

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 556 362**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **83 19716**

⑤1 Int Cl* : C 10 G 35/06; B 01 J 37/02; C 07 C 15/02.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 9 décembre 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 24 du 14 juin 1985.

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

⑦1 Demandeur(s) : *SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES PRODUITS
POUR CATALYSE PRO-CATALYSE. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Gilbert Blanchard et Jean-Pierre Franck.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Procédé de reformage catalytique ou de production d'hydrocarbures aromatiques.

⑤7 L'invention concerne un procédé de reformage catalytique en présence d'un catalyseur renfermant un support constitué en majeure partie d'alumine et une phase active, le support d'alumine mis en œuvre pour la fabrication du catalyseur étant obtenu par mélange d'un liant d'alumine et d'une charge à base d'alumine.

Une partie au moins de la phase active ou de son précurseur est introduite au cours de la fabrication du support de telle façon que cette partie de phase active se trouve dans le liant ou dans la charge avant le ou au cours du mélange de la charge et du liant.

FR 2 556 362 - A1

- 1 -

La présente invention concerne un procédé de reformage catalytique ou de production d'hydrocarbures aromatiques en présence d'un catalyseur à base d'alumine qui renferme une phase active contenant généralement, d'une part au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique et d'autre part au moins un métal additionnel utilisé à titre de promoteur.

Généralement, dans l'art antérieur, le catalyseur est préparé en deux stades :

- 10 a) on prépare ou on achète un support,
- b) on dépose ensuite sur le support une phase activante renfermant généralement (α) au moins un métal appartenant le plus souvent au groupe VIII de la classification périodique des éléments et présent dans la majeure partie des cas dans le catalyseur sous forme métallique
15 ou sous forme, par exemple, d'un oxyde ou d'un sulfure et (β) éventuellement au moins un métal dit additionnel (ou promoteur) appartenant à l'un ou l'autre groupe de la classification périodique des éléments et généralement présent dans le catalyseur sous forme d'un oxyde ou d'un sulfure, par exemple.

20

Selon l'art antérieur, on peut utiliser plusieurs méthodes pour ajouter la phase active du catalyseur dans le support :

d'une façon générale on peut incorporer dans le support chaque métal individuellement ou tous les métaux ensemble, par toute méthode adéquate
25 à savoir par coprécipitation ou cogélation avec le support poreux ou

échange ionique avec le support gélifié ou encore imprégnation avec le support, soit avant soit après le séchage et la calcination de ce support.

- 5 La présente invention met en oeuvre un catalyseur dont le support est préparé à partir d'une composition aqueuse d'alumine, ce support comportant un liant qui constitue essentiellement la partie dispersée et une charge qui constitue essentiellement la partie non dispersée de la composition. De préférence, il convient que le taux de dispersion
10 dans l'eau de la composition, résultant du mélange du liant et de la charge, soit compris entre environ 10 et 60%, et pour certaines applications des catalyseurs, il peut convenir qu'en outre, la granulométrie de la partie non dispersée de la composition soit telle que le diamètre moyen des particules d'alumine qui la constituent est compris entre 1 et
15 15 microns, au moins 70% de ces particules ayant un diamètre compris entre la moitié du diamètre moyen et le double du diamètre moyen.

Le taux de dispersion est représenté par la proportion d'alumine qui reste en suspension colloïdale totale après que la composition ait été
20 soumise à une centrifugation. On peut mesurer ce taux de dispersion de la façon suivante : la composition aqueuse d'alumine est diluée de façon à obtenir une concentration en alumine totale égale à 100g/l ; 100cm³ de cette solution sont soumises à une agitation violente pendant 10 minutes ; la solution est ensuite centrifugée pendant 10 minutes à
25 la vitesse de 3000 tours par minute ; on sépare la partie décantée de la partie non décantée constituée par une suspension colloïdale d'alumine ; on calcine et on pèse la partie décantée, le taux de dispersion est exprimé comme étant le rapport entre la quantité totale initiale d'alumine de la composition moins la quantité d'alumine décantée sur la
30 quantité totale initiale d'alumine de la composition.

Dans le cadre de la présente invention, le taux de dispersion dans l'eau de la composition aqueuse d'alumine, est de préférence compris entre 10 et 100% et plus particulièrement entre 15 et 40%, la granulométrie de la partie non dispersée de la composition est telle que, de
35 préférence, le diamètre moyen des particules d'alumine qui la constituent est compris entre 1 et 15 microns.

La partie non dispersée de la composition est essentiellement constituée par la charge ; une partie mineure de celle-ci peut provenir du liant.

- 5 La proportion en poids du liant dans la composition est de préférence comprise entre 10 et 60% et plus particulièrement entre 15 et 40%. Il en résulte que la proportion en poids de la charge dans la composition est alors comprise entre 40 et 90% et plus particulièrement entre 60 et 85%.
- 10 Dans le cadre de la présente invention, le liant d'alumine est constitué essentiellement d'une partie d'alumine dispersée et éventuellement d'une partie mineure d'alumine non dispersée, la partie dispersée représentant de préférence au moins 70 % en poids du liant.
- 15 Dans la suite de cette description, on appellera liant la partie dispersée (même si tout le liant n'est pas dispersé) et charge la partie non dispersée (même si une partie de la charge, inférieure à 10 % en poids de la charge est à l'état dispersé).
- 20 L'invention concerne un procédé de reformage catalytique ou de production d'hydrocarbures aromatiques en présence d'un catalyseur renfermant (a) un support constitué en majeure partie d'alumine et (b) une phase active, le support d'alumine mis en oeuvre pour la fabrication du catalyseur étant obtenu par mélange, mise en forme, séchage et calcination
- 25 d'un liant d'alumine et d'une charge d'alumine, la fabrication du catalyseur étant caractérisé en ce que une partie au moins de la phase active a été introduite au cours de la fabrication du support de telle façon que cette phase active se trouve en majeure partie dans le liant ou en majeure partie dans la charge ou à la fois dans la charge et dans
- 30 le liant avant le ou au cours du mélange de la charge et du liant. Une méthode consiste par exemple à introduire une partie au moins de la phase active, en majeure partie dans le liant ou en majeure partie dans la charge avant le mélange de la charge et du liant. Une autre méthode consiste, par exemple, à introduire une partie au moins
- 35 de la phase active en majeure partie dans le liant ou en majeure partie dans la charge, au cours du mélange du liant et de la charge.

Selon une variante du procédé, la charge d'alumine (en vue d'améliorer sa stabilité thermique) peut être au moins partiellement remplacée par un oxyde choisi dans le groupe constitué par les oxydes de magnésium, calcium, strontium, baryum, scandium, yttrium, les lanthanides, gallium, 5 indium, thallium, bore, silicium, titane, zirconium, hafnium, thorium, germanium, étain, plomb, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène, tungstène, rhénium, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc et bismuth.

L'invention concerne les procédés de reformage (ou reforming) cataly- 10 tique ainsi que les procédés catalytiques 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 5 MPa avec une vitesse horaire comprise entre 0,1 et 10 volumes de charge liquide par volume de catalyseur, le rapport molaire hydro- 15 gène/hydrocarbures étant compris entre 1 et 20.

Les catalyseurs utilisés dans ces réactions renferment donc un support, généralement d'alumine, sur lequel a été introduite une phase dite active à base d'au moins un métal de la classification périodique et 20 le plus souvent depuis une vingtaine d'années, au moins deux métaux et davantage.

Ainsi, les catalyseurs spécifiques appropriés aux procédés indiqués ci-dessus, sont les catalyseurs renfermant un support d'alumine et des te- 25 neurs critiques de divers éléments métalliques adéquats (métaux ou composés de métaux). Ainsi, à titre d'exemples, des catalyseurs spécifiques sont ceux qui renferment généralement en poids par rapport au support d'alumine :

- 30 a) 0,05 à 2% d'au moins un métal précieux choisi parmi le platine, le palladium, l'iridium, le ruthénium, le rhodium et l'osmium (et de préférence le platine, l'iridium, le ruthénium et le rhodium), ou 0,1 à 30% d'au moins un métal choisi parmi le fer, le cobalt et le nickel
- b) éventuellement 0,01 à 25% d'au moins un deuxième métal choisi par exemple parmi le titane, le rhénium, l'étain, le germanium, l'indium,

le thallium, le manganèse, ou encore, le cuivre, l'argent, l'or, le niobium, le lanthane, le cérium, le samarium, et autres métaux de la famille des terre-rares, le zirconium, le thorium, l'hafnium, le plomb, le gallium, le vanadium et l'uranium, le chrome, le molybdène, le tungstène, le zinc, le cadmium, le bismuth, l'antimoine, etc... et
 5 c) éventuellement encore pour certaines réactions, 0,1 à 10% d'un halogène, par exemple le chlore ou le fluor.

De tels catalyseurs, largement utilisés dans l'art antérieur, se sont
 10 peu à peu perfectionnés les uns par rapport aux autres par l'utilisation de tel ou tel métal promoteur utilisé avec telle ou telle concentration critique, et ont permis d'obtenir des résultats souvent remarquables dans les réactions précédemment énumérées pour ce qui concerne en particulier les rendements et la sélectivité de la réaction ainsi
 15 que la stabilité, donc la durée de vie, du catalyseur.

On a maintenant constaté que pour un même catalyseur (c'est-à-dire, un catalyseur renfermant un support d'alumine et des teneurs identiques en métaux actifs), on peut augmenter d'une part le rendement et la sélectivité de la réaction pour laquelle il est conçu et d'autre part la
 20 stabilité et durée de vie de ce catalyseur. Ces améliorations sont dues à une méthode particulière de préparation des catalyseurs. Ainsi, dans les réactions de reforming par exemple, l'amélioration des rendements ne serait-ce que de 0,1% en poids, se traduit par un gain important en
 25 essence que l'on peut préciser comme suit :

Une unité industrielle de dimensions moyennes fonctionnant avec une VVH de 1,65 (volume de naphta/volume de catalyseur/heure) nécessite environ 50 tonnes de catalyseur. Cela signifie que l'on utilise dans
 l'unité :

30 $40 \times 1,65 = 66$ tonnes de charge par heure,
 soit $66 \times 24 = 1584$ tonnes de charge par jour,
 soit $1584 \times 365 = 578.160$ tonnes de charge par an.

Un rendement pondéral de 75% se traduit par l'obtention annuelle de

$$578.160 \times \frac{75}{100} = 433.620 \text{ tonnes d'essence.}$$

Une augmentation de seulement 0,1% en rendement donnerait, par an :

$$578.160 \times \frac{75,1}{100} = 434.198,16 \text{ tonnes d'essence.}$$

Cette augmentation pourtant relativement modeste de rendement se traduit donc en un an par un gain de

$$434.198,16 - 433.620 = 578,16 \text{ tonnes d'essence,}$$

(soit 770,88 t de charge correspondant à environ plus de 3000 t de pétrole brut),

ce qui est loin d'être négligeable : d'où l'intérêt présenté par toute nouvelle méthode de fabrication de catalyseur.

La méthode particulière de préparation de catalyseurs permet également d'utiliser les catalyseurs dans des conditions opératoires sévères. Ainsi, plus particulièrement, l'utilisation des catalyseurs préparés conformément à la présente invention s'applique plus particulièrement, aux réactions de reformage en vue d'obtenir une essence d'indice d'octane clair élevé supérieur ou égal à 100 par exemple, ou d'obtenir des hydrocarbures aromatiques. Les conditions sévères des réactions d'hydroreforming ou d'hydroreforme catalytique sont plus particulièrement les suivantes : la température moyenne est comprise entre, environ 480 et 580°C, la pression est comprise entre, environ 0,5 et 1,8 MPa, (5 et 18 kg/cm²) 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 4 et 10 moles d'hydrogène par mole de charge. La charge est généralement un naphta distillant entre environ 60°C et environ 200°C, en particulier un naphta de distillation directe.

Comme catalyseurs préférés pour la présente invention, on citera plus particulièrement les catalyseurs renfermant :

- du platine,
- du platine et de l'iridium,
- 5 - du platine et au choix au moins l'un des métaux choisis dans le groupe constitué par le titane, le rhénium, l'étain, le germanium, l'indium, le thallium, le manganèse, le nickel, le fer, le cobalt, le zinc, le cuivre, l'or, l'argent, le niobium, le lanthane, le cérium, le samarium, le zirconium, le thorium, l'hafnium, le plomb, le gallium, le
- 10 vanadium, le technetium, l'uranium et le sélénium,
 - du platine, de l'iridium et de l'étain,
 - du platine, de l'iridium et du sélénium,
 - du platine, de l'iridium et du germanium,
 - du platine, de l'iridium et du thallium,
 - du platine, de l'iridium et de l'indium,
 - 15 - du platine, de l'iridium et du titane,
 - du platine, de l'iridium et du rhénium,
 - du platine, de l'iridium et du manganèse,
 - du platine, de l'iridium et du cuivre ou de l'or ou de l'argent,
 - du platine, du rhénium et au moins l'un des divers métaux énumé-
 - 20 rés ci-dessus,
 - du platine, du germanium et au moins l'un des divers métaux énumérés précédemment,
 - du platine, de l'étain et au moins l'un des divers métaux énumérés précédemment,
 - 25 - du platine, de l'indium ou du thallium et au moins l'un des divers métaux énumérés précédemment.

Dans l'invention, le liant d'alumine se présente sous forme de poudre.

- 30 Le liant d'alumine mis en oeuvre doit être gélifiable ou coagulable par effet thermique ou chimique.

La gélification ou coagulation par effet thermique est bien connue de l'homme de l'art et peut être obtenue par évaporation de l'eau de la suspension ou de la dispersion aqueuse d'alumine formant le liant. La gélification ou coagulation par effet chimique est également bien connue de l'homme de l'art et peut être obtenue par augmentation du pH de la suspension ou de la dispersion aqueuse d'alumine formant le liant à une valeur supérieure à 9 qui correspond au point isoélectrique de l'alumine.

Les liants d'alumine que l'on peut mettre en oeuvre selon l'invention sont notamment les suspensions ou dispersions aqueuses de boehmites fines ou ultra-fines qui sont composées de particules ayant des dimensions dans le domaine colloïdal c'est-à-dire, inférieures à 2000 Å environ ($2000 \times 10^{-10} \text{ m}$)

Les dispersions ou suspensions aqueuses de boehmites fines ou ultra-fines peuvent être obtenues ainsi qu'il est bien connu de l'homme de l'art par peptisation dans l'eau ou l'eau acidulée de ces produits. Les boehmites fines ou ultra-fines mises en oeuvre selon la présente invention peuvent notamment avoir été obtenues selon le procédé décrit dans les brevets français n° 1 262 182 et 1 381 282 ou dans la demande de brevet européen n° 15 196 .

Le brevet français n° 1 262 182 décrit notamment un procédé de fabrication de boehmite fine ou ultra-fine par chauffage d'une dispersion aqueuse d'alumine en présence d'un radical d'acide monovalent, la dispersion aqueuse d'alumine ayant été obtenue à partir de chlorure basique d'aluminium, de nitrate ^{basique} d'aluminium, d'hydroxyde d'aluminium, de gel d'alumine ou de solutions colloïdales. Ce produit commercialisé par la société Du Pont de Nemours sous la marque Baymal, représente une boehmite fine ou ultra-fine fibrillaire dont la surface spécifique est généralement comprise entre 250 et 350 m²/g.

Le brevet français n° 1 381 282, décrit notamment un procédé de fabrication de boehmite fine ou ultra-fine consistant à faire évoluer à une température comprise entre 60 et 150°C une suspension ou un gâteau de gel d'alumine hydratée amorphe contenant jusqu'à 35% en poids d'alumine comptée en Al_2O_3 , et par rapport à cette alumine comptée en molécules d' Al_2O_3 , une quantité d'ions acides monovalents variant de 0,05 à 0,5, pendant un temps de 15 heures à 10 jours ; le gâteau ayant été obtenu par essorage, lavage et filtration de gel d'alumine précipité en contenu à un pH compris entre 8 et 9 à partir d'une solution d'aluminate de soude et d'acide nitrique. La surface spécifique de ces produits varie généralement entre 200 et 600 m^2/g .

La demande de brevet européen n° 15 196 décrit notamment un procédé de fabrication de boehmite au moins partiellement sous forme de boehmite ultra-fine par traitement dans un milieu aqueux ayant un pH inférieur à 9 d'une poudre d'alumine active obtenue par déshydratation rapide d'hydrargillite dans un courant de gaz chauds.

On peut également mettre en oeuvre comme liant d'alumine les suspensions ou dispersions aqueuses obtenues à partir de pseudo-boehmite, de gels d'alumine amorphe, de gels d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydrargillite ultrafine.

La pseudo-boehmite peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet américain n° 3 360 670 par réaction d'une solution d'un aluminat~~e~~ alcalin avec une solution d'un acide minéral. Elle peut également avoir été préparée tel que décrit dans le brevet français n° 1 357 830 par précipitation à pH 9, à une température faiblement supérieure à l'ambiante à partir de réactifs de concentrations telles que l'on obtient environ 50 g/l d'alumine dans la dispersion.

Les gels d'alumine amorphe peuvent notamment avoir été préparés selon les procédés décrits dans l'article "Alcoa Paper n° 19 (1972) - page

9 à 12" et notamment par réaction d'aluminate et d'acide, ou d'un sel d'aluminium et d'une base ou d'un aluminate et d'un sel d'aluminium ou par hydrolyse de sels basiques d'aluminium, ou d'alcoolate d'aluminium obtenu par réaction entre de l'aluminium et un alcool.

5

Les gels d'hydroxyde d'aluminium peuvent notamment être ceux qui sont préparés selon les brevets américains n° 3 268 295 et 3 245 919.

10 L'hydrargillite ultra-fine peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet français n° 1 373 808, par évolution à une température comprise entre la température ambiante et 60°C de gels d'alumine sous forme de gâteau et contenant par rapport à l'alumine comptée en molécules d' Al_2O_3 , 0,10 ions acides monovalents.

15 Selon une variante du procédé de l'invention, le liant d'alumine peut être au moins partiellement remplacé par une suspension ou une dispersion de silice présentant les mêmes caractéristiques que le liant d'alumine.

20 Dans l'invention, la charge d'alumine est constituée essentiellement d'une partie d'alumine non dispersable et éventuellement d'une partie mineure d'alumine dispersable qui est dispersée dans la composition, la partie non dispersable représentant au moins 90% en poids de la charge. Il peut être préférable que la granulométrie de la
25 partie non dispersée de la composition, qui est donc essentiellement constituée par la charge, soit telle que le diamètre moyen des particules d'alumine qui la constituent, est compris entre 1 et 15 microns.

30 La charge d'alumine mise en oeuvre peut être tout composé d'alumine présentant les caractéristiques qui ont été exposées ci-dessus. On peut en particulier, utiliser des composés hydratés d'alumine tels que :

l'hydrargillite, la bayerite, la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. On peut également mettre en oeuvre les formes déshydratées ou partiellement déshydratées de ces composés qui sont constitués d'alumines de transition et qui com-
5 portent au moins une des phases prises dans le groupe constitué par rho, chi, eta, gamma, kappa, theta, delta, alpha.

En particulier, on pourra notamment utiliser des charges d'alumine obtenues selon l'un des procédés suivants, après éventuellement broyage
10 et tamisage des particules :

-On précipite une solution aqueuse d'un sel d'aluminium par une solution d'un aluminate alcalin, on atomise le précipité obtenu puis on le remet en suspension dans une solution aqueuse ayant un pH compris entre 4,5
15 et 7, on atomise et on sèche la bouillie d'alumine obtenue, puis on lave, sèche et calcine le produit. (Procédé décrit dans le brevet US 3 520 654).

-Par précipitation d'un gel d'alumine à un pH compris entre 7,5 et 11,
20 lavage, essorage, remise en suspension, déshydratation rapide du produit dans un courant de gaz chauds à une température d'entrée comprise entre environ 350 et 1000°C puis calcination. (Procédé décrit dans le brevet FR 2 221 405).

25 - Par précipitation d'un gel d'alumine à un pH compris entre 7 et 10,5, mûrissement du précipité à un pH compris entre 10 et 11, homogénéisation et atomisation à 250-550°C de la bouillie obtenue puis calcination. (Procédé décrit dans le brevet GB 888 772).

- Par précipitation d'un aluminat alcalin par un acide minéral à une température comprise entre 30 et 75°C, mûrissement dans un second réacteur à 35-70°C à un pH voisin de 7, recyclage de la bouillie obtenue dans le réacteur de mélange, filtration, lavage, séchage du produit par atomisation puis calcination. (Procédé décrit dans le brevet US 3 630 670).

- Par déshydratation rapide d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes d'aluminium, et, plus particulièrement, d'hydrargillite dans un courant de gaz chauds ; cette déshydratation étant opérée dans n'importe quel appareillage approprié à l'aide d'un courant de gaz chauds, la température d'entrée des gaz dans l'appareillage variant généralement de 400 à 1200°C environ, le temps de contact de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde avec les gaz chauds étant généralement compris entre une fraction de seconde et 4-5 secondes ; un tel procédé de préparation de poudre d'alumine active a notamment été décrit dans le brevet français n° 1 108 011.

- Par traitement dans un milieu aqueux ayant un pH inférieur à 9 d'une poudre d'alumine active obtenue par déshydratation rapide d'hydrargillite dans un courant de gaz chauds, séchage par atomisation, puis, calcination. (Procédé décrit dans la demande de brevet européen n° 15 196).

Les charges d'alumine obtenues selon les divers procédés, peuvent se classer en deux groupes. Le premier groupe concerne les charges obtenues après séchage et éventuellement calcination qui présentent un certain taux de dispersion.

Ces produits sont utilisables tels quels en tant que charge après éventuellement broyage et tamisage. Le deuxième groupe concerne les charges obtenues après séchage qui présentent un taux de dispersion inférieur à celui des charges du premier groupe. Ces charges nécessitent pour être mises en oeuvre, une étape de calcination à une température supérieure à 300°C, elles sont alors utilisables selon l'invention, après éventuellement broyage et tamisage.

Dans le procédé de l'invention, le liant et/ou la charge d'alumine peut être au moins partiellement remplacé par un oxyde choisi parmi ce groupe constitué par au moins un oxyde de métaux qu'on a appelés ci-dessus métaux promoteurs ou additionnels.

5

Dans l'art antérieur, on peut opérer le mélange de la charge et du liant sous forme de poudres. Le liant sous forme de poudre étant constitué par les divers produits : boehmite, pseudo-boehmite, bayérite, gels d'alumine amorphe, gels d'hydroxyde d'aluminium, hydrargillite
10 ultra-fine à l'état non peptisé. On met ensuite en contact, le mélange poudreux avec de l'eau ou de l'eau acidulée. Le mélange charge-liant-eau est réalisé de telle façon que le pH de la composition finale est inférieur à 4 dans des proportions telles que le taux de dispersion de la composition finale, est compris entre 10 et 60%.

15

Selon un autre mode d'emploi, on peut mélanger sous agitation la charge sous forme de poudre et le liant sous forme de suspension ou de dispersion d'alumine dans des proportions telles que le taux de dispersion
de la composition soit compris entre 10 et 60% et que le pH de la composition finale soit inférieur à 4.
20

La présente invention concerne donc la mise en oeuvre d'un catalyseur dont la fabrication est caractérisée essentiellement en ce que au moins une partie de la phase active ou de son précurseur est introduite au
25 cours de ou avant la mise en forme du support, c'est-à-dire au cours du ou avant le mélange du liant et de la charge. La phase active comporte généralement au moins un métal du groupe VIII, généralement présent dans le catalyseur sous forme métallique notamment lorsque le catalyseur est un métal noble du groupe du platine, et éventuellement
30 au moins un autre métal utilisé généralement sous forme d'un oxyde ou d'un sulfure comme promoteur de l'activité du premier métal. Une partie au moins de la phase active, comme on l'explique plus précisément ci-dessous pourra être introduite au choix soit dans le liant du support soit dans la charge du support, soit dans la charge
35 et le liant. Si toute la phase active n'est pas introduite au cours

Comme exemples de composés de métaux autres que ceux des métaux nobles du groupe VIII (famille du platine), on peut mentionner, par exemple, les nitrates, les chlorures, les bromures, les fluorures, les sulfates, ou les acétates de ces métaux ou encore tout autre sel ou oxyde de ces métaux solubles dans l'eau ou l'acide chlorhydrique (chloroplatinate par exemple). On peut encore mentionner des complexes organiques contenant ces métaux.

Les métaux nobles du groupe VIII et en particulier le platine peuvent être utilisés sous l'une quelconque de leurs formes connues, par exemple pour le platine, l'acide hexachloroplatinique, le chloroplatinate d'ammonium, le sulfure, le sulfate ou le chlorure de platine. Le ruthénium, à titre d'exemple, peut être utilisé sous une forme connue, quelconque, par exemple sous forme de chlorure, bromure, sulfate, ou sulfure ou encore sous forme, par exemple, d'acétylacétonate, etc...

L'halogène, lorsque le catalyseur en comporte un, peut provenir de l'un des halogénures ci-dessus 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 , $CHCl_3$, ou CH_3Cl .

Une première méthode de préparation consiste par exemple à imprégner le support au moyen d'une solution aqueuse de nitrate ou autre composé d'un métal autre qu'un métal du groupe VIII, sécher vers 90 à 150°C et calciner sous air quelques heures à une température comprise entre 400 et 1200°C ; ensuite suivra une deuxième imprégnation au moyen d'une solution renfermant au moins un métal du groupe VIII (par exemple au moyen d'une solution d'acide hexachloroplatinique si on utilise du platine).

Une autre méthode consiste par exemple à imprégner le support au moyen d'une solution renfermant à la fois

α / le ou les métaux de la famille du groupe VIII (acide hexachloroplatinique par exemple),

β/ le ou les métaux autres que ceux du groupe VIII (par exemple un chlorure, un bromure, un fluorure, un sulfate ou un acétate de métal choisi ou encore tout autre sel du métal choisi soluble dans l'eau ou l'acide chlorydrique ou autre solvant approprié (chloroplatinate, acétylacétonate par exemple) et

5

γ/ éventuellement, du chlore ou du fluor.

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 ; par exemple, on introduit :

10

- d'abord un métal du groupe VIII au moyen d'une solution le contenant, cette étape étant suivie ou non d'un séchage et d'une calcination,

15

- puis le ou les autres métaux du groupe VIII (si le catalyseur en comporte plusieurs) au moyen d'une solution le ou les contenant ;

20

- et enfin, le ou les autres métaux additionnels, cette dernière imprégnation étant suivie de séchage et calcination à une température comprise, par exemple, entre environ 400 et 1200°C.

Il est bien entendu que l'ordre des imprégnations donné ci-dessus n'est pas obligatoire et peut être différent.

(2) - soit par cogélification entre la poudre d'alumine constituant le liant et la phase active introduite sous forme de suspension colloïdale.

- 5 (3) - soit lors de la fabrication du liant par coprécipitation entre un sel d'alumine et un sel de la phase active ; le liant est séché avantageusement à une température inférieure à 300° C.

Technique II :

- 10 Si l'on ajoute la phase active, en majeure partie dans la charge, on procède comme précédemment par imprégnation ou cogélification ou coprécipitation. Toutefois la charge peut en outre subir une calcination entre 300 et 1000° C environ.

15 Technique III :

Si l'on ajoute la phase active pendant le mélange de la charge et du liant, avec introduction préférentielle de la phase active dans le liant ou dans la charge, on peut opérer

- (a) en plusieurs étapes,
20 ou (b) en une seule étape.

(a) en plusieurs étapes :

- Si l'on désire introduire la phase active préférentiellement dans le liant, la méthode consiste à introduire d'abord le
25 liant en solution aqueuse, puis un sel de la phase active puis la charge saturée au préalable par un sel adéquat de façon à ce que le sel de la phase active ne pénètre pas dans la charge (le sel permettant ainsi d'inhiber la charge peut être, par exemple, un sel volatil tel qu'un nitrate, un chlorure, un sulfate, un sel d'am-
30 monium, une amine, une hydroxylamine, un chlorure d'hydroxylamine, un acétate d'ammonium etc...).

- Si l'on désire introduire la phase active préférentiellement dans la charge, la méthode consiste à introduire la charge,
35 puis la ou les sels de la phase active puis le liant inhibé par

un sel comme décrit ci-dessus.

(b) en une seule étape :

5 Pour introduire préférentiellement la phase active dans le liant ou dans la charge, on inhibe soit la charge soit le liant, comme indiqué ci-dessus au moyen d'un sel adéquat, la phase active se fixant ainsi, soit dans le liant si la charge est inhibée, soit dans la charge si le liant est inhibé.

10 Pour introduire préférentiellement la phase active dans le liant, on peut également utiliser un liant de surface spécifique comprise entre environ 150 et 600 m²/g et une charge de surface spécifique quelconque mais telle que le rapport des surfaces spécifiques du liant et de la charge soit supérieur à 1,5 environ. Dans
15 ce cas, le sel de la phase active se fixe de préférence sur le liant.

Inversement pour introduire préférentiellement la phase active dans la charge, on peut également utiliser une charge de surface spécifique comprise entre environ 100 et 600 m²/g, le liant
20 ayant une surface spécifique telle que le rapport des surfaces spécifiques de la charge et du liant soit supérieur à 1,5 environ.

Si la phase active renferme plusieurs métaux, il est possible d'introduire séparément chacun des métaux dans le liant
25 ou dans la charge par l'une ou l'autre de toutes les méthodes décrites précédemment.

Après introduction, en une ou plusieurs étapes, d'une partie au moins de la phase active, le liant et la charge sont mis en forme
30 par tout moyen convenable et par exemple :

- (a) soit par extrusion,
- (b) soit par une méthode dite du drageoir tournant (ou bol tournant, ou granulation tournant, etc...),
- (c) soit par la méthode dite de la goutte d'huile (ou dégouttage dans l'huile).

5
10 D'une façon générale, on a constaté que l'introduction de la phase active, ou d'une partie de celle-ci, dans la charge confèrait au catalyseur fini des propriétés catalytiques améliorées (sélectivité, rendement) et on a constaté que l'introduction de la phase active, ou d'une partie de celle-ci, dans le liant, confèrait au catalyseur fini une solidité mécanique plus élevée qu'à l'habitude (particulièrement recherchée dans le cas des utilisations en lit mobile) donc une durée de vie plus longue.

15
20
25 Donc, selon l'invention, le support du catalyseur, à base d'alumine, sur lequel on se propose d'ajouter une phase active constituée par exemple d'au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments (et par exemple du cobalt, du fer, du nickel ou un métal noble de la famille du platine) est préparé, par exemple et de préférence soit par une méthode d'extrusion, soit par une méthode dite de drageoir ou granulateur tournant (ou méthode équivalente telle que bol tournant, etc...), soit encore par la méthode dite de dégouttage dans l'huile, la méthode de fabrication étant caractérisée en ce que une partie au moins de la phase active est ajoutée, soit dans la charge, soit dans le liant, soit à la fois dans la charge et dans le liant.

30 Généralement, la phase active renferme d'une part au moins un métal du groupe VIII et d'autre part au moins un métal promoteur ; on peut alors envisager trois méthodes préférées pour la mise en forme du liant et/ou de la charge et de ladite partie de phase active au cours de la fabrication du support, selon que ladite partie de la phase active est le métal VIII et/ou le métal promoteur.

Dans la suite de cette description, on utilisera les termes "majeure partie de l'oxyde" du promoteur utilisé (ou des oxydes des promoteurs utilisés, s'il y en a plusieurs) ou "majeure partie du métal du groupe VIII (ou des métaux du groupe VIII s'il y en a plusieurs dans le catalyseur). Par "majeure partie" on entend au moins 55%, en poids, de la totalité de l'oxyde, (ou des oxydes, s'il y en a plusieurs) ou 55%, en poids, de la totalité du métal du groupe VIII, sous forme métallique (ou des métaux du groupe VIII s'il y en a plusieurs) présent dans le catalyseur fini, c'est-à-dire, dans le catalyseur prêt à l'emploi.

10

On rappelle que si tout l'oxyde ou les oxydes métalliques promoteurs et/ou si tout le métal ou les métaux du groupe VIII n'ont pas été introduits par la méthode indiquée, cela signifie d'une part que ce ou ces oxydes promoteurs non introduits par la méthode indiquée, sont introduits dans la charge ou ultérieurement (c'est-à-dire après la fabrication du support) et d'autre part que ce ou ces métaux du groupe VIII, non introduits par la méthode indiquée, sont introduits dans la charge ou ultérieurement (c'est-à-dire après la fabrication du support).

20 On envisagera trois cas lorsque le catalyseur renferme d'une part au moins un métal du groupe VIII et d'autre part au moins un métal promoteur :

1/ La méthode de mélange support-phase active est obtenue par la méthode de la goutte d'huile. Le métal du groupe VIII peut être introduit dans la charge ou dans le liant. Mais, il est possible également de l'ajouter plus tard (c'est-à-dire, après la préparation du support mélangé à une partie de la phase active, conformément à l'invention) par toute méthode adéquate et conventionnelle, par exemple par imprégnation. Le métal dit promoteur ou additionnel, généralement introduit sous la forme de l'un de ses oxydes, est ajouté soit dans le liant soit dans la charge, soit à la fois dans le liant et dans la charge, soit

également, quoiqu'en mineure partie, à l'issue de la préparation du mélange support-phase active, par toute méthode adéquate, par exemple par imprégnation.

5 D'une façon préférée, on distingue six méthodes opératoires n° 1 à 6 :

Méthode 1 : La majeure partie de l'oxyde ou des oxydes métalliques promoteurs est introduite dans le liant et une partie au moins, par exemple la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite dans le liant.

Méthode 2 : La majeure partie de l'oxyde ou des oxydes métalliques promoteurs est introduite dans la charge et une partie au moins, par exemple la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite dans le liant. A remarquer que le ou les oxydes de métaux promoteurs et le ou les métaux du groupe VIII éventuellement non introduits comme indiqué ci-dessus, sont introduits pour ce qui concerne l'oxyde ou les oxydes de métaux promoteurs, dans le liant ou après la fabrication du support et, pour ce qui concerne le ou les métaux du groupe VIII, dans la charge ou après la fabrication du catalyseur.

Ce type de remarque fait pour la méthode 1 et pour la méthode 2 est valable pour les autres méthodes 3 à 6 et ne sera donc pas répété dans la suite de cette description, étant ainsi entendu que dans l'éventualité où une mineure portion de ou des oxydes promoteurs ou du ou des métaux du groupe VIII n'est pas introduite conformément à la méthode indiquée, ce ou ces mineures portions sont alors introduites par toute autre voie.

Méthode 3 : La majeure partie de l'oxyde ou des oxydes métalliques promoteurs est introduite dans le liant et une partie au moins, par exemple la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite dans la charge.

5

Méthode 4 : La majeure partie de l'oxyde ou des oxydes métalliques promoteurs est introduite dans la charge et une partie au moins, par exemple la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite dans la charge.

10

Méthode 5 : La majeure partie du ou des oxydes promoteurs est introduite dans le liant et le ou les métaux du groupe VIII sont introduits ultérieurement après la fabrication du support, par exemple par imprégnation classique.

15

Méthode 6 : La majeure partie du ou des oxydes promoteurs est introduite dans la charge et le ou les métaux du groupe VIII sont introduits ultérieurement après la fabrication du support, par exemple par imprégnation classique.

20

II/ Le mélange support-phase active est obtenu par une méthode de type drageoir tournant.

Dans ce cas, deux méthodes sont essentiellement retenues pour l'introduction de ladite partie au moins de la phase active dans le support, notamment lorsque le catalyseur renferme un métal VIII comme promoteur :

Une première méthode consiste à introduire la majeure partie du ou des oxydes de métaux (dits promoteurs) dans le liant. Une deuxième méthode consiste à introduire une partie au moins et par exemple la majeure partie du ou des oxydes de métaux promoteurs dans la charge. Pour ces deux méthodes, la totalité du ou des métaux du groupe VIII est introduite de préférence ultérieurement, après la préparation du support, par exemple par imprégnation.

30

III/ Le mélange support-phase active est obtenu par une méthode de type extrusion.

Plusieurs méthodes sont possibles qui sont les six mêmes méthodes 1 à 5 6 décrites pour la technique de la goutte d'huile (dégouttage dans l'huile).

Pour les utilisations du catalyseur, préparé comme expliqué ci-dessus, dans les réactions de réformage ou les réactions de production 10 d'hydrocarbures aromatiques, la mise en forme des catalyseurs est effectuée ainsi - soit par la méthode "drageoir tournant"
- soit par la méthode "extrusion"
- soit de préférence par l'une ou l'autre des 6 méthodes de la "goutte d'huile".

15

En ce qui concerne plus particulièrement la méthode de dégouttage dans l'huile, on peut procéder de préférence de la façon suivante :

20 Selon un premier procédé, des gouttes de liant et de charge sont introduites dans un liquide non miscible à l'eau de telle façon que les gouttes forment des particules sensiblement sphériques, ces particules sont coagulées simultanément et/ou postérieurement à la mise en forme sphéroïdale par un agent gélifiant qui enlève les li- 25 gands stabilisants. Simultanément également est ajoutée au moins une partie de la phase active du catalyseur, soit dans le liant, soit dans la charge, soit à la fois dans la charge et le liant.

Le liquide non miscible à l'eau peut être tel que les 30 gouttes chutent (densité du liquide inférieure à la densité des gouttes) ou montent (densité du liquide supérieure à la densité des gouttes) dans le liquide de traitement ; comme exemple de liquides

non miscibles à l'eau convenant aux fins du procédé de l'invention, on peut citer notamment le pétrole, le kérosène, le dodécylbenzène, le trichloréthylène, le perchloréthylène, les solvants organiques, les hydrocarbures et les huiles minérales en général.

5

L'agent gélifiant qui enlève les ligands stabilisants peut notamment être l'ammoniac, l'ammoniaque, le carbonate d'ammonium, les amines à longue chaîne (notamment celles commercialisées sous la marque Primène), l'hexaméthylène tétramine, l'urée.

10

Les gouttes ainsi traitées sont récupérées de leur milieu de mise en forme et/ou de coagulation.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré,

15

des gouttes du mélange sont introduites dans une colonne contenant une phase supérieure constituée par du pétrole et une phase aqueuse inférieure constituée par une solution d'ammoniaque. La mise en forme s'effectue dans la phase supérieure et la gélification essentiellement dans la phase inférieure. La température du pétrole est généralement voisine de la température ambiante. La solution d'ammoniaque doit avoir son pH maintenu au-dessus d'environ 9. Le temps de séjour des gouttes dans l'ammoniaque est de quelques minutes et généralement inférieur à environ 15 minutes. Dans ces conditions, les billes recueillies sont suffisamment solides et ne sont pas déformées lors

20

25 des manipulations subséquentes. Deux nouveaux avantages du procédé selon l'invention apparaissent notamment pour cette étape de mise en forme sphéroïdale et de gélification : la mise en forme s'effectue à température ambiante et par ailleurs la gélification s'opère très rapidement, ainsi, il n'est absolument pas nécessaire selon ce procédé d'opérer un vieillissement subséquent des billes dans une solution basique, celles-ci présentant une solidité suffisante, après

30 un court temps de séjour dans la phase ammoniacale.

35

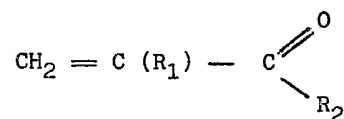
Selon un second procédé, des gouttes du mélange sont introduites (mises en suspension) dans un liquide non miscible, susceptible d'enlever l'eau des gouttes. Ce liquide non miscible extrait l'eau

des gouttes et cause la gélification de celles-ci sous forme sphéroïdales, on peut utiliser par exemple le 2-éthyl-1-hexanol ou un alcool aliphatique à longue chaîne commercialisé sous la marque Octylol.

5

Selon un troisième procédé, on mélange le mélange avec au moins un monomère hydrosoluble dont le polymère non réticulé est soluble dans l'eau ou forme un gel, on disperse ensuite le mélange obtenu sous formes de gouttes dans un milieu fluide chaud où se produit une polymérisation substantielle du monomère. Le monomère peut être un composé acrylique de formule générale--

10



15 dans laquelle R_1 est H ou le radical méthyle, R_2 est un radical O R_3 ou N R_3R_4 , où R_3 et R_4 représentent H ou un radical hydrophyle, notamment un radical hydroxyalkyle contenant en particulier de 1 à 2 atomes de carbone ou un radical méthoxyméthyle. Les principales étapes de ce procédé ont notamment été décrites dans les brevets français
20 n° 2 261 056 et 2 261 057.

25

Quel que soit le procédé utilisé, les billes obtenues sont ensuite séparées de leur milieu de gélification puis séchées et calcinées à une température comprise entre environ 550 et 1100° C.

Les billes obtenues présentent un volume poreux total compris entre environ 0,30 et 1,7 cm³/g ; leur volume microporeux (constitué par les pores de diamètre inférieur à 0,06 microns), étant compris entre environ 0,5 et 1 cm³/g, leur volume macroporeux (constitué par les pores de diamètre supérieur à 0,06 microns) étant
30 compris entre environ 0,05 et 0,7 cm³/g; le diamètre moyen des macropores étant compris entre 0,1 et 10 microns ; la surface spécifique de ces billes étant comprise entre environ 80 et 350 m²/g (méthode

BET produits séchés à 110° C), leur résistance à la rupture étant supérieure à 1 kg (9,80665 newtons).

En ce qui concerne plus particulièrement la méthode d'ex-
5 trusion ou la méthode du granulateur tournant, la préparation du catalyseur est effectuée plus particulièrement comme suit :

- 1/ au cours d'une éventuelle première étape, le matériel utilisé
comme support est lavé.
10
- 2/ Au cours d'une deuxième étape, le matériel utilisé comme support
est séché par toute méthode adéquate comme, par exemple à l'étuve,
de façon à obtenir une poudre qui conserve la même structure que
le matériel de départ, et qui après séchage, est caractérisée
15 par une perte au feu de l'ordre de 15 à 40 %, par rapport à 1000° C.
- 3/ Au cours d'une éventuelle troisième étape, le matériel est lavé,
puis séché.
- 20 4/ A ce stade, avant la suite des autres étapes, il est souvent préférable de calciner au moins partiellement la poudre séchée. Ainsi on peut soumettre, à une température comprise entre environ 200 et 800°C, 20 à 80 % de la poudre d'alumine et mélanger la poudre calcinée à la poudre non calcinée. L'avantage est ici de pouvoir
25 conférer à l'aide de produits biphasés une macroporosité dans les produits que l'on cherche à obtenir. Plus précisément, on cherche ici, à obtenir, après mélange de la poudre calcinée et de la poudre non calcinée, une poudre qui se caractérise par des grains possédant un diamètre de particules de l'ordre de 1 à 50 microns et
30 de macroporosité critique à savoir une macroporosité, dans les pores, de diamètre supérieur à environ 600 Å ($600 \times 10^{-10} \text{m}$).
- 5/ On pratique ensuite la mise en forme de la poudre obtenue,
a) soit par extrusion, b) soit au moyen d'un drageoir tournant

ou d'un moyen équivalent, cette mise en forme étant caractérisée par l'ajout simultané d'une partie au moins de la phase active au niveau du liant (alumine dispersée) ou au niveau de la charge (alumine non dispersée).

5

Si l'on opère par extrusion, on procède de la façon suivante : pendant une durée comprise entre environ cinq minutes et cinq heures, on malaxe la poudre en présence d'eau ou d'eau acidulée, l'eau ou l'eau acidulée renfermant au moins en partie la phase active du cata-
10 lyseur (c'est-à-dire les oxydes de métaux et/ou les métaux précieux).

On utilise une quantité d'eau, ou une quantité d'eau acidulée qui représente en poids 50 % à 89 % par rapport à la masse de la poudre.

15

La pâte obtenue est extrudée par toute méthode adéquate, par exemple sur extrudeuse mono vis ou double vis ou de toute autre conception, au travers d'une filière.

20

Les extrudés obtenus sont séchés à une température généralement inférieure à 350° C, de façon à ce que la perte au feu des solides obtenus soit de l'ordre de 15 à 40 %.

C'est à ce stade qu'on introduit éventuellement et conven-
25 tionnellement la partie de la phase active qui n'a pas encore été mélangée au support et l'on peut terminer par un séchage, par exemple à une température inférieure à 350° C.

30 Eventuellement ensuite, les extrudés sont soumis à un traitement hydrothermique en milieu neutre ou acide ou basique à une température comprise entre 80 et 500° C, en vue de faire évoluer les structures amorphes en structure boehmite ou pseudoboehmite et d'améliorer les propriétés mécaniques.

On procède à la calcination des extrudés obtenus, à une température généralement comprise entre 350 à 1000° C.

L'ordre de ces deux dernières étapes peut être inversé.

5

Si l'on opère par la méthode du granulateur tournant ou similaire (drageoir ou autre : assiette tournante, bol tournant, etc... ("rotary ball")) on procède comme suit : d'une part on fait couler la poudre sur le granulateur et d'autre part, on introduit
10 simultanément sur le granulateur soit en la versant soit en lapulvérisant, une solution aqueuse ou une solution aqueuse acidulée qui renferme au moins en partie la phase active du catalyseur (c'est-à-dire les oxydes de métaux et/ou les métaux précieux). Généralement, on mouille le drageoir ou le granulateur, pendant que la poudre tourne.
15 La poudre grossit par collage des particules de poudre qui sont présentes. On enlève les particules selon les méthodes habituelles, par exemple en les éjectant d'un drageoir par centrifugation puis on les sèche et on les calcine comme expliqué plus haut pour la méthode dite d'extrusion (avec introduction éventuelle, comme expliqué
20 ci-dessus, de la partie de la phase active qui n'a pas encore été introduite sur le support).

Un perfectionnement de la méthode consisterait à envoyer sur le granulateur, une partie de la poudre (environ 0 à 40 % de
25 cette poudre) déjà diluée dans la solution aqueuse ou mieux dans la solution aqueuse acidulée. (On peut ainsi diluer une partie de la poudre dans l'acide à l'aide duquel on disperse ladite solution aqueuse acidulée).

EXEMPLE 1

On prépare plusieurs catalyseurs à base d'alumine renfermant du platine et divers métaux additionnels en vue de tester ensuite leur aptitude à être utilisés dans des réactions de reformage.

Six catalyseurs sont préparés suivant les méthodes suivantes :

Catalyseurs : A₁, B₁, C₁, D₁, E₁ et F₁ (non conformes à l'invention)

10 Les catalyseurs A₁ à F₁ renferment, en poids, chacun 0,2% de platine et 1,18% de chlore et renferment en outre :

	pour le catalyseur A ₁	0,5% de rhénium
	pour le catalyseur B ₁	0,5% d'étain
	pour le catalyseur C ₁	0,5% de thallium
15	pour le catalyseur D ₁	0,5% d'indium
	pour le catalyseur E ₁	0,5% de titane
	pour le catalyseur F ₁	0,04% d'iridium

Le catalyseur A₁ est préparé en ajoutant à 100 grammes d'alumine (surface spécifique : 280m²/g)

20 - d'une part, 65 cm³ d'une solution aqueuse renfermant :

1,90g d'acide chlorhydrique concentré (densité 1,19)

10 g de solution aqueuse d'acide chloroplatinique à 2% en poids de platine,

- d'autre part,

25 51 cm³ d'une solution d'acide perrhénique à 0,98% en poids de rhénium.

On laisse en contact 10 heures puis on sèche à l'étuve à 100°C pendant 6 heures, puis on calcine sous courant d'air sec pendant 2 heures à 380°C puis pendant 2 heures à 530°C. Puis on réduit sous courant d'hydrogène sec (alumine activée) pendant 2 heures à 450°C.

Les catalyseurs B₁, C₁, D₁, E₁ et F₁ ont été préparés en ajoutant à 100 g d'alumine :

35 - d'une part, 65 cm³ d'une solution aqueuse renfermant :

1,90g d'acide chlorhydrique concentré (densité 1,19)

10 g de solution aqueuse d'acide chloroplatinique à 2% en

- poids de platine et
- d'autre part, 100 cm³ d'une solution aqueuse renfermant :
 - 2,5g de solution d'acétate d'étain à 20%, pour le catalyseur B₁,
 - 5 2,5g de solution d'acétate de thallium contenant 20% en poids de thallium pour le catalyseur C₁,
 - 10,75g de solution de trichlorure de titane à 15% en poids de trichlorure de titane pour le catalyseur E₁,
 - 1,87g de nitrate d'indium pour le catalyseur D₁ et
 - 15 1,74cm³ d'une solution aqueuse d'acide chloroiodique à 2,3% en poids pour le catalyseur F₁.

On sèche, calcine et réduit les catalyseurs obtenus comme indiqué pour le catalyseur A₁.

- 15 Ces catalyseurs ont une surface spécifique de 270m²/g.

Catalyseurs : A₂ à F₂ (non conformes à l'invention)

- On prépare un sol de boehmite ultra-fine de la façon suivante :
- 20 On procède à la fabrication d'un gâteau de gel d'alumine par précipitation en continu, d'une solution d'aluminate de sodium, présentant un rapport pondéral $\frac{Al_2O_3}{Na_2O}$ d'environ 1,08 et une concentration de 100g/l exprimée en Al₂O₃ par une solution d'acide nitrique de concentration telle que la suspension titre environ 50g/l d'alumine comptée
- 25 en Al₂O₃ et que le rapport compté moléculairement

- NO₃/Al₂O₃ soit de 0,16. Le pH de précipitation se situe alors aux environs de 9, on essore, on filtre et on lave le gâteau de gel ainsi préparé. On traite à 115° C pendant 24 heures ce gâteau dans un autoclave agité. Le produit obtenu se présente sous forme de pâte conte-
- 30 nant 12 % d'alumine comptée en Al₂O₃.

- La surface spécifique, mesurée par la méthode BET, de ce produit séché à l'étuve à 110° C, est environ de 300 m²/g, la surface géométrique de ce produit mesurée après séchage obtenu par dispersion
- 35 dans l'isopropanol, distillation azéotropique puis évaporation de

l'isopropanol est d'environ 550 m²/g. La photographie de ce produit obtenue au microscope électronique montre qu'il est constitué de boehmite ultra-fine entièrement fibrillaire composée de monocristaux en forme de lattes longues et très étroites s'associant souvent en faisceaux, les monocristaux ayant une dimension longitudinale qui atteint environ 500 à 1000 Å ; (500 x 10⁻¹⁰ à 1000 x 10⁻¹⁰ m); suivant les deux autres directions, si l'on assimile les monocristaux à des cylindres, on peut déduire de la surface spécifique mesurée par la méthode BET que ces monocristaux ont un diamètre moyen de 55 Å (55 x 10⁻¹⁰ m). Le diagramme Debye-Scherrer de ce produit présente des réflexions (hkl) absentes, un halo (012) et une réflexion nette (200).

Le sol ainsi obtenu, et qui constitue le liant, est mis en contact avec une quantité d'eau acidulée choisie de façon à ce que le pH de la composition finale soit inférieur à 4 et de façon à ce que le taux de dispersion de la composition soit de 30 %. Le liant est mélangé avec une charge d'alumine γ se présentant sous forme de poudre. On choisit des quantités de liant et de charge telles que le support ainsi obtenu renferme, en poids, 30 % de liant et 70 % de charge. Le mélange charge-liant est effectué comme suit :

On forme des gouttes du mélange de l'alumine dispersée (liant) et de l'alumine non dispersée (charge) par l'intermédiaire de tubes calibrés présentant un diamètre intérieur d'environ 2,5 mm. Les gouttes tombent dans une colonne de 600 mm de diamètre contenant une couche de pétrole d'environ 6 centimètres flottant sur une solution ammoniacale de concentration d'environ 20 g/l. Le temps de séjour des particules dans la solution ammoniacale est d'environ 2 minutes. Les gouttes s'arrondissent dans le pétrole et gélifient dans la solution ammoniacale. Les billes recueillies sont très rigides et subissent sans déformation les opérations de transvasement, elles sont ensuite séchées et calcinées à 950° C pendant 1 heure. Elles présentent un diamètre d'environ 3,5 à 4 mm.

Sur le support ainsi préparé, par la technique de la goutte d'huile, on ajoute du platine et les métaux additionnels selon les techniques indiquées pour les catalyseurs A_1 à F_1 de façon à obtenir les mêmes teneurs en métaux que dans ces catalyseurs A_1 à F_1 .

5

Catalyseurs A_3 à F_3 (conformes à l'invention)

On répète la fabrication des catalyseurs A_2 à F_2 mais en ajoutant la solution contenant le métal additionnel (acide perrhénique ou acétate d'étain ou acétate de thallium ou trichlorure de titane ou nitrate d'indium), ou acide chloroiridique au début puis au cours de la méthode de la goutte d'huile, cette solution étant introduite dans le liant (boehmite dispersée). Le platine est introduit ultérieurement comme pour les catalyseurs A_2 à F_2 .

15 Catalyseurs : A_4 à F_4 (non conformes à l'invention)

On prépare un sol de boehmite ultra-fine, selon la technique utilisée pour les catalyseurs A_2 à F_2 . Le mélange du liant (boehmite dispersée) et de la charge (boehmite non dispersée) est extrudé après sa mise en pâte avec de l'eau et de l'acide nitrique : on prépare ainsi une pâte homogène après mélange pendant 3 heures d'une part de 500 grammes d'alumine et d'autre part d'une solution qui contient 250 cm³ d'eau distillée et 20 cm³ d'acide nitrique 0,001 M.

25 La pâte est extrudée à travers une filière de 1,5mm sur une extrudeuse type à piston.

Les extrudés sont séchés à 300°C de façon à ce que la perte au feu des solides obtenus soit d'environ 20%.

30

A la masse catalytique ainsi obtenue, on ajoute alors le platine et les métaux additionnels en utilisant les techniques utilisées pour la fabrication des catalyseurs A_1 à F_1 .

35 Catalyseurs : A_5 à F_5 (conformes à l'invention)

On répète la fabrication des catalyseurs A_4 à F_4 mais en ajoutant

la solution contenant le métal additionnel pendant l'extrusion, dans le liant (boéhmite dispersée).

Le platine est ajouté ultérieurement, comme pour les catalyseurs
5 A₄ à F₄.

Catalyseurs : A₆ à F₆ (non conformes à l'invention)

On prépare un sol de boéhmite ultra-fine selon la technique uti-
10 lisée pour préparer les catalyseurs A₂ à F₂. Le mélange du liant (boeh-
mite dispersée) et de la charge (boéhmite non dispersée) est aggloméré
à l'aide d'un granulateur tournant : on fait couler 500 grammes de la
poudre sur le granulateur et simultanément on introduit sur le granula-
15 teur, en la versant, une solution aqueuse renfermant 250cm³ d'eau dis-
tillée et 20cm³ d'acide nitrique 0,001 M.

On mouille ainsi le drageoir ou le granulateur pendant que la
poudre tourne.

20 La poudre grossit par collage des particules de poudre qui sont
présentes.

On enlève les particules en les éjectant du drageoir par centri-
fugation puis on les sèche à 300°C de façon à ce que la perte au feu
25 des solides obtenus soit d'environ 20%.

A la masse catalytique ainsi obtenue, on ajoute du platine et les
métaux additionnels selon la technique utilisée pour la préparation des
catalyseurs A₁ à F₁.

30

Catalyseurs : A₇ à F₇ (conformes à l'invention)

On répète la fabrication des catalyseurs A₆ à F₆ mais en ajoutant
la solution de métal additionnel au cours de la granulation, dans le
35 liant (boéhmite dispersée).

Le platine est ajouté ultérieurement, comme pour les catalyseurs
A₆ à F₆.

EXEMPLE 2

Tous les catalyseurs, avant emploi, sont réduits en présence d'hydrogène comme l'ont été les catalyseurs A₁ à F₁.

5

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

Ce naphta passe avec de l'hydrogène recyclé sur les catalyseurs A₁ à F₁, A₂ à F₂, A₃ à F₃, A₄ à F₄, A₅ à F₅, A₆ à F₆, A₇ à F₇.

20 On opère en continu dans un réacteur à lit mobile. Les conditions opératoires sont les suivantes :

	- pression	1 M Pa
	- température	530°C
	- rapport molaire H ₂ /hydrocarbures	8
25	- Volume de naphta/volume de catalyseur/heure	1,65

Le tableau I suivant indique, au bout de 200 heures, le rendement obtenu en C₅⁺ et le pourcentage d'hydrogène contenu dans le gaz de recyclage.

30 On note un gain significatif en rendement et en hydrogène de recyclage lorsque le catalyseur est préparé conformément à l'invention, (catalyseurs A₃ à F₃, A₅ à F₅ et A₇ à F₇) avec une préférence pour les catalyseurs A₃ à F₃ préparés par la méthode dite de la goutte d'huile ou dégouttage dans l'huile.

TABLEAU I

Catalyseur	Métal précieux	Métal promoteur	Rendement C ₅ ⁺ (poids)	Gaz recyclage % H ₂ (molaire)		
5	A ₁	Platine	rhénium	74,9	75,3	
	A ₂	"	rhénium	75,0	75,3	
	A ₃	"	rhénium	75,9	76,5	
	A ₄	"	rhénium	74,9	75,4	
	A ₅	"	rhénium	75,8	76,4	
	A ₆	"	rhénium	75,0	75,2	
	A ₇	"	rhénium	75,7	76,2	
10	B ₁	"	étain	76,6	76,1	
	B ₂	"	étain	76,6	76,1	
	B ₃	"	étain	77,6	77,3	
	B ₄	"	étain	76,5	76,1	
	B ₅	"	étain	77,5	77,2	
	B ₆	"	étain	76,5	76,1	
15	B ₇	"	étain	77,4	77,2	
	C ₁	"	thallium	74,9	75,0	
	C ₂	"	thallium	74,9	75,1	
	C ₃	"	thallium	75,9	76,2	
	C ₄	"	thallium	75,0	75,1	
	20	C ₅	"	thallium	75,8	76,1
		C ₆	"	thallium	74,9	75,0
C ₇		"	thallium	75,7	76,0	
20	D ₁	"	indium	75,6	75,1	
	D ₂	"	indium	75,5	75,1	

TABLEAU I (suite)

Catalyseur	Métal précieux	Métal promoteur	Rendement C ₅ ⁺ (poids)	Gaz recyclage % H ₂ (molaire)
D ₃	platine	indium	76,5	76,1
D ₄	"	indium	75,5	75,2
D ₅	"	indium	76,4	76
5 D ₆	"	Indium	75,5	75,1
D ₇	"	Indium	76,2	75,9
E ₁	"	titane	76,6	76,2
E ₂	"	titane	76,7	76,2
E ₃	"	titane	78,1	77,4
10 E ₄	"	titane	76,7	76,2
E ₅	"	titane	77,9	77,3
E ₆	"	titane	76,6	76,1
E ₇	"	titane	77,8	77,2
F ₁	platine & iridium		75,2	74,9
15 F ₂	" & "		75,3	75,0
F ₃	" & "		76,5	76,0
F ₄	" & "		75,2	74,9
F ₅	" & "		76,4	75,9
F ₆	" & "		75,3	74,9
20 F ₇	" & "		76,2	75,8

EXEMPLE 3

On prépare maintenant plusieurs catalyseurs à support d'alumine et renfermant tous en poids :

5 0,2% de platine
 0,04% d'iridium
 0,5% d'indium
 1,18% de chlore.

10 On utilise l'une ou l'autre des techniques données déjà en détail ci-dessus.

 On prépare ainsi un catalyseur G non conforme à l'invention en utilisant les techniques utilisées pour la préparation des catalyseurs A₂ à F₂, à savoir à partir d'un sel de boémite ultra-fine mis en forme par dégouttage dans l'huile, les métaux étant introduits ultérieurement par imprégnation classique.

15

 On prépare encore, comme ci-dessus, un catalyseur H, en introduisant toutefois l'indium dans le liant comme pour les catalyseurs A₃ à F₃.

20

 On prépare également, un catalyseur I, en introduisant la totalité des métaux (indium, platine et iridium) dans le liant.

25 Enfin, on prépare un catalyseur J, en introduisant l'indium et la moitié des solutions d'acides chloroplatinique et chloroiridique dans le liant et l'autre moitié de ces solutions ultérieurement, après mise en forme du liant et de la charge, par imprégnation classique.

30 Les résultats obtenus, dans les conditions opératoires de l'exemple 2, sont donnés dans le tableau II.

T A B L E A U II

CATALYSEUR	METAL PRECIEUX	METAL PROMOTEUR	RENDEMENT C ₅ ⁺ (poids)	GAZ RECYCLAGE % H ₂ (molaire)
G	Platine & Iridium	Indium	79,5	79,1
H	Platine & Iridium	Indium	80,4	79,9
I	Platine & Iridium	Indium	80,6	80,2
J	Platine & Iridium	Indium	80,9	80,6

REVENDICATIONS

1. - Reformage catalytique ou production d'hydrocarbures aromatiques en présence d'un catalyseur renfermant (a) un support constitué en majeure partie d'alumine et (b) une phase active, le support d'alumine mis en oeuvre pour la fabrication du catalyseur étant obtenu par
5 mélange, mise en forme, séchage et calcination d'un liant d'alumine et d'une charge à base d'alumine, le procédé de fabrication du catalyseur étant caractérisé en ce que une partie au moins de la phase active ou de son précurseur a été introduite au cours de la fabrication du support de telle façon que cette partie de phase active se trouve
10 dans le liant ou dans la charge ou à la fois dans la charge et dans le liant.
2. - Procédé selon la revendication 1 dans lequel on introduit ladite partie au moins de la phase active, ou de son précurseur, avant le mé-
15 lange de la charge et du liant, dans le liant ou dans la charge.
3. - Procédé selon la revendication 1 dans lequel on introduit ladite partie au moins de la phase active, ou de son précurseur, au cours du mélange de la charge et du liant, en majeure partie dans le liant ou
20 en majeure partie dans la charge.
4. - Procédé selon la revendication 2 dans lequel une partie de la phase active est introduite dans le liant par imprégnation du liant à l'aide d'une solution de ladite partie de la phase active
25 ou par cogélification entre le liant et ladite partie de la phase active ou par coprécipitation entre un sel d'aluminé et un sel de ladite partie de la phase active, la charge étant ajoutée ultérieurement.
- 30 5. - Procédé selon la revendication 2 dans lequel une partie au moins de la phase active est introduite dans la charge par imprégnation de la charge à l'aide d'une solution de ladite partie de la

phase active ou par cogélification entre le liant et ladite partie de la phase active ou par coprécipitation entre un sel d'alumine et un sel de ladite partie de la phase active, le liant étant ajouté ultérieurement.

5

6. - Procédé selon la revendication 3, dans lequel ladite partie au moins de la phase active est introduite préférentiellement dans le liant, lors du mélange de la charge et du liant, par un procédé consistant à introduire d'abord le liant en solution aqueuse puis
10 un sel de la phase active puis la charge saturée au préalable par un sel adéquat de façon à ce que le sel de la phase active ne pénètre pas dans la charge.

7. - Procédé selon la revendication 3, dans lequel ladite partie au
15 moins de la phase active est introduite préférentiellement dans la charge, lors du mélange de la charge et du liant, par un procédé consistant à introduire d'abord la charge en solution aqueuse puis un sel de la phase active, puis le liant saturé au préalable par un sel adéquat de façon à ce que le sel de la phase active ne pénètre
20 pas dans le liant.

8. - Procédé selon la revendication 1, dans lequel on introduit simultanément une partie de la phase active, le liant et la charge, ladite partie de la phase active étant soit introduite préférentiel-
25 lement dans le liant en inhibant la charge à l'aide d'un sel adéquat, soit introduite préférentiellement dans la charge en inhibant le liant à l'aide d'un sel adéquat.

- 9 . - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 pour la fabrication d'un catalyseur renfermant (a) un support d'alumine et (b) une phase active renfermant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments et au moins un métal additionnel, procédé caractérisé en ce que le support d'alumine mis en oeuvre pour la fabrication du catalyseur est obtenu par mélange mise en forme, séchage et calcination d'un liant d'alumine et d'une charge à base d'alumine, la proportion en poids de liant représentant 10 à 60 % de la totalité de l'alumine, la proportion en poids de charge représentant 40 à 90 % de la totalité de l'alumine, le liant d'alumine étant lui-même constitué d'une majeure partie d'alumine dispersée et éventuellement d'une mineure partie d'alumine non dispersée, (la partie d'alumine dispersée représentant au moins 70 % en poids dudit liant), la charge d'alumine étant elle-même constituée d'une majeure partie d'alumine non dispersée et éventuellement d'une mineure partie d'alumine dispersée, (la partie d'alumine dispersée représentant moins de 10 % en poids de ladite charge), le taux de dispersion de la composition résultant du mélange du liant et de la charge étant compris entre 10 et 60 %, le procédé étant caractérisé en outre en ce que une partie au moins de la phase active ou de son précurseur a été introduite au cours de la fabrication du support de telle façon que cette phase active se trouve dans le liant ou dans la charge ou à la fois dans la charge et dans le liant.
- 25 10. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 , dans lequel en outre, le mélange du liant et de la charge ainsi que l'introduction d'une partie au moins de la phase active ou de son précurseur soit dans le liant soit dans la charge, soit dans le liant et dans la charge, sont effectués par la méthode dite de la goutte d'huile, ou par
30 extrusion ou encore par la méthode dite du drageoir tournant, la phase active renfermant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments et au moins un métal additionnel ou promoteur.

11. - Procédé selon la revendication 10, dans lequel on utilise la méthode de la goutte d'huile ou la méthode d'extrusion, caractérisé en ce que la majeure partie du ou des métaux additionnels est introduite dans le liant et en ce que la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite soit dans le liant, soit dans la charge.

12. - Procédé selon la revendication 10, dans lequel on utilise la méthode de la goutte d'huile ou la méthode d'extrusion, caractérisé en ce que la majeure partie du ou des métaux additionnels est introduite dans la charge et en ce que la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite soit dans le liant soit dans la charge.

13. - Procédé selon la revendication 10 dans lequel on utilise la méthode de la goutte d'huile ou la méthode d'extrusion, ou la méthode dite du drageoir tournant, caractérisé en ce que la majeure partie du ou des métaux additionnels est introduite soit dans le liant, soit dans la charge, le ou les métaux du groupe VIII étant introduits ultérieurement après la fabrication du support.