

Brevet N°

86279

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 29 janvier 1986

Titre délivré : 03 SEP. 1987



Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

Labofina S.A., 52 rue de l'Industrie, B-1040 Bruxelles, représentée par Monsieur Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg, agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce vingt-neuf janvier mil neuf cent quatre-vingt-six à 15,00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant Procédé de stabilisation de catalyseurs de type TEA-silicate

2. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 20 janvier 1986  
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;  
4. / planches de dessin, en deux exemplaires;  
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le vingt-neuf janvier mil neuf cent quatre-vingt-six

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
Guy L.G. Debras, 176 avenue Joseph Abras, B-5001 Belgrade  
Raymond M. Cahen, 21 avenue Commandant Lothaire, B-1040 Bruxelles; Georges E.M.J. De Clippeleir, 5 Petrus Huysegomstraat, B-1600 Sint-Pieters-Leeuw

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de / déposée(s) en (7) / le /

au nom de /  
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois.

Le mandataire

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à 15,00 heures



Pr. le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes,  
p. d.

M E M O I R E D E S C R I P T I F  
DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION  
AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

---

LABOFINA S.A.  
52 rue de l'Industrie  
B-1040 Bruxelles

---

Procédé de stabilisation de catalyseurs de  
type TEA-silicate

---

PROCEDE D'HALOGENATION DE CATALYSEURS DE TYPE TEA-SILICATE

La présente invention se rapporte à un procédé pour stabiliser les catalyseurs de type TEA-silicate.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé pour stabiliser les catalyseurs de silice cristalline de type TEA-silicate, pour notamment les utiliser dans des procédés catalytiques sous pression.

La présente invention se rapporte également aux catalyseurs de type TEA-silicate stabilisés obtenus par le procédé de l'invention, en vue de les utiliser dans les procédés de traitement catalytique sous pression.

Les catalyseurs de type TEA-silicate sont relativement stables lorsqu'ils sont utilisés dans des procédés de traitement catalytique qui se déroulent à la pression atmosphérique.

On a déjà utilisé le TEA-silicate dans des procédés comme l'hydrogénation, l'aromatisation, l'alkylation, et plus généralement la conversion des hydrocarbures.

Il est généralement intéressant de réaliser ces procédés à des pressions plus élevées que la pression atmosphérique.

Il serait donc intéressant de pouvoir disposer d'un procédé pour stabiliser le TEA-silicate en vue de son utilisation dans des procédés de traitements catalytique à pression élevée.

La présente invention a donc pour objet un tel procédé pour statiliser le TEA-silicate.

La présente invention a également pour objet un

procédé pour stabiliser le TEA-silicate en l'halogénant avec un dérivé chloré, un dérivé bromé ou encore un dérivé fluoré.

La présente invention a également pour objet les TEA-silicates halogénés obtenus par le procédé ci-dessus.

Le procédé de la présente invention pour stabiliser la silice cristalline de type TEA-silicate est caractérisé en ce qu'il consiste à :

a) halogéner ce TEA-silicate en le mettant en contact avec un courant gazeux comprenant :

(i) un agent d'halogénéation choisi dans le groupe comprenant les composés organiques aliphatiques chlorés saturés, les composés organiques aliphatiques bromés saturés, les composés organiques fluorés saturés et leurs mélanges, ayant une tension de vapeur d'au moins 13 kPa à une température de 200 à 230°C et ayant une faible teneur en hydrogène; et

(ii) un véhiculeur gazeux non-réducteur; à une température comprise entre 200 et 500°C et pendant une période de temps suffisante pour fixer de 0,1 à 1 % en poids d'agent d'halogène sur le TEA-silicate;

b) récupérer ou utiliser le TEA-silicate halogéné et stabilisé ainsi formé.

Dans le procédé de l'invention, on utilise un TEA-silicate, c'est-à-dire une silice cristalline qui n'a pas de capacité d'échange par comparaison aux zéolithes.

L'aluminium peut être présent dans ces catalyseurs, mais uniquement sous forme d'impuretés provenant des produits de départ et notamment de la source de silice utilisée. Les méthodes pour obtenir ces TEA-silicates sont données dans le brevet US 4.104.294 de Grose et Flanigen.

Les TEA-silicates sont des matériaux microporeux préparés hydrothermiquement en utilisant un mélange réactionnel comprenant des cations tétraéthylammonium, des cations de métaux alcalins, de l'eau et une source de silice

réactive.

Ainsi, le TEA-silicate est un type distinct de catalyseur synthétisé à partir de systèmes de réactions essentiellement exempts de réactif contenant de l'aluminium et qui sont par conséquent entièrement exempts de tétraèdre  $AlO_4^-$  ou qui ne contiennent pas, cristallographiquement, des quantités significatives de ces tétraèdres. Le TEA-silicate est décrit dans le brevet US 4.104.294. Il s'agit d'organosilicates métalliques cristallins préparés à partir d'un système  $R_2O: 0 - 8,0 / M_2O: 12 - 40 / SiO_2$  amorphe: 100 - 500 /  $H_2O$ , où R représente le cation TEA ou tétraéthylammonium et M est le cation d'un métal alcalin. Il est indiqué que le TEA-silicate contient seulement le groupement organique dans sa forme synthétisée, car les parties organiques sont éliminées par calcination avant l'utilisation comme catalyseur de conversion d'hydrocarbures.

Le TEA-silicate utilisé dans le procédé de la présente invention peut être caractérisé comme des organosilicates cristallins microporeux qui sont préparés hydrothermiquement en utilisant un mélange réactionnel comprenant des cations tétraéthylammonium, des cations de métaux alcalins, de l'eau et une source de silice réactive. Différents des zéolites cristallines, qui sont des aluminosilicates comprenant des réseaux tridimensionnels de tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4$ , joints entre eux par les atomes d'oxygène, les organosilicates cristallins utilisés dans le procédé de la présente invention sont synthétisés à partir de systèmes réactionnels qui sont essentiellement exempts de réactifs contenant de l'aluminium. Ces TEA-silicates peuvent être préparés selon les méthodes décrites dans le brevet US 4.104.294. La teneur en aluminium de ces composés peut varier selon la quantité d'aluminium contenue comme impureté dans les matériaux de départ. Par exemple, le catalyseur TEA-silicate particulier utilisé dans le procédé de la présente invention peut avoir une teneur en aluminium légère-

ment plus élevée que celle qui est décrite dans le brevet US 4.104.294 due aux impuretés d'aluminium dans les produits de départ et notamment la silice amorphe solide utilisée pour sa préparation.

Ces catalyseurs sont hydrophobes et organophiles, ils absorbent le néopentane, ce qui suppose une ouverture de pore plus grande qu'environ 6,2 Å.

Selon le procédé de l'invention, on effectue la stabilisation du TEA-silicate en l'halogénant à une température comprise entre environ 200°C et environ 500°C, et de préférence comprise entre environ 250°C et environ 300°C lorsque l'on utilise des agents chlorés ou bromés, et de préférence entre 450 et 500°C lorsque l'on utilise des agents fluorés.

On réalise l'halogénéation du TEA-silicate par mise en contact avec un courant gazeux comprenant l'agent halogénant et un véhiculeur gazeux non-réducteur. On a trouvé que ce traitement doit être réalisé dans des conditions spécifiques de façon à obtenir des catalyseurs stabilisés et halogénés qui sont actifs pendant de longues périodes de temps lorsqu'ils sont utilisés dans ces procédés sous pression.

L'une des conditions réside dans le choix de l'agent halogénant. Cet agent est de préférence un composé organique aliphatique saturé chloré, bromé ou fluoré volatil, ayant une tension de vapeur d'au moins 13kPa à une température d'environ 200 à 230°C. Il est préférable d'utiliser un composé halogéné ayant une tension de vapeur d'environ 40 à 53 kPa ou même plus dans cet intervalle de températures.

Comme agent halogénant actif, on peut citer des composés halogénés ayant un rapport halogène/carbone égal ou supérieur à 1, contenant de 1 à 4 atomes de carbone. et pouvant contenir de l'oxygène. Comme agents halogénants particulièrement appropriés pour produire les catalyseurs de la présente invention, on peut citer les paraffines halogénées contenant de 1 à 4 atomes de carbone et les éthers halogénés

contenant de 2 à 4 atomes de carbone et qui répondent aux conditions indiquées ci-dessus du point de vue volatilité et nombre d'atomes de halogène. A titre d'exemples typiques de paraffines halogénées, on peut citer le tétrachlorure, le tétrabromure, ou le tétrafluorure de carbone, le chloroforme, le bromoforme, le fluorforme, l'hexachloroéthane et le pentachloroéthane, ainsi que  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Comme autres agents halogénants, on peut encore citer le di-trichlorométhyl éther, le di-pentachloroéthyl éther et leurs homologues bromés.

Parmi les composés cités ci-dessus, le tétrachlorure de carbone et le di-trichlorométhyl éther sont particulièrement appropriés comme agents halogénants, alors que le chlore et le brome moléculaire ainsi que le chlorure d'hydrogène ou le bromure d'hydrogène sont moins efficaces.

Le véhiculeur gazeux non-réducteur que l'on peut utiliser est généralement l'azote, le dioxyde de carbone, l'oxygène ou leurs mélanges.

La quantité totale d'agent halogénant qui doit être utilisée ainsi que le temps de contact avec le TEA-silicate sont également réglés de façon à produire des catalyseurs contenant environ 0,1 à environ 5 % en poids de chlore et/ou de brome et/ou de fluor. Le temps de contact nécessaire dépend de nombreux facteurs comme le nombre d'atomes d'halogène dans l'agent halogénant et la concentration en agent halogénant dans le flux gazeux ou la tension de vapeur de cet agent. En général, il est compris entre ½ et 96 heures, plus particulièrement entre 1 et 12 heures. La teneur préférée en halogène du catalyseur dépend de nombreux facteurs. Par exemple, dans la majorité des cas, l'activité du catalyseur est d'autant plus élevée que la teneur en halogène est grande.

Cependant, on a constaté que dans la plupart des cas, il était plus intéressant d'avoir une teneur en halogène comprise entre 0,1 et 1 % en poids.

Si le catalyseur n'est pas produit in situ dans le réacteur destiné à la réalisation du procédé sous pression, on

décharge alors le catalyseur halogéné du réacteur d'halogénéation et on l'introduit dans des récipients de stockage.

Les catalyseurs préparés selon le procédé de l'invention peuvent être produits sous n'importe quelle forme connue, comme par exemple sous forme de granules, poudre, billes ou autres similaires.

On a constaté que les catalyseurs halogénés préparés selon le procédé de l'invention étaient particulièrement adaptés pour être utilisés dans des procédés de conversion d'hydrocarbures, comme par exemple l'isomérisation ou la dimérisation d'oléfines, le réformage ou l'aromatization de charges paraffiniques, lorsque ces procédés sont conduits sous pression élevée notamment comprise entre  $2 \cdot 10^5$  et  $7 \cdot 10^6$  Pa, et surtout lorsque l'on introduit de la vapeur d'eau en même temps que la charge, comme cela est décrit dans une autre demande de brevet déposée le même jour au nom de la Demanderesse, et intitulée "Procédé de traitement catalytique".

On a constaté que l'activité des TEA-silicates stabilisés et halogénés était maintenue sur une beaucoup plus longue période lorsque la quantité de vapeur d'eau introduite était telle que le rapport molaire eau/charge est compris entre 0,5 et 1,5.

Si, malgré la stabilisation fournie par le procédé de la présente invention, on désire régénérer un catalyseur du type TEA-silicate halogéné comme décrit ci-dessus, on peut le régénérer selon des techniques bien connues de l'homme de l'art, en brûlant les produits hydrocarbonés qui s'y sont accumulés par exemple en les calcinant à des températures comprises entre  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  en présence d'azote contenant des teneurs progressivement croissantes en oxygène, jusqu'à ce que la teneur en  $\text{CO}_2$  dans le gaz effluent soit inférieure à 0,1 % en volume.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux



illustrer la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

Exemple

On a chargé dans un réacteur du TEA-silicate que l'on a chauffé à 500°C pendant 3 heures sous un courant d'azote ayant une vitesse spatiale horaire gazeuse (GHSV) de 500 (ml/ml). On a refroidi à 278°C en maintenant le débit d'azote, puis on a saturé pendant 110 minutes l'azote envoyé vers le réacteur avec du  $\text{CCl}_4$ .

Sur le TEA-silicate ainsi chloré, contenant 0,4 % en poids de chlore, on a fait passer, à une température de 380°C, sous une pression de  $15 \cdot 10^5$  Pa et avec une LHSV de 30, une charge ayant la composition suivante :

53,3 % (en poids)	de n-butènes
1,2	d'isobutène
44,6	de butanes
0,9	d'hydrocarbures plus légers,

ainsi que de la vapeur d'eau dans un rapport molaire eau/charge de 0,7/1.

On a obtenu les valeurs suivantes (exprimées en % poids) pour la conversion des n-butènes et la sélectivité en essences (hydrocarbures ayant une température d'ébullition comprise entre 36 et 200°C), et on a calculé le rendement en essences (= conversion x sélectivité):

	conversion	sélectivité	rendement
après 9 heures	93,3 %	84,4 %	78,7 %
25 heures	89,0 %	85,1 %	75,7 %
59 heures	85,6 %	85,1 %	72,8 %
83 heures	84,2 %	83,6 %	70,4 %

Exemple comparatif :

On a fait passer la même charge que dans l'exemple, ainsi que de la vapeur d'eau dans un rapport molaire eau/charge égal à 0,74, sur du TEA-silicate non traité, à une

température de 380°C, sous une pression de  $15 \cdot 10^5$  Pa et avec une LHSV de 30.

On a obtenu les résultats suivants (% en poids):

	conversion des n-butènes	sélectivité en essences	rendement en essences
après 9 heures	88,4 %	86,8 %	76,7 %
27 heures	74,5 %	84,3 %	62,8 %
51 heures	55,3 %	85,6 %	47,3 %
75 heures	42,7 %	86,2 %	36,8 %

R E V E N D I C A T I O N S

- 1) Procédé pour stabiliser la silice cristalline polymorphe de type TEA-silicate, caractérisé en ce qu'il consiste à :
  - a) halogéner cette TEA-silicate en la mettant en contact avec un courant gazeux comprenant
    - (i) un agent d'halogénéation choisi dans le groupe comprenant les composés organiques aliphatiques chlorés saturés, les composés organiques aliphatiques bromés saturés, les composés organiques fluorés saturés, et leurs mélanges, ayant une tension de vapeur d'au moins 13 kPa à une température de 200 à 230°C et ayant une faible teneur en hydrogène; et
    - (ii) un véhiculeur gazeux non-réducteur, à une température comprise entre 200 et 500°C et pendant une période de temps suffisante pour fixer de 0,1 à 5 % en poids d'halogène sur la TEA-silicate;
  - b) récupérer ou utiliser la TEA-silicate halogénée et stabilisée ainsi formée.
  
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent d'halogénéation est choisi dans le groupe comprenant les composés organiques aliphatiques chlorés saturés, les composés organiques aliphatiques bromés saturés et leurs mélanges.
  
- 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on réalise l'halogénéation à une température comprise entre 250 et 300°C.
  
- 4) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent d'halogénéation est choisi parmi les composés organiques aliphatiques fluorés saturés et leurs mélanges.

- 5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on réalise l'halogénéation à une température comprise entre 450 et 500°C.
- 6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'agent d'halogénéation a une tension de vapeur supérieure à 40 kPa à une température de 200 à 230°C.
- 7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent d'halogénéation a une tension de vapeur comprise entre 40 et 53 kPa à une température de 200 à 230°C.
- 8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'agent d'halogénéation est choisi parmi les composés ayant un rapport atomique halogène/carbone égal ou supérieur à 1, et leurs mélanges.
- 9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'agent d'halogénéation est choisi parmi les paraffines halogénées contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et leurs mélanges.
- 10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'agent d'halogénéation est choisi dans le groupe comprenant le tétrachlorure, le tétrabromure et le tétrafluorure de carbone, le chloroforme, le bromoforme, le fluoroforme, l'hexachloroéthane, le pentachloroéthane et le difluorométhane.
- 11) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'agent d'halogénéation est choisi parmi les éthers halogénés contenant de 2 à 4 atomes de carbone, et leurs mélanges.

- 12) Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que l'agent halogénant est choisi parmi le di-pentachloroéthyl éther, le di-tri-chlorométhyl éther, leurs homologues bromés, et leurs mélanges.
- 13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le véhiculeur gazeux non-réducteur est choisi parmi l'azote, le dioxyde de carbone, l'oxygène et leurs mélanges.
- 14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la mise en contact a lieu pendant une période de temps suffisante pour fixer de 0,1 à 1 % en poids d'halogène sur la TEA-silicate.
- 15) Silice cristalline polymorphe de type TEA-silicate stabilisée à l'aide du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

---

Bruxelles, le

Par Pon de la Société dite LABOFINA S.A.