

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 984 308**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **11 03995**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 07 C 5/27 (2013.01), C 07 C 15/08, B 01 J 29/74, 21/04**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.12.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.06.13 Bulletin 13/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : GUILLON EMMANUELLE et SANCHEZ ERIC.

⑦3 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public.

⑦4 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤4 PROCÉDE D'ISOMERISATION D'UNE COUPE C8 AROMATIQUE EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR A BASE D'UNE ZEOLITHE EUO ET D'UN LIANT PARTICULIER.

⑤7 On décrit un procédé d'isomérisation d'une coupe aromatique contenant au moins un composé aromatique ayant huit atomes de carbone par molécule comprenant la mise en contact de ladite coupe avec au moins un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, au moins un support zéolithique comprenant une zéolithe choisie parmi les zéolithes de type structural EUO et MOR, prises seule ou en mélange et au moins une matrice, tel que la surface spécifique de la matrice dans le support zéolithique dudit catalyseur est comprise entre 5 et

FR 2 984 308 - A1



### Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte à l'isomérisation d'une coupe aromatique contenant au moins un composé aromatique à huit atomes de carbone par molécule en vue de la production de xylènes et en particulier, de para-xylène. La présente invention concerne plus particulièrement un procédé d'isomérisation d'une charge aromatique comprenant au moins un composé aromatique à huit atomes de carbone par molécule visant à maximiser la production de para-xylène, ledit procédé d'isomérisation mettant en oeuvre un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII supporté sur un support zéolithique particulier. La présente invention se rapporte également au procédé de préparation dudit catalyseur.

### État de la technique antérieure

Les formulations catalytiques d'isomérisation des xylènes connues de l'homme de l'art sont généralement à base d'une zéolithe et d'un métal du groupe VIII mis en forme avec un liant, souvent aluminique. Parmi les zéolithes utilisées en isomérisation des coupes C8 aromatiques, on trouve la ZSM-5, utilisée seule ou en mélange avec d'autres zéolithes, comme par exemple la mordénite. Ces catalyseurs sont notamment décrits dans les brevets US-A-4 467 129, US-A-4 482 773 et EP-B-13 617. D'autres catalyseurs principalement à base de mordénite ont été décrits par exemple dans les brevets US-A-4 723 051, US-A-4 665 258 et FR-A-2 477 903. Plus récemment, il a été proposé un catalyseur à base d'une zéolithe de type structural EUO (EP-A1-923 987). La demande de brevet WO-A-2005/065 380 décrit l'utilisation d'une zéolithe de type structural MTW en isomérisation des xylènes et de l'éthylbenzène. La demande WO2010/000652 décrit l'utilisation d'un catalyseur constitué de zéolithe ZSM-12 et d'un liant aluminique, ayant un volume poreux supérieur à 0,6 m<sup>3</sup>/g et une surface spécifique supérieure à 250 m<sup>2</sup>/g.

### Objet et intérêt de l'invention

La présente invention concerne un procédé d'isomérisation d'une coupe aromatique contenant au moins un composé aromatique ayant huit atomes de carbone par molécule comprenant la mise en contact de ladite coupe avec au moins un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, au moins un support zéolithique comprenant une zéolithe choisie parmi les zéolithes de type structural EUO et MOR, prises seules ou en mélange et au moins une matrice, tel que la surface spécifique de la matrice dans le support zéolithique dudit catalyseur est comprise entre 5 et 200 m<sup>2</sup>/g.

Il a été découvert, de façon surprenante, qu'un catalyseur, sous forme d'extrudés, de billes, ou de trilobes comprenant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, au moins un support zéolithique comprenant une zéolithe choisie parmi les zéolithes de type structural EUO et MOR, prises seule ou en mélange et au moins une matrice, tel que la surface spécifique de la

matrice dans le support zéolithique dudit catalyseur est comprise entre 5 et 200 m<sup>2</sup>/g, conduit à des performances catalytiques améliorées en terme d'activité lorsqu'il est utilisé dans un procédé d'isomérisation d'une coupe aromatique comprenant au moins un composé aromatique à huit atomes de carbone par molécule. En particulier, un tel catalyseur est plus actif envers les produits recherchés, à savoir les xylènes et en particulier le paraxylène, qu'un catalyseur de l'état de la technique.

## Description de l'invention

### Résumé de l'invention

La présente invention concerne un procédé d'isomérisation d'une coupe aromatique contenant au moins un composé aromatique ayant huit atomes de carbone par molécule comprenant la mise en contact de ladite coupe avec au moins un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, au moins un support zéolithique comprenant une zéolithe choisie parmi les zéolithes de type structural EUO et MOR, prises seule ou en mélange et au moins une matrice, tel que la surface spécifique de la matrice dans le support zéolithique dudit catalyseur est comprise entre 5 et 200 m<sup>2</sup>/g.

De manière préférée selon l'invention, la surface spécifique de la matrice dans le support zéolithique dudit catalyseur est comprise entre 20 et 160 m<sup>2</sup>/g, de manière plus préférée entre 50 et 160 m<sup>2</sup>/g.

Le catalyseur selon l'invention comprend avantageusement 1 à 90 % poids de zéolithe de type structural EUO et/ou MOR par rapport au poids total du catalyseur. Selon l'invention, la zéolithe de type structural EUO est choisie parmi les zéolithes EU-1, TPZ-3, ZSM-50 ou leur mélange, de manière préférée la zéolithe de type structural EUO est la zéolithe EU-1. Selon l'invention, la zéolithe de type structural MOR est la Mordénite. De manière avantageuse, la zéolithe utilisée dans le support zéolithique du catalyseur est un mélange de la zéolithe EU-1 et de la Mordénite

Le catalyseur selon l'invention comprend avantageusement une teneur en métal(aux) du groupe VIII comprise entre 0,01 et 4 % en poids par rapport au poids total du catalyseur.

Dans une variante selon l'invention, ledit catalyseur comprend en outre au moins un métal choisi parmi les métaux des groupes IIIA, IVA et VIIB, le(s)dit(s) métal (aux) dans une teneur inférieure ou égale à 2 % en poids par rapport au poids total du catalyseur.

La présente invention concerne également un procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprenant au moins les étapes suivantes :

- i) la synthèse d'au moins une zéolithe de type structural EUO et/ou MOR,
- ii) la préparation d'un support zéolithique par la mise en forme de ladite zéolithe avec au moins une matrice

iii) le dépôt d'au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments sur le support zéolithique issu de l'étape ii) de mise en forme

5 Selon le procédé de l'invention, l'étape i) de synthèse de la zéolithe est avantageusement suivie d'au moins une étape de calcination et d'au moins une étape d'échange ionique réalisées avant l'étape ii) de mise en forme.

10 Selon le procédé de l'invention, l'étape ii) de mise en forme est suivie d'une étape de séchage réalisée à une température comprise entre 100 et 150°C pendant une durée comprise entre 5 et 20 heures en étuve puis d'une étape de calcination réalisée à une température comprise entre 250°C et 750°C pendant une durée comprise entre 1 et 8 heures.

15 Le procédé d'isomérisation de la charge selon l'invention, notamment une coupe aromatique contenant au moins un composé aromatique ayant huit atomes de carbone par molécule est avantageusement mis en oeuvre avec le catalyseur selon l'invention à une température de 300°C à 500°C, une pression partielle d'hydrogène de 0,3 à 1,5 MPa, une pression totale de 0,45 à 1,9 MPa et une vitesse spatiale d'alimentation, exprimée en kilogramme de charge introduite par kilogramme de catalyseur et par heure de 0,25 à 30 h<sup>-1</sup>.

20

#### Description détaillée de l'invention

25 La présente invention concerne un procédé d'isomérisation d'une coupe aromatique contenant au moins un composé aromatique ayant huit atomes de carbone par molécule comprenant la mise en contact de ladite coupe avec au moins un catalyseur comprenant moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, au moins un support zéolithique comprenant une zéolithe choisie parmi les zéolithes de type structural EUO et MOR, prises seule ou en mélange et au moins une matrice, tel que la surface spécifique de la matrice dans le support zéolithique dudit catalyseur est comprise entre 5 et 200 m<sup>2</sup>/g.

30

Dans une variante du procédé selon l'invention, la surface spécifique de la matrice dans ledit support zéolithique du catalyseur est comprise entre 5 et 200 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 20 et 160 m<sup>2</sup>/g, de manière plus préférée entre 50 et 160 m<sup>2</sup>/g, de manière encore plus préférée entre 50 et 150 m<sup>2</sup>/g.

35 Selon l'invention, la zéolithe utilisée dans le support zéolithique du catalyseur mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention est choisie parmi les zéolithes de type structural EUO et MOR, prises seules ou en mélange. De préférence, la zéolithe de type structural EUO est choisie parmi les zéolithes EU-1,

TPZ-3 et ZSM-50, prises seules ou en mélange et de manière plus préférée, la zéolithe de type structural EUO est la zéolithe EU-1. Selon l'invention, la zéolithe de type structural MOR est la Mordénite. Dans une variante selon l'invention, la zéolithe utilisée dans le support zéolithique du catalyseur est un mélange de la zéolithe EU-1 et de la mordénite.

5

Avantageusement, le catalyseur selon l'invention comprend 1 à 90 % poids de zéolithe de type structural EUO et/ou MOR, de préférence 3 à 80 % et de manière encore plus préférée 4 à 60 % poids de zéolithe de type structural EUO et/ou MOR par rapport au poids total du catalyseur.

10 Le catalyseur selon l'invention comprend avantageusement une teneur en métal(aux) du groupe VIII comprise entre 0,01 et 4 % en poids, de préférence de 0,05 à 2,0 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

15 Selon l'invention, le volume poreux total du catalyseur mesuré par adsorption d'azote est compris entre 0.5 cm<sup>3</sup>/g et 1.5 cm<sup>3</sup>/g.

20 De préférence, le catalyseur selon l'invention présente un volume macroporeux inférieur à 0.1 cm<sup>3</sup>/g, de préférence inférieur à 0.05 cm<sup>3</sup>/g, le volume poreux étant défini comme étant le volume des pores ayant une taille supérieure à 50 nm.

25 Selon l'invention, le diamètre moyen des mésopores du catalyseur mesuré selon la méthode BJH (d V<sub>meso</sub>/2) est supérieur à 8 nm, de préférence supérieur à 10 nm, de préférence supérieur à 12 nm, les mésopores étant entendu comme étant les pores de taille comprise entre 2 et 50 nm.

30 Le diamètre moyen des macropores du catalyseur mesuré selon la méthode BJH (d V<sub>macro</sub>/2) est supérieur à 60, de préférence comprise entre 70 et 200 nm, de manière plus préférée comprise entre 70 et 150 nm.

### Techniques de caractérisation

30

On définit la surface spécifique par la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique « The Journal of American Society », 60, 309, (1938).

35 La distribution poreuse mesurée par adsorption d'azote a été déterminée par le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH). L'isotherme d'adsorption - désorption d'azote selon le modèle BJH est décrit dans le périodique "The Journal of American Society", 73, 373, (1951) écrit par E.P.Barrett, L.G.Joyner

et P.P.Halenda. On entend par volume adsorption azote, le volume mesuré pour  $P/P_0 = 0.99$ , pression pour laquelle il est admis que l'azote a rempli tous les pores. On définit le diamètre moyen désorption azote comme étant un diamètre tel que tous les pores inférieurs à ce diamètre constituent 50% du volume poreux ( $V_p$ ) mesuré sur la branche de désorption de l'isotherme azote.

5

La présente invention concerne également le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention. Le catalyseur selon l'invention est préparé selon un procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- 10 i) la synthèse d'au moins une zéolithe de type structural EUO et/ou MOR,
- ii) la préparation d'un support zéolithique par la mise en forme de ladite zéolithe avec au moins une matrice
- 15 iii) le dépôt d'au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments sur le support zéolithique issu de l'étape ii) de mise en forme

15

#### Étape i) de synthèse de la zéolithe

Les zéolithes utilisées selon l'invention sont des solides cristallisés qui comprennent du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium et le bore, de préférence dans le groupe formé l'aluminium et le bore, et de manière plus préférée l'aluminium; avec un rapport Si/T atomique global supérieur à 5. Les zéolithes utilisées selon l'invention sont de préférence sous forme acide, tel que le rapport Na/T soit inférieur à 15%, de préférence inférieur à 10%, de manière plus préférée inférieure à 5%.

25

Les zéolithes de type structural EUO et/ou MOR décrites sont bien connues de l'art antérieur et leur structure poreuse et topographie est définie dans l'"Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, 7<sup>ème</sup> édition, 2007). Les zéolithes de type EUO présentent un réseau de pores moyens (10MR) monodimensionnel avec des poches latérale à 12 atomes tétraédriques (12MR). Les zéolithes de type MOR présentent un réseau monodimensionnel à large pores (12MR).

30

Le mode de préparation des différentes zéolithes est également bien connu de l'homme du métier. De manière générale, les méthodes de préparation de telles zéolithes comprennent le mélange en milieu aqueux d'une source de silicium, d'une source d'un élément T tel que l'aluminium, d'une source d'un métal alcalin et d'un composé organique azoté jouant le rôle de structurant. La zéolithe EU-1, décrite dans la demande de brevet européenne EP-A-0 042 226, est préparée en utilisant comme structurant soit le dérivé alkylé d'une polyméthylène  $\alpha-\omega$  diammonium, soit un produit de dégradation dudit dérivé

35

soit encore des précurseurs dudit dérivé. La zéolithe TPZ-3, décrite dans la demande de brevet européenne EP-A-0 051 318, est préparée en utilisant la même famille de structurant que celle employée pour synthétiser la zéolithe EU-1. Il est notamment décrit l'utilisation du composé 1,6-N,N,N',N',N',N'-hexaméthylhexaméthylènediammonium. La zéolithe ZSM-50, décrite dans les documents EP 0 159 845 et US-A-4,640,829, est préparée en utilisant comme structurant le dérivé dibenzylidiméthylammonium (DBDMA).

Aussi, pour la mise en oeuvre de ladite étape i) de préparation de la zéolithe de type structural EUO selon l'invention, l'homme du métier se référera utilement à l'une ou l'autre des références citées ci-dessus décrivant la préparation de telles zéolithes.

La synthèse de la Mordénite est décrite par Meier et al (Kristallogr 115 (1961)). Kim et al (Zeolites 11 (1991) 745) qui décrivent la synthèse de la zéolithe Mordénite en l'absence d'un structurant organique azoté, en mettant en oeuvre un mélange de soude, aluminat de sodium et silice.

Selon l'invention, la surface spécifique de la zéolithe issue de l'étape i) est avantageusement supérieure à 250 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 350 m<sup>2</sup>/g. De préférence, la zéolithe issue de l'étape i) selon l'invention est entièrement microporeuse.

De préférence, l'étape i) de synthèse de la zéolithe est suivie d'au moins une étape de calcination et d'au moins une étape d'échange ionique réalisées avant l'étape ii) de mise en forme.

- Étape de calcination de la zéolithe issue de l'étape i)

Ladite étape de calcination sous flux d'air de la zéolithe issue de ladite étape i) a pour but d'éliminer le structurant organique présent dans la microporosité de ladite zéolithe, par exemple le cation  $R_1R_2R_3 - N^+ - (CH_2)_n - N^+ - R_4R_5R_6$ , de préférence le 1,6 N,N,N',N',N',N'-hexaméthylhexaméthylène diammonium lorsque la zéolithe synthétisée au cours de ladite étape i) est la zéolithe EU-1. Selon l'invention, l'étape de calcination la zéolithe issue de ladite étape i) est avantageusement mise en oeuvre à une température comprise entre 150 et 600°C, de préférence entre 200 et 600 °C, de manière plus préférée entre 250 et 550°C pendant une durée comprise entre 1 et 48 heures, de préférence pendant une durée comprise entre 1 et 30 heures.

- Étape d'échange ionique sur la zéolithe issue de l'étape i) calcinée

Selon l'invention, la zéolithe peut en outre subir après la calcination de la zéolithe issue de l'étape i) au moins une étape d'échange ionique. Le ou les échange(s) ionique(s) subséquent(s) à ladite calcination

sous flux d'air sec permet(tent) d'éliminer au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, le cation alcalin, en particulier le sodium, éventuellement présent en position cationique dans la zéolithe sous sa forme brute de synthèse. Selon l'invention, chaque étape d'échange ionique est réalisée à une température préférentiellement comprise entre 20 et 150°C pendant une durée  
5 avantageusement comprise entre 2 heures et 10 heures. Ladite étape d'échange ionique est selon l'invention réalisée par au moins une solution  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ou acétate d'ammonium.

**Étape ii) de préparation d'un support zéolithique par la mise en forme de la zéolithe synthétisée  
10 avec au moins une matrice.**

Le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention se poursuit par la mise en oeuvre de l'étape  
ii) de mise en forme de la zéolithe avec au moins une matrice.

15 Selon l'invention, l'étape ii) de mise en forme de la zéolithe est réalisée sur la zéolithe synthétisée selon l'étape i) ayant subi ou non une calcination et/ou un ou plusieurs échanges ioniques. Ces deux dernières opérations pouvant être réalisées après l'étape ii) de mise en forme de la zéolithe.

20 La mise en oeuvre de ladite étape ii) de mise en forme de ladite zéolithe de type structural EUO et/ou MOR selon l'invention, est réalisée en utilisant une matrice choisie parmi les argiles, la magnésie, les alumines, les silices, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, les silices-alumines et le charbon ou un mélange d'au moins deux de ces compositions. De préférence, la matrice est une alumine.

25 La mise en forme conformément à ladite étape ii) consiste plus particulièrement à malaxer la zéolithe choisie parmi les types structuraux EUO et/ou MOR, dans un gel humide de matrice, préférentiellement d'alumine. Ledit gel humide de matrice est généralement obtenu par mélange d'au moins un acide et d'une poudre de matrice, pendant une durée nécessaire à l'obtention d'une bonne homogénéité de la pâte puis une mise en forme en objet utilisable dans un réacteur catalytique.

30 Une poudre de matrice est un composé majoritairement solide et de préférence un oxyde ou un hydrate. On utilisera de manière préférée un hydrate et de manière encore plus préférée un hydrate d'aluminium. La perte au feu de cet hydrate sera supérieure à 15%. Les poudres d'alumines choisies selon l'invention incluent les alumines commerciales, comme par exemple les grades TH, TM, pural  
35 ou Disperal de chez Sasol.

La mise en forme peut être réalisée en utilisant les techniques de mise en forme connues de l'homme du métier, telles que par exemple: extrusion, dragéification, séchage par atomisation ou encore pastillage. Par exemple, par passage de ladite pâte ainsi obtenue à travers une filière pour former des extrudés de diamètre avantageusement compris entre 0,4 et 4 mm. La mise en forme peut également être réalisée en présence des différents constituants du catalyseur et extrusion de la pâte minérale obtenue, par pastillage, mise en forme sous forme de billes au drageoir tournant ou au tambour, coagulation en goutte, oil-drop, oil-up, ou tout autre procédé connu d'agglomération d'une poudre contenant de l'alumine et éventuellement d'autres ingrédients choisis parmi ceux mentionnés ci-dessus.

10 Les catalyseurs utilisés selon l'invention ont la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés d'une longueur comprise entre 4 et 9 mm et plus particulièrement entre 2 et 5 mm. Les formes sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadées, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée.

15 Par ailleurs, ces supports mis en oeuvre selon la présente invention peuvent avoir été traités ainsi qu'il est bien connu de l'homme de l'art par des additifs pour faciliter la mise en forme et/ou améliorer les propriétés mécaniques finales des supports. A titre d'exemple d'additifs, on peut citer notamment la cellulose, la carboxyméthyl-cellulose, la carboxy-ethyl-cellulose, du tall-oil, les gommés xanthaniques, des agents tensio-actifs, des agents flocculants comme les polyacrylamides, le noir de carbone, les amidons, l'acide stéarique, l'alcool polyacrylique, l'alcool polyvinylique, des biopolymères, le glucose, les polyéthylènes glycols, etc.

20 L'extrusion peut être réalisée par n'importe quel outil conventionnel, disponible commercialement. La pâte issue du malaxage est extrudée à travers une filière, par exemple à l'aide d'un piston ou d'une mono-vis ou double vis d'extrusion. Cette étape d'extrusion peut être réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier.

30 Le réglage de la porosité caractéristique des supports zéolithiques selon l'invention, et en particulier la surface spécifique, est opéré partiellement lors de cette étape de mise en forme des particules de supports et tout type de matrice connue de l'homme convient à l'invention. Sans être exhaustif, les paramètres de mise en forme influents sont la teneur en eau, le taux d'acide, la durée de malaxage. On peut ajouter ou retirer de l'eau pour ajuster la viscosité de la pâte à extruder. Cette étape peut être réalisée à tout stade de l'étape de malaxage.

35 La teneur en acide ajouté au malaxage avant la mise en forme est inférieure à 30%, de préférence comprise entre 0,5 et 30%, de manière plus préférée comprise entre 0,5 et 20% poids de la masse

anhydre en zéolithe et de matrice, de préférence l'alumine engagée dans la synthèse. L'acide nitrique est préféré.

5 De manière optionnelle, on peut également ajouter une base pour neutraliser la pâte lors de la mise en forme à l'issue du malaxage en présence d'acide, par exemple de l'ammoniaque, à une teneur comprise entre 1 et 50% de masse anhydre en zéolithe et matrice, de préférence l'alumine engagée.

10 La durée de malaxage est avantageusement comprise entre 5 minutes et 120 minutes, de préférence entre 5 minutes et 90 minutes, de manière encore plus préférée entre 5 et 60 minutes. La zéolithe peut être ajoutée à n'importe quel moment du malaxage.

15 Des traces d'impuretés peuvent être présentes dans la matrice utilisée selon l'invention comme par exemple Na, Fe, Si, soufre. Leur teneur est de préférence limitée. Selon l'invention, les traces de soufre sont inférieures à 0.2% poids, les traces de  $\text{Na}_2\text{O}$  inférieures à 0.01% poids, et les traces de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inférieures à 0.02% poids par rapport à la masse totale de la matrice.

20 Avantageusement, la zéolithe associée à la matrice, nommée également support zéolithique dans le cadre de la présente invention, est mise sous forme de billes, d'extrudés ou de trilobes, avantageusement sous forme d'extrudés ou de trilobes, de manière plus préférée sous forme de trilobes.

25 Dans une variante du procédé selon l'invention, un élément tel que l'étain, le cérium ou le phosphore peut être avantageusement introduit lors de l'étape ii) de mise en forme, par exemple par comalaxage. Avantageusement, le catalyseur selon l'invention comprend 1 à 90 % poids de zéolithe de type structural EUO et/ou MOR, de préférence 3 à 80 % et de manière encore plus préférée 4 à 60 % poids de zéolithe de type structural EUO et/ou MOR, la matrice constituant le complément à 100%.

30 La surface spécifique du support zéolithique du catalyseur dépend de la quantité de zéolithe présente dans le support zéolithique. Elle est égale à la somme des surfaces spécifiques des 2 constituants matrice et zéolithique, pondérée de leur masse au sein du support zéolithique. Le choix de la matrice utilisée dans l'invention est tel que à l'issue de l'étape ii) de mise en forme, la surface spécifique de la matrice dans le support zéolithique est comprise entre 5 et 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence entre 20 et 160  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manière plus préférée entre 50 et 160  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manière encore plus préférée entre 50 et 150  $\text{m}^2/\text{g}$ . La surface spécifique B.E.T de la matrice est obtenue par soustraction de la surface spécifique de la zéolithe de type EUO et/ou MOR (comprise dans le support zéolithique et pondérée de la masse introduite) à la surface spécifique totale du support zéolithique du catalyseur.

La surface spécifique du support zéolithique est mesurée à l'issue de l'étape de séchage et de calcination du support zéolithique subséquentes à l'étape ii) de mise en forme.

-Séchage et calcination après étape ii) de mise en forme.

- 5 Selon le procédé de l'invention, l'étape ii) de mise en forme est avantageusement suivie d'une étape de séchage puis d'une étape de calcination. Dans ce cas, l'étape de séchage est avantageusement réalisée à une température comprise entre 100 et 150°C pendant une durée comprise entre 5 et 20 heures en étuve et l'étape de calcination est avantageusement réalisée à une température comprise entre 250°C et 750°C pendant une durée comprise entre 1 et 8 heures. Il peut être avantageux de  
10 réaliser cette étape de calcination en présence de vapeur d'eau.

### **Étape iii) de dépôt d'au moins un métal du groupe VIII sur le support zéolithique**

- 15 Selon l'invention, le procédé de préparation du catalyseur se poursuit par la mise en oeuvre de l'étape iii) qui consiste à introduire au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments sur le support zéolithique préparé dans l'étape ii).

- 20 Avantageusement, ledit métal du groupe VIII est choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, de préférence parmi les métaux nobles le platine, le palladium, le nickel, l'iridium et très préférentiellement parmi le palladium et le platine, pris  
seul ou en mélange. De manière encore plus préférée, ledit métal du groupe VIII est le platine.

- 25 Avantageusement le catalyseur selon l'invention comprend une teneur en métal(aux) du groupe VIII comprise entre 0,01 et 4 % en poids, de préférence de 0,05 à 2,0 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

- 30 Conformément à l'étape iii), le dépôt du(s)dit(s) métal(aux) du groupe VIII sur le support zéolithique peut être effectué par la technique d'imprégnation à sec, la technique d'imprégnation par excès ou par échange ionique, de préférence, l'étape iii) est réalisée par la technique d'imprégnation à sec ou par  
échange ionique et de manière plus préférée par échange ionique. Lorsque plusieurs métaux sont introduits, ceux-ci peuvent être introduits soit tous de la même façon soit par des techniques différentes.

- 35 Tous les précurseurs de métaux du groupe VIII conviennent pour le dépôt d'un ou de plusieurs métal(ux) du groupe VIII sur le support zéolithique. En particulier, pour tout métal noble du groupe VIII, on peut utiliser des composés ammoniacqués ou des composés tels que par exemple le chloroplatinate d'ammonium, le dichlorure de platine dicarbonyle, l'acide hexahydroxyplatiniq, le chlorure de

palladium ou le nitrate de palladium. Le platine est avantageusement introduit sous forme d'acide hexachloroplatinique. L'introduction du métal noble du groupe VIII est de préférence effectuée par imprégnation à l'aide d'une solution aqueuse ou organique de l'un des composés métalliques cités ci-dessus. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut citer les hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques ou aromatiques contenant par exemple de 6 à 12 atomes de carbone par molécule, et les composés organiques halogénés contenant par exemple de 1 à 12 atomes de carbone par molécule. On peut citer par exemple le n-heptane, le méthylcyclohexane, le toluène et le chloroforme. On peut aussi utiliser les mélanges de solvants.

10 Lors de l'étape iii) de dépôt du métal du groupe VIII sur le support zéolithique issu de l'étape ii) de mise en forme, le contrôle de certains paramètres mis en œuvre, en particulier la nature du précurseur du (des) métal(ux) du groupe VIII utilisé(s) et/ou la technique d'imprégnation, permet d'orienter le dépôt du(es)dit(s) métal(ux) majoritairement sur la matrice ou sur la zéolithe ou encore statistiquement sur l'ensemble zéolithe-matrice à savoir l'ensemble du support zéolithique.

15 Ainsi, pour introduire le(s) métal(ux) du groupe VIII, préférentiellement le platine et/ou le palladium, majoritairement sur la matrice, on peut mettre en œuvre un échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique et/ou de l'acide hexachloropalladique, en présence d'un agent compétiteur, par exemple de l'acide chlorhydrique. Ce dépôt est de préférence suivi d'une calcination, par exemple à  
20 une température comprise entre 350 et 550°C et pendant une durée comprise entre 1 et 4 heures. Avec de tels précurseurs, le(s) métal(ux) du groupe VIII est(sont) déposé(s) majoritairement sur la matrice et le(s)dit(s) métal(ux) présente(nt) une bonne dispersion et une bonne répartition macroscopique à travers le grain de catalyseur.

25 On peut aussi envisager de déposer le(s) métal(ux) du groupe VIII, préférentiellement le platine et/ou le palladium, par échange cationique de manière à ce que le(s)dit(s) métal(ux) soi(en)t déposé(s) majoritairement sur la zéolithe. Ainsi, dans le cas du platine, le précurseur peut être par exemple choisi parmi :

- les composés ammoniacés tels que les sels de platine (II) tétrammines de formule  
30  $Pt(NH_3)_4X_2$ , les sels de platine (IV) hexammines de formule  $Pt(NH_3)_6X_4$  ; les sels de platine (IV) halogénopentammines de formule  $PtX(NH_3)_5X_3$  ; les sels de platine N-tétrahalogénodiammines de formule  $PtX_4(NH_3)_2$  ; et
- les composés halogénés de formule  $H(Pt(acac)_2X)$  ;

X étant un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore, le fluor, le brome et l'iode, X étant de  
35 préférence le chlore, et "acac" représentant le groupe acétylacétonate (de formule brute  $C_5H_7O_2$ ), dérivé de l'acétylacétone. Avec de tels précurseurs, le(s) métal(ux) du groupe VIII est(sont) déposé(s)

majoritairement sur la zéolithe et le(s)dit(s) métal(ux) présente(nt) une bonne dispersion et une bonne répartition macroscopique à travers le grain de catalyseur.

5 Selon l'invention, l'étape iii) de dépôt du métal du groupe VIII sur le support zéolithique est préférentiellement réalisée par la mise en oeuvre par échange ionique avec de l'acide hexachloroplatinique.

10 Dans une autre variante du procédé selon l'invention, l'étape iii) comprend le dépôt en outre d'au moins un métal additionnel choisi parmi les métaux des groupes IIIA, IVA et VIIB. Ledit métal choisi parmi les métaux des groupes IIIA, IVA et VIIB est avantageusement choisi parmi le gallium, l'indium, l'étain et le rhénium, de préférence parmi l'indium, l'étain et le rhénium.

15 Dan un tel cas, le catalyseur selon l'invention comprend avantageusement le(s)dit(s) métal (aux) dans une teneur inférieure ou égale à 2 % en poids par rapport au poids total du catalyseur. De préférence, cette teneur est comprise entre 0,01 et 2 %, de préférence entre 0,05 et 1,0 % en poids par rapport au poids total du catalyseur.

20 Dans le cas où le catalyseur utilisé dans le procédé d'isomérisation de l'invention contient également au moins un métal additionnel choisi parmi les métaux des groupes IIIA, IVA et VIIB, toutes les techniques de dépôt d'un tel métal connues de l'homme du métier et tous les précurseurs de tels métaux peuvent convenir. On peut ajouter le(s) métal(ux) du groupe VIII et celui(ceux) des groupes IIIA, IVA et VIIB, soit séparément soit simultanément dans au moins une étape unitaire. Lorsqu'au moins un métal des groupes IIIA, IVA et VIIB est ajouté séparément, il est préférable qu'il soit ajouté après le métal du groupe VIII.

25 Le métal additionnel choisi parmi les métaux des groupes IIIA, IVA et VIIB peut être introduit par l'intermédiaire de composés tels que par exemple les chlorures, les bromures et les nitrates des métaux des groupes IIIA, IVA et VIIB. Par exemple dans le cas de l'indium, on utilise avantageusement le nitrate ou le chlorure et dans le cas du rhénium, on utilise avantageusement l'acide perrhénique. Dans le cas de l'étain, les chlorures d'étain  $\text{SnCl}_2$  et  $\text{SnCl}_4$  sont préférés. Le métal additionnel choisi parmi les métaux des groupes IIIA, IVA et VIIB peut également être introduit sous la forme d'au moins un composé organique choisi dans le groupe constitué par les complexes dudit métal, en particulier les complexes polycétoniques du métal et les hydrocarbylemétaux tels que les alkyles, les cycloalkyles, les aryles, les alkylaryles et les arylalkyles métaux. Dans ce dernier cas, 35 l'introduction du métal est avantageusement effectuée à l'aide d'une solution du composé organométallique dudit métal dans un solvant organique. On peut également employer des composés

organohalogénés du métal. Comme composés organiques de métaux, on peut citer en particulier le tétrabutylétain, dans le cas de l'étain, et le triphénylindium, dans le cas de l'indium.

De plus, des traitements intermédiaires tels que par exemple une calcination et/ou une réduction peuvent être appliqués entre les dépôts successifs des différents métaux.

La préparation du catalyseur selon l'invention se termine avantageusement par une calcination, préférentiellement à une température comprise entre 250°C et 600°C, pour une durée comprise entre 0,5 et 10 heures. De préférence la calcination est précédée d'un séchage, par exemple à l'étuve, à une température comprise entre 25°C et 250°C, de préférence entre 40°C et 200°C. Ladite étape de séchage est de préférence menée pendant la montée en température nécessaire pour effectuer ladite calcination. On peut mettre en œuvre une réduction préalable du catalyseur *ex situ*, sous courant d'hydrogène, par exemple à une température de 450°C à 600°C, pendant une durée de 0,5 à 4 heures.

Il peut être avantageux selon l'invention de recalciner le catalyseur après réduction, en présence d'air et éventuellement en présence de vapeur d'eau selon les enseignements des demandes de brevet FR0702941 et FR0702943.

Le dépôt du(es)dit(s) métal(ux) du groupe VIII est avantageusement opéré de façon telle que la dispersion du(des)dit(s) métal(ux), déterminée par chimisorption, soit de 50 % à 100 %, de préférence de 60 % à 100 % et, de manière encore plus préférée, de 70 % à 100 %. Le dépôt du(es)dit(s) métal(ux) du groupe VIII est également avantageusement opéré de manière à obtenir une bonne répartition du(des)dit(s) métal(ux) dans le catalyseur mis en forme. Cette répartition est caractérisée par son profil obtenu par microsonde de Castaing. Le rapport des concentrations de chaque élément du groupe VIII au cœur du grain par rapport au bord de ce même grain, défini comme étant le coefficient de répartition, est avantageusement de 0,6:1 à 1,34:1, de préférence de 0,7:1 à 1,3:1.

Dans le cas où le catalyseur ne contient pas de soufre, une réduction du métal sous hydrogène est avantageusement réalisée *in situ* avant injection de la charge.

Dans le cas où le catalyseur utilisé dans l'invention contient du soufre, le soufre est introduit sur le catalyseur mis en forme, calciné, contenant le ou les métaux cités précédemment, soit *in situ* avant la réaction catalytique, soit *ex situ*. La sulfuration éventuelle intervient après la réduction. Dans le cas d'une sulfuration *in situ*, la réduction, si le catalyseur n'a pas été préalablement réduit, intervient avant la sulfuration. Dans le cas d'une sulfuration *ex situ*, on effectue la réduction puis la sulfuration. La

sulfuration s'effectue en présence d'hydrogène en utilisant tout agent sulfurant bien connu de l'homme de métier, tel que par exemple le sulfure de diméthyle ou le sulfure d'hydrogène. Par exemple, le catalyseur est traité avec une charge contenant du sulfure de diméthyle en présence d'hydrogène, avec une concentration telle que le rapport atomique soufre/métal soit de 1,5. Le catalyseur est ensuite  
5 maintenu pendant environ 3 heures à environ 400°C sous débit d'hydrogène avant l'injection de la charge. Dans le cas où le catalyseur utilisé dans l'invention contient du soufre, la teneur en soufre dans le catalyseur est telle que le rapport du nombre d'atomes de soufre sur le nombre d'atomes de métal du groupe VIII déposés aille jusqu'à 2:1, avantageusement de 0,5:1 à 2:1.

## 10 Utilisation du catalyseur selon l'invention

Le procédé d'isomérisation selon l'invention consiste à mettre en contact une coupe aromatique contenant au moins un composé aromatique ayant huit atomes de carbone par molécule avec au moins ledit catalyseur décrit plus haut dans la présente description.

15

Selon le procédé de l'invention, ladite coupe aromatique comprend en particulier soit uniquement un mélange de xylènes, soit uniquement de l'éthylbenzène, soit un mélange de xylène(s) et d'éthylbenzène. Ledit procédé d'isomérisation selon l'invention est mis en oeuvre généralement selon les conditions opératoires suivantes :

- 20 - une température de 300°C à 500°C, de préférence de 320°C à 450°C et de manière encore plus préférée de 340°C à 430°C ;
- une pression partielle d'hydrogène de 0,3 à 1,5 MPa, de préférence de 0,4 et 1,2 MPa et de manière encore préférée de 0,7 à 1,2 MPa ;
- une pression totale de 0,45 à 1,9 MPa, de préférence de 0,6 à 1,5 MPa ; et
- 25 - une vitesse spatiale d'alimentation, exprimée en kilogramme de charge introduite par kilogramme de catalyseur et par heure, de 0,25 à 30 h<sup>-1</sup>, de préférence de 1 à 10 h<sup>-1</sup> et de manière encore préférée de 2 à 6 h<sup>-1</sup>.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans pour autant en limiter la portée.

30

### Exemple 1 : Préparation d'une zéolithe EU-1

La matière première utilisée est une zéolithe EU-1, brute de synthèse, comprenant le structurant organique à savoir le 1,6 N,N,N',N',N'-hexaméthylhexaméthylène diammonium et qui possède un  
35 rapport atomique Si/Al global égal à 15,3 et une teneur pondérale en sodium correspondant à un rapport atomique Na/Al (en %) égal à 30,8. Cette zéolithe a été synthétisée conformément à

l'enseignement du brevet EP-B1-0.042.226. Pour la préparation d'une telle zéolithe, le mélange réactionnel présente la composition molaire suivante : 60 SiO<sub>2</sub> : 10,6 Na<sub>2</sub>O : 5,27 NaBr : 1,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,5 Hexa-Br<sub>2</sub> : 2777 H<sub>2</sub>O. Hexa-Br<sub>2</sub> étant le 1,6 N,N,N',N',N'-hexaméthylhexaméthylène diammonium, le brome étant le contre-ion. Le mélange réactionnel est placé dans un autoclave sous agitation (300 tours/min) pendant 5 jours à 180°C.

Cette zéolithe EU-1 subit tout d'abord une calcination dite sèche à 550°C sous flux d'air sec durant 24 heures de manière à éliminer le structurant organique. Puis le solide obtenu est soumis à quatre échanges ioniques dans une solution de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 10N, à environ 100°C pendant 4 heures pour chaque échange. Le solide ainsi obtenu est référencé EU-1(1) et possède un rapport atomique Si/Al global = 15,3 et un rapport atomique Na/Al=0,51%.

La zéolithe EU-1 ainsi préparée présente une surface BET de 410 m<sup>2</sup>/g.

**Exemple 2 (non conforme) :** Préparation du catalyseur A comprenant une zéolithe EU-1

La zéolithe EU-1 (1) obtenue à l'exemple 1 est ensuite mise en forme par extrusion avec un gel d'alumine commerciale (Pural SB3 de chez Sasol) de manière à obtenir, après séchage à une température égale à 100 °C pendant 1 nuit et une calcination sous air sec menée à une température égale à 450°C pendant 4 heures, le support S1 qui contient en poids 8 % de zéolithe EU-1 et 92 % d'alumine.

Le support S1 possède une surface spécifique de 266 m<sup>2</sup>/g.

Les caractéristiques de porosité de la matrice sont :

- Surface spécifique = 233 m<sup>2</sup>/g
- Volume poreux = 0,51 cm<sup>3</sup>/g
- Diamètre moyen de mesopores = 8 nm

Ce support S1 est soumis à un échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique en présence d'acide chlorhydrique en tant qu'agent compétiteur, de manière à déposer 0.3 % poids de platine par rapport au poids du catalyseur. Le solide humide est ensuite séché à 120°C pendant 12 heures et calciné sous un débit d'air sec à la température de 500°C pendant une heure.

Le catalyseur A ainsi obtenu contient, en poids, 8 % de zéolithe EU-1, 91.7 % d'alumine et 0,3 % de platine.

**Exemple 3 (conforme) :** Préparation du catalyseur B comprenant une zéolithe EU-1

La zéolithe EU-1(1) obtenue à l'exemple 1 est ensuite mise en forme par extrusion avec un gel d'alumine commerciale (Pural TH100 de chez Sasol) de manière à obtenir, après séchage à une température égale à 100 °C pendant 1 nuit et une calcination sous air sec menée à une température

égale à 450°C pendant 4 heures, le support S2 qui contient en poids 8 % de zéolithe EU-1 et 92 % d'alumine.

Le support S2 possède une surface spécifique de 180 m<sup>2</sup>/g

Les caractéristiques de porosité de la matrice sont:

- 5 - Surface spécifique = 147 m<sup>2</sup>/g
- Volume poreux = 1,02 cm<sup>3</sup>/g
- Diamètre moyen des mésopores = 10 nm

10 Ce support S2 est soumis à un échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique en présence d'acide chlorhydrique en tant qu'agent compétiteur, de manière à déposer 0.3 % poids de platine par rapport au poids du catalyseur. Le solide humide est ensuite séché à 120°C pendant 12 heures et calciné sous un débit d'air sec à la température de 500°C pendant une heure.

Le catalyseur B ainsi obtenu contient, en poids, 8 % de zéolithe EU-1, 91,7 % d'alumine et 0,3 % de platine.

15

**Exemple 4 :** Évaluation des propriétés catalytiques des catalyseurs A et B en isomérisation de l'éthylbenzène.

20 La charge à isomériser, mise en contact respectivement avec le catalyseur A et le catalyseur B est constituée uniquement d'éthylbenzène.

Les conditions opératoires de l'isomérisation sont les suivantes :

- température : 400°C ;
- pression totale : 9 bar (1 bar = 0,1 MPa) ;
- pression partielle d'hydrogène : 7,5 bar.
- 25 - charge : ethylbenzène
- vitesse spatiale d'alimentation, exprimée en kilogramme de charge introduite par kilogramme de catalyseur et par heure, égale à 8,7 h<sup>-1</sup>.

30 On évalue successivement les propriétés catalytiques des catalyseurs A et B pour l'isomérisation de l'éthylbenzène. Chacun des catalyseurs est réduit sous hydrogène pendant 4 heures à 480°C avant injection de la charge.

Les catalyseurs ont été évalués en termes de conversion d'éthylbenzène et de sélectivité en xylènes.

35 La sélectivité en xylènes est calculée au moyen du rendement en xylènes produits. Le rendement en xylènes est déterminé à partir du pourcentage massique des xylènes produits, obtenu par analyse de chaque effluent.

La conversion de l'éthylbenzène est le pourcentage d'éthylbenzène consommé.

Tableau 1 :Conversion de l'éthylbenzène et sélectivité en xylènes sur les catalyseurs A, B

	catalyseur A	catalyseur B
conversion de l' éthylbenzène(%)	35,6%	42,2%
sélectivité en xylènes (%)	70,1	71,6
Rendement en xylènes (%)	24,95	30,2

5

Les résultats présentés dans le tableau 1 montrent que le catalyseur B conduit à de bien meilleures performances catalytiques en terme de conversion d'éthylbenzène que celle obtenue au moyen du catalyseur A. Par ailleurs, le catalyseur B selon l'invention conduit à une sélectivité en xylènes améliorée par rapport à celle obtenue avec le catalyseur A, en conséquence le catalyseur B selon l'invention conduit à un rendement en xylènes bien supérieur au rendement en xylènes obtenu avec le catalyseur comparatif A, le rendement en xylènes étant le produit de la conversion de l'éthylbenzène par la sélectivité en xylènes.

10

**REVENDICATIONS**

- 5 1. Procédé d'isomérisation d'une coupe aromatique contenant au moins un composé aromatique ayant huit atomes de carbone par molécule comprenant la mise en contact de ladite coupe avec au moins un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, au moins un support zéolithique comprenant une zéolithe choisie parmi les zéolithes de type structural EUO et MOR, prises seule ou en mélange et au moins une matrice, tel que la surface spécifique de la matrice dans le support zéolithique dudit catalyseur est comprise entre 5 et 200 m<sup>2</sup>/g.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la surface spécifique de la matrice dans le support zéolithique dudit catalyseur est comprise entre 20 et 160 m<sup>2</sup>/g.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel la surface spécifique de la matrice dans le support zéolithique dudit catalyseur est comprise entre 50 et 160 m<sup>2</sup>/g.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur comprend 1 à 90 % poids de zéolithe de type structural EUO et/ou MOR par rapport au poids total du catalyseur.
- 20 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la zéolithe de type structural EUO est choisie parmi les zéolithes EU-1, TPZ-3, ZSM-50 ou leur mélange.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel la zéolithe de type structural EUO est la zéolithe EU-1.
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la zéolithe de type structural MOR est la Mordénite.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la zéolithe utilisée dans le support zéolithique du catalyseur est un mélange de la zéolithe EU-1 et de la Mordénite
- 30 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur comprend une teneur en métal(aux) du groupe VIII comprise entre 0,01 et 4 % en poids par rapport au poids total du catalyseur.
- 35 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite matrice est choisie parmi les argiles, la magnésie, les alumines, les silices, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, les silices-alumines et le charbon ou un mélange d'au moins deux de ces compositions.

11. Procédé selon la revendication 10 tel que la matrice est une alumine.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur comprend en outre au moins un métal choisi parmi les métaux des groupes IIIA, IVA et VIIB, le(s)dit(s) métal (aux)  
5 dans une teneur inférieure ou égale à 2 % en poids par rapport au poids total du catalyseur.
13. Procédé de préparation du catalyseur selon les revendications 1 à 12, comprenant au moins les étapes suivantes :
- i) la synthèse d'au moins une zéolithe de type structural EUO et/ou MOR,
  - 10 ii) la préparation d'un support zéolithique par la mise en forme de ladite zéolithe avec au moins une matrice
  - iii) le dépôt d'au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments sur le support zéolithique issu de l'étape ii) de mise en forme
- 15 14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel l'étape i) de synthèse de la zéolithe est suivie d'au moins une étape de calcination et d'au moins une étape d'échange ionique réalisées avant l'étape ii) de mise en forme.
- 20 15. Procédé selon la revendication 13 ou 14 dans lequel l'étape ii) de mise en forme est suivie d'une étape de séchage réalisée à une température comprise entre 100 et 150°C pendant une durée comprise entre 5 et 20 heures en étuve puis d'une étape de calcination réalisée à une température comprise entre 250°C et 750°C pendant une durée comprise entre 1 et 8 heures.
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le procédé d'isomérisation est mis en oeuvre à une température de 300°C à 500°C, une pression partielle d'hydrogène de 0,3 à 1,5 MPa, une pression totale de 0,45 à 1,9 MPa et une vitesse spatiale d'alimentation, exprimée en kilogramme de charge introduite par kilogramme de catalyseur et par heure de 0,25 à 30 h<sup>-1</sup>.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 759198  
FR 1103995

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 985 600 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 29 octobre 2008 (2008-10-29) * revendications; exemples * -----	1-16	C07C5/27 C07C15/08 B01J29/74 B01J21/04
X	WO 2007/080238 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; GUILLON EMMANUELLE [FR]; SANCHEZ ERIC [FR]) 19 juillet 2007 (2007-07-19) * revendications; exemples * -----	1-16	
X	EP 0 949 229 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 13 octobre 1999 (1999-10-13) * revendications; exemples * -----	1-16	
X	WO 2005/065380 A2 (UOP LLC [US]; LEON-ESCAMILLA E ALEJANDRO [US]; BOGDAN PAULA L [US]; BA) 21 juillet 2005 (2005-07-21) * alinéas [0021], [0022]; revendications; exemples * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 août 2012		Schoofs, Bart	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1103995 FA 759198**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15-08-2012

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1985600	A1	29-10-2008	CN 101293805 A	29-10-2008
			EP 1985600 A1	29-10-2008
			FR 2915112 A1	24-10-2008
			JP 2008280347 A	20-11-2008
			US 2008275281 A1	06-11-2008
			ZA 200802628 A	31-12-2008
			-----	
WO 2007080238	A1	19-07-2007	AT 428498 T	15-05-2009
			CN 101340976 A	07-01-2009
			EP 1965913 A1	10-09-2008
			FR 2895282 A1	29-06-2007
			JP 2009520591 A	28-05-2009
			KR 20080080995 A	05-09-2008
			US 2009299115 A1	03-12-2009
			WO 2007080238 A1	19-07-2007
-----				
EP 0949229	A1	13-10-1999	AR 018834 A1	12-12-2001
			CA 2266765 A1	08-10-1999
			CN 1235143 A	17-11-1999
			EP 0949229 A1	13-10-1999
			ES 2210997 T3	01-07-2004
			FR 2777275 A1	15-10-1999
			JP 4423577 B2	03-03-2010
			JP 11349497 A	21-12-1999
			TW 473464 B	21-01-2002
			US 6337427 B1	08-01-2002
-----				
WO 2005065380	A2	21-07-2005	CN 1901991 A	24-01-2007
			EP 1699556 A2	13-09-2006
			JP 4939947 B2	30-05-2012
			JP 2007516837 A	28-06-2007
			KR 20070004603 A	09-01-2007
			US 2005277796 A1	15-12-2005
			WO 2005065380 A2	21-07-2005
-----				