexes ammoniés, les sels halogénés des complexes ammoniés halogénés et les complexes halogénés polycétoniques.
- 25
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le composé organométallique du métal M est un hydrocarbylemétal.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel au cours de l'étape (c) on immerge le produit issu de l'étape (b) dans un solvant hydrocarboné, puis on injecte dans ledit solvant au moins ledit composé organométallique du métal M en solution dans un solvant hydrocarboné.
- 5
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le solvant hydrocarboné dans lequel le composé organométallique du métal M est dissous, est le même que celui dans lequel est immergé le produit issu de l'étape (b).
- 10
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5 dans lequel le solvant hydrocarboné dans lequel on immerge le produit issu de l'étape (b) et le solvant hydrocarboné dans lequel le composé organométallique du métal M est dissous sont choisis dans le groupe constitué par les hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques contenant
- 15
- de 6 à 12 atomes de carbone par molécule
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel au cours de l'étape (b), le produit après avoir été calciné est ensuite réduit à l'hydrogène avant introduction du métal additionnel M.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 appliqué à la fabrication d'un catalyseur renfermant en poids environ 0,01 à 2 % d'un métal noble de la famille du platine, environ 0,01 à 0,1 % d'un métal additionnel M lorsque celui-ci est l'étain ou 0,01 à 0,2 % du métal M lorsque celui-ci est le germanium, le plomb, l'indium, le gallium ou le thallium et environ 0,1 à 15 % d'au moins un halogène.
- 20
9. Catalyseur obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 8.
10. Utilisation du catalyseur préparé selon l'une des revendications 1 à 8 ou du catalyseur selon la revendication 9 dans les réactions de reforming catalytique ou de production d'hydrocarbures aromatiques.



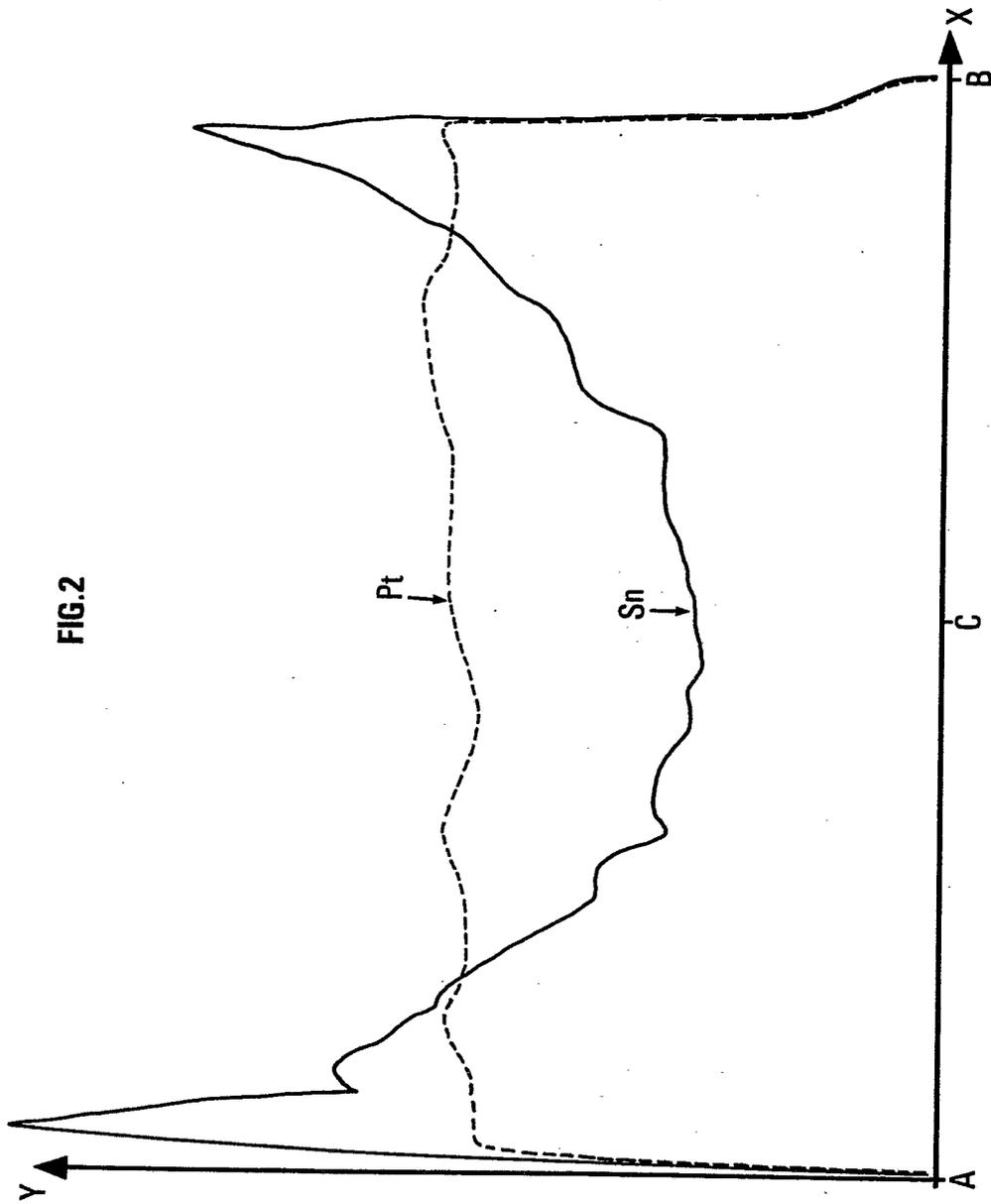


FIG. 2