

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 735 488

②1 N° d'enregistrement national : **95 07194**

⑤1 Int Cl⁶ : C 10 G 35/085, C 07 C 15/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.06.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 20.12.96 Bulletin 96/51.

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) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : ALARIO FABIO, DEVES JEAN MARIE
et EUZEN PATRICK.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : SOCIETE DE PROTECTION DES
INVENTIONS.

⑤4 PROCÉDE DE TRANSFORMATION CATALYTIQUE D'HYDROCARBURES EN COMPOSÉS AROMATIQUES AVEC UN CATALYSEUR CONTENANT DES LANTHANIDES.

⑤7 L'invention concerne un procédé de transformation d'hydrocarbures en composés aromatiques, en particulier de reformage catalytique des essences de production de composés aromatiques à partir d'hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques, dans lequel la charge à traiter est soumise à l'action d'un catalyseur. Ce catalyseur comprend une matrice constituée de 0 à 100% en poids d'alumine de transition η , ce complément à 100% en poids de matrice étant l'alumine de transition γ et:

- au moins un métal dopant choisi dans le groupe des lanthanides,
- au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,
- au moins un métal noble de la famille platine, et
- au moins un métal promoteur choisi dans le groupe formé par l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène.

FR 2 735 488 - A1



**PROCEDE DE TRANSFORMATION CATALYTIQUE D'HYDROCARBURES
EN COMPOSES AROMATIQUES AVEC UN CATALYSEUR CONTENANT
DES LANTHANIDES**

5

DESCRIPTION

La présente invention concerne un procédé de transformation catalytique d'hydrocarbures en composés aromatiques utilisable pour le reformage des essences et la production d'aromatiques.

De façon plus précise, elle concerne un procédé de ce type utilisant comme catalyseur un catalyseur qui comprend une matrice constituée d'alumine de transition η ou d'alumine de transition γ , ou encore d'un mélange de ces deux alumines, au moins un métal dopant choisi dans le groupe des lanthanides, au moins un halogène, au moins un métal noble et au moins un métal promoteur.

Le reformage catalytique est un procédé permettant d'améliorer l'indice d'octane des coupes pétrolières et en particulier de l'essence lourde de distillation par transformation des n-paraffines et des naphtènes en hydrocarbures aromatiques.

L'opération de reformage catalytique consiste donc à transformer d'une part les n-paraffines en C₇-C₁₀ en aromatiques et en paraffines légères et d'autre part les naphtènes en C₇-C₁₀ en aromatiques et en paraffines légères. Ces réactions sont illustrées notamment par la transformation par déshydrogénation des cyclohexanes et la déhydroisomérisation des alkylcyclopentanes pour donner des aromatiques, le méthylcyclohexane donnant par exemple du toluène, ainsi que par la transformation par cyclisation des n-paraffines en aromatiques, le n-heptane donnant par exemple du toluène.

Lors du reformage catalytique se produisent également des réactions de craquage des n-paraffines lourdes en paraffines légères conduisant notamment à des produits en C1-C4 essentiellement du propane, de l'isobutane : ces réactions sont préjudiciables au rendement en reformat.

Enfin, il se produit également la formation de coke par condensation de noyaux aromatiques formant un produit solide, riche en carbone qui se dépose sur le catalyseur.

Ces catalyseurs de reformage sont extrêmement sensibles, outre le coke, à divers poisons susceptibles de dégrader leur activité : en particulier le soufre, l'azote, les métaux et l'eau.

Le coke, en se déposant sur la surface du catalyseur entraîne une perte d'activité au cours du temps qui conduit à des températures de fonctionnement plus élevées, un rendement en reformat plus faible, et un rendement en gaz plus important.

De ce fait et eu égard à la régénération du catalyseur, le procédé de reformage catalytique peut être mis en oeuvre de deux manières différentes : de manière semi-régénérative ou cyclique et de manière continue. Dans le premier cas, le procédé est réalisé en lit fixe, dans le second en lit mobile.

Dans le procédé semi-régénératif, pour compenser la perte d'activité du catalyseur, on augmente progressivement la température puis l'installation est arrêtée pour procéder à la régénération du catalyseur en éliminant le coke. Dans le reformage cyclique qui est en fait une variante du procédé semi-régénératif, l'installation comporte plusieurs réacteurs en série et chacun est mis hors service à tour de rôle, les dépôts de coke sont éliminés du catalyseur mis hors circuit et le

catalyseur est régénéré tandis que les autres réacteurs restent en fonctionnement.

Dans le reformage continu, les réacteurs mis en oeuvre sont des réacteurs à lit mobile opérant à basse pression (moins de 15 bars), ce qui permet d'améliorer de façon importante les rendements en reformat et en hydrogène en favorisant les réactions d'aromatization au détriment de celle de craquage, par contre la formation de coke est fortement accélérée. Le catalyseur traverse les réacteurs puis une section régénératrice.

Du fait des réactions chimiques mises en jeu dans les procédés de reformage, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur bifonctionnel qui associe deux types d'activité : à savoir l'activité hydrogénante-déshydrogénante d'un métal en particulier d'un métal noble tel que le platine, éventuellement associé à d'autres métaux comme le rhénium ou l'étain, dits métaux promoteurs, ce métal étant déposé à la surface d'une matrice poreuse. Cette matrice d'alumine contient un halogène, de préférence un chlorure qui fournit la fonction acide nécessaire aux isomérisations, aux cyclisations et aux réactions de craquage.

Les matrices généralement utilisées sont choisies parmi les oxydes réfractaires des métaux des groupes II, III et IV de la classification périodique des éléments. Le plus souvent l'oxyde d'aluminium de formule générale $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ est utilisé. Sa surface spécifique est comprise entre 150 et 400 m^2/g . Cet oxyde dans lequel n est compris entre 0 et 0,6, est classiquement obtenu par déshydratation contrôlée d'hydroxydes dans lesquels $1 \leq n \leq 3$. Ces hydroxydes amorphes sont eux-mêmes préparés par précipitation en milieu aqueux de sels d'aluminium par des sels

alcalins. Les conditions de précipitation et de mûrissement déterminent plusieurs formes d'hydroxydes dont les plus communs sont la boehmite (n=1), la gibbsite et la bayérite (n=3). En fonction des conditions hydrothermiques de traitements, ces hydroxydes donnent plusieurs oxydes ou alumines de transition. On dénombre ainsi les formes ρ , γ , η , χ , θ , δ , κ , et α qui se différencient essentiellement par l'organisation de leur structure cristalline. Lors de traitements thermiques, ces différentes formes sont susceptibles d'évolution entre elles, selon une filiation complexe qui dépend des conditions opératoires du traitement. La forme α qui présente une surface spécifique et une acidité presque nulles, est la plus stable à haute température. Pour les catalyseurs, en particulier pour les catalyseurs de reformage, l'alumine de transition de forme γ est la plus souvent employée, en raison du compromis qu'elle présente entre ses propriétés d'acidité et de stabilité thermique.

Comme indiqué ci-dessus, la fonction hydrogénation-déshydrogénation est de préférence fournie par un métal noble du groupe VIII de la classification périodique.

Beaucoup de travaux ont notamment porté sur la fonction déshydrogénante de ces catalyseurs et plus précisément sur la nature et le mode d'introduction du métal promoteur ajouté au platine. Ce second métal a pour principal effet de promouvoir l'activité déshydrogénante du platine. Dans certains cas, ce second métal ou promoteur, a également pour effet de limiter la perte de dispersion des atomes de platine à la surface du support. Cette perte de dispersion est en partie responsable de la désactivation du catalyseur.

Parmi l'ensemble des métaux promoteurs étudiés, deux métaux tiennent une place prépondérante : le rhénium et l'étain. En effet, ce sont ces deux métaux qui procurent vraisemblablement les meilleurs effets de promotion du platine.

Ainsi, l'utilisation de rhénium a permis, en particulier, d'accroître la stabilité du catalyseur vis-à-vis de sa désactivation par dépôt de coke. Ce type de catalyseur est utilisé le plus souvent dans des unités à lit fixe. Et grâce à ce gain de stabilité, la durée des cycles réactionnels compris entre deux régénérations, a pu être augmentée.

L'étain, quant à lui, a permis d'améliorer les performances de ces catalyseurs lorsqu'ils sont utilisés à basse pression. Cette amélioration conjointe à leur plus faible activité craquante, a permis d'obtenir des rendements en reformat améliorés surtout dans les procédés à régénération continue fonctionnant à basse pression opératoire. Des catalyseurs de ce type pouvant contenir du rhénium, de l'étain ou encore du plomb ont été notamment décrits dans US-A-3 700 588 et US-A-3 415 737.

Le catalyseur doit présenter pour la transformation des hydrocarbures un niveau maximum d'activité mais, en plus, il doit activer cette transformation avec la plus grande sélectivité possible. En particulier, les pertes d'hydrocarbures sous forme de produits légers contenant de 1 à 4 atomes de carbone doivent être limitées. La fonction acide est nécessaire aux réactions produisant des aromatiques et améliorant l'indice d'octane. Malheureusement, cette fonction est également responsable des réactions de craquage qui conduisent à la formation des produits légers. Par conséquent, il est clair que l'optimisation de la qualité de cette fonction acide est importante

pour gagner encore en sélectivité sans, pour autant, diminuer l'activité du catalyseur.

Les catalyseurs doivent également être rendus plus stables, c'est-à-dire résistants à l'empoisonnement par le coke.

D'autre part, on a vu que les catalyseurs sont utilisés soit dans des procédés à lit fixe, soit dans des procédés à lit mobile. Dans ces derniers, les catalyseurs subissent un grand nombre de régénérations. Ces traitements qui consistent, entre autres, à brûler le coke déposé sur le catalyseur, se déroulent à haute température et en présence de vapeur d'eau. Malheureusement, ces conditions sont favorables à la dégradation du catalyseur. Il est donc important de rechercher à augmenter la résistance des catalyseurs dans ces conditions.

En outre, ces catalyseurs se présentent sous forme d'extrudés ou de billes d'une taille suffisante de manière à laisser un passage relativement facile aux réactifs et produits gazeux. L'usure de ces catalyseurs en particulier par frottement dans les unités à lit mobile, provoque la formation de poussières et de grains plus fins. Ces grains plus fins perturbent l'écoulement gazeux et obligent à augmenter la pression d'entrée des réactifs, voire, dans certains cas, à arrêter l'opération de l'unité. De plus, dans les unités à lit mobile, cette usure progressive a pour conséquence de perturber la circulation du catalyseur et de nécessiter l'appoint fréquent de catalyseur neuf.

Un catalyseur tel qu'un catalyseur de reformage doit donc répondre à un grand nombre d'exigences dont certaines peuvent apparaître comme étant contradictoires. Ce catalyseur doit tout d'abord présenter la plus grande activité possible permettant d'obtenir des rendements élevés, mais cette activité

doit se conjuguer avec la plus grande sélectivité possible, c'est-à-dire que les réactions de craquage conduisant à des produits légers contenant de 1 à 4 atomes de carbone doivent être limitées.

5 D'autre part, le catalyseur doit présenter une grande stabilité vis-à-vis de sa désactivation par dépôt de coke ; le catalyseur doit également avoir une excellente résistance à la dégradation lorsqu'il doit subir les conditions extrêmes régnant dans les
10 opérations de régénération répétées qu'il doit subir.

Dans le cas du procédé de reformage continu mettant en oeuvre des réacteurs à lit mobile et comme cela est mentionné ci-dessus, les catalyseurs sont également soumis à une usure intense et progressive par
15 frottement qui conduit à une diminution sensible de leur surface spécifique et à la formation de "fines" préjudiciables au fonctionnement de l'installation. Les catalyseurs actuellement disponibles, s'ils peuvent répondre à l'une ou à plusieurs de ces conditions, ne
20 satisfont pas à l'ensemble des exigences mentionnées ci-dessus.

L'objet de l'invention est donc de fournir un procédé de transformation d'hydrocarbures utilisant un catalyseur qui présente à la fois toutes les
25 propriétés énumérées dans ce qui précède et en particulier des performances catalytiques améliorées et une durée de vie accrue dans les réactions de reformage et de production d'aromatiques.

Ces objets et d'autres encore sont atteints
30 conformément à la présente invention par un procédé de transformation d'hydrocarbure en composés aromatiques qui consiste à mettre en contact une charge desdits hydrocarbures avec un catalyseur dans des conditions de température et de pression appropriées à ladite

transformation, ce procédé étant caractérisé en ce que le catalyseur comprend :

- une matrice constituée de 0 à 100 % en poids d'alumine de transition η , le complément à 100 % en poids de la matrice étant de l'alumine de transition γ , et

- au moins un métal dopant choisi dans le groupe des lanthanides,

- au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,

- au moins un métal noble de la famille du platine,

- et au moins un métal promoteur choisi dans le groupe formé par l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène.

On sait que dans le domaine des catalyseurs et notamment dans le domaine des catalyseurs de reformage, l'alumine de transition de forme γ est la plus souvent employée (voir ci-dessus). Selon l'invention, la matrice des catalyseurs peut aussi de manière surprenante, être constituée d'alumine de transition η ou d'un mélange d'alumine η et d'alumine γ .

Selon l'invention, lorsqu'on utilise un mélange d'alumine de transition γ et d'alumine de transition η , celui-ci peut comprendre jusqu'à 99 % ou plutôt jusqu'à 84 % en poids d'alumine η . De préférence, ce mélange comprend 3 à 70 % en poids, et mieux encore de 5 à 50 % en poids d'alumine de transition η , le complément à 100 % en poids du mélange étant de l'alumine de transition γ .

L'alumine de transition η est obtenue par calcination de bayérite sous air sec, à pression atmosphérique, entre 250 et 500°C et de préférence entre 300 et 450°C. La surface spécifique atteinte qui dépend de la température finale de calcination, se situe entre 300 et 500 m²/g. L'alumine γ provient, elle, de la boehmite par calcination sous air à une température comprise entre 450 et 600°C. La surface spécifique de l'alumine γ obtenue est comprise entre 100 et 300 m²/g.

Les structures de ces alumines de transition sont proches mais différenciables par la technique de diffraction des rayons X. Ces structures cristallines s'organisent selon un réseau cubique de type spinelle. Le paramètre cristallin de la forme η est $a=7.90\text{\AA}$ et $c=7.79\text{\AA}$.

Le catalyseur ainsi préparé répond de manière surprenante à l'ensemble des exigences posées ci-dessus pour un catalyseur. La présence sur la matrice d'alumine d'au moins un métal dopant choisi dans le groupe des lanthanides a notamment pour effet de préserver la matrice d'alumine ou d'alumines de sa perte de surface spécifique lors des différents traitements régénératifs subis par le catalyseur tandis que dans le même temps les performances catalytiques sont sensiblement maintenues, dans le procédé de l'invention.

Un catalyseur préféré de l'invention comprend :

- une matrice constituée de 0 à 100 % en poids d'alumine de transition η , le complément à 100 % en poids de la matrice étant de l'alumine de transition γ , et
- par rapport au catalyseur,
- de 0,001 à 10 % en poids d'au moins un métal dopant choisi dans le groupe des lanthanides,

- de 0,10 à 15,0 % en poids d'au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,

5 - de 0,01 à 2,00 % en poids d'au moins un métal noble de la famille du platine,

- de 0,005 à 10 % en poids d'au moins un métal promoteur choisi dans le groupe formé par l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le
10 chrome, le molybdène et le tungstène.

Un catalyseur encore préféré selon l'invention comprend :

- un support constitué d'une matrice d'alumine γ , d'alumine η ou d'un mélange d'alumine γ et d'alumine η ,
15 d'un ou plusieurs métal ou métaux dopants choisi(s) dans le groupe des lanthanides,

- au moins un halogène,

- un métal catalytique assurant la fonction de déshydrogénation du catalyseur, constitué par un ou
20 plusieurs métal ou métaux nobles de la famille du platine, et

- au moins un métal promoteur choisi parmi les métaux mentionnés ci-dessus.

Selon l'invention, la matrice en alumine ou en
25 alumines est modifiée par au moins un métal dopant choisi dans le groupe des lanthanides.

Selon l'invention, le catalyseur peut comprendre un ou plusieurs de ces métaux dopants et leur teneur totale dans le catalyseur exprimée en pourcentage en
30 poids par rapport au catalyseur est de 0,001 à 10 % en poids, de préférence de 0,005 à 5 % en poids et mieux encore de 0,01 à 0,50 % en poids.

Le groupe des lanthanides ou terres rares est constitué par les éléments de la famille du lanthane
35 dans le classement périodique de Mendeleef et dont les

numéros atomiques sont compris entre 57 et 71. Citons par exemple le cérium, le néodyme ou le praséodyme.

La teneur en métal dopant est choisie en particulier en fonction du réacteur utilisé pour mettre en oeuvre le procédé, la teneur en métal dopant étant plus élevée lorsqu'on utilise un réacteur à lit mobile.

De préférence, le métal dopant est le lanthane et/ou le cérium.

Le ou les halogène(s) utilisé(s) pour acidifier le support peuvent représenter au total 0,1 à 15 % en poids, de préférence 0,2 à 10 % en poids du catalyseur. De préférence, on utilise un seul halogène, en particulier le chlore.

Le catalyseur comprend également un ou plusieurs métaux promoteurs qui ont pour effet de promouvoir l'activité déshydrogénante du métal noble du groupe du platine et de limiter la perte de dispersion des atomes de métal noble à la surface de la matrice, qui est en partie responsable de la désactivation du catalyseur.

Les métaux promoteurs sont choisis en fonction du mode d'utilisation du catalyseur.

Ainsi, lorsque le catalyseur est destiné à être utilisé dans un procédé à lit fixe, le métal promoteur est choisi de préférence dans le groupe constitué par le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène, le tungstène, l'indium et le thallium.

Lorsque le catalyseur doit être utilisé dans un procédé à lit mobile, le métal promoteur est de préférence choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, l'indium, l'antimoine, le plomb, le thallium et le gallium.

Parmi ceux-ci, on préfère de plus le rhénium pour les procédés à lit fixe et l'étain pour les procédés à lit mobile, car ceux-ci procurent les meilleurs effets de promotion de l'activité du catalyseur.

La teneur totale en métal (métaux) promoteur(s) est par rapport au catalyseur de 0,005 à 10,00 % en poids, de préférence de 0,01 à 1 % en poids.

Lorsque le catalyseur ne contient qu'un seul métal promoteur, par exemple le rhénium ou l'étain, il est présent de préférence, à raison de 0,005 à 0,9 % en poids et mieux encore de 0,01 à 0,8 % en poids par rapport au catalyseur.

Le catalyseur de l'invention comprend de plus au moins un métal noble de la famille du platine à une teneur de 0,01 à 2,00 % en poids, de préférence de 0,10 à 0,80 % en poids.

Les métaux nobles susceptibles d'être utilisés sont le platine, le palladium, l'iridium ; on préfère le platine.

Le catalyseur de l'invention peut être préparé par dépôt de ses différents constituants sur la matrice en alumine. Le dépôt de chaque constituant peut être effectué, en totalité ou partiellement sur l'une ou les deux alumines de la matrice avant ou après mise en forme de celle-ci. Les constituants peuvent être déposés séparément ou simultanément dans n'importe quel ordre.

Ainsi, lorsqu'on utilise comme matrice un mélange d'alumines, on peut déposer les constituants du catalyseur sur les deux alumines ou sur l'une d'entre elles, de préférence sur l'alumine η avant d'effectuer le mélange des deux alumines et leur mise en forme.

On peut aussi effectuer le dépôt partiel ou total d'un ou de certains constituants sur les deux alumines ou l'une d'entre elles avant leur mélange, puis effectuer les autres dépôts après mélange des deux alumines, soit avant, soit après la mise en forme du mélange. Lorsqu'on dépose un ou plusieurs constituants avant de mélanger les deux alumines, on effectue, de

préférence le dépôt de métal dopant sur l'alumine de transition η .

Toutefois, selon l'invention, on préfère généralement mélanger les deux alumines avant de déposer les constituants métalliques et le ou les halogènes.

Aussi, selon l'invention, on peut préparer le catalyseur par un procédé comprenant les étapes suivantes :

10 a) préparation éventuellement par mélange puis par mise en forme d'une matrice d'alumine de transition γ , d'alumine de transition η , ou d'un mélange d'alumine de transition η et d'alumine de transition γ ,

15 b) dépôt sur au moins une des alumines de transition γ et η des constituants suivants, dans les pourcentages en poids donnés ci-dessous, qui se rapportent au poids total du catalyseur,

- de 0,001 à 10 %, de préférence de 0,005 à 5 % et mieux encore de 0,01 à 0,5 %, en poids d'au moins un métal dopant choisi dans le groupe des lanthanides,

- de 0,1 à 15 %, de préférence 0,2 à 10 %, en poids d'au moins un halogène choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,

25 - de 0,1 à 2 % et de préférence de 0,10 à 0,80 % d'au moins un métal noble de la famille du platine, et

- de 0,005 à 10 % et de préférence de 0,01 à 1,00 % en poids d'au moins un métal promoteur choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène ;

30 les étapes a) et b) pouvant être effectuées dans n'importe quel ordre, mais de préférence l'étape a) est effectivement l'étape b) et les dépôts de l'étape b)

pouvant être réalisés en partie seulement avant l'étape a) et pouvant être effectués dans n'importe quel ordre.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre de ce procédé, on prépare tout d'abord un support formé de la
5 matrice d'alumine et d'au moins un métal dopant, puis on dépose sur celui-ci le ou les métaux promoteurs, le ou les halogènes, et le ou les métaux nobles de la famille du platine.

Dans ce cas, on peut déposer le ou les métaux
10 dopants sur l'alumine ou le mélange d'alumines, avant ou après mise en forme.

De préférence, on dépose le ou les métaux dopants après mise en forme de la matrice d'alumine.

Le dépôt des différents constituants du
15 catalyseur peut être effectué par des techniques classiques, en phase liquide ou en phase gazeuse, à partir de composés précurseurs appropriés. Lorsque le dépôt est effectué sur la matrice en alumine mise en forme, les techniques employées peuvent être par
20 exemple l'imprégnation à sec, l'imprégnation par excès de solution ou l'échange ionique. Cette opération est suivie si nécessaire d'un séchage et d'une calcination à une température de 300 à 900 °C, de préférence en présence d'oxygène.

25 Le dépôt du métal ou des métaux dopant(s) choisi(s) dans le groupe des lanthanides peut être effectué par n'importe quelle technique, par exemple l'imprégnation à sec, l'imprégnation par excès de solution ou l'échange ionique et intervenir à n'importe
30 quel stade du procédé de préparation du catalyseur. Lorsque ce dépôt est réalisé après la mise en forme de la matrice d'alumine, on utilise, de préférence, l'imprégnation en milieu aqueux par excès de solution, suivie d'un séchage pour éliminer le solvant

d'imprégnation et d'une calcination sous air à une température comprise par exemple entre 300 et 900°C.

Ces métaux dopants peuvent être déposés par l'intermédiaire de composés tels que par exemple les oxydes, les halogénures, les oxyhalogénures, les nitrates, les carbonates, les acétates, les sulfates ou les oxalates desdits éléments.

Le dépôt du ou des métaux nobles de la famille du platine peut être effectué également par des techniques classiques, notamment l'imprégnation à partir d'une solution aqueuse ou non contenant un sel ou un composé du métal noble. A titre d'exemple de sels ou de composés utilisables, on peut citer l'acide chloroplatinique, les composés ammoniacés, le chloroplatinate d'ammonium, le dichlorure de platine dicarbonyle, l'acide hexahydroxyplatiniq, le chlorure de palladium et le nitrate de palladium.

Dans le cas du platine, les composés ammoniacés peuvent être par exemple les sels de platine IV hexamines de formule $Pt(NH_3)_6X_4$, les sels de platine IV halogénopentamines de formule $(PtX(NH_3)_5)X_3$, les sels de platine tétrahalogénodiamines de formule $PtX_4(NH_3)_2X$, les complexes de platine avec les halogènes-polycétones et les composés halogénés de formule $H (Pt(aca)_2X)$ dans lesquels l'élément X est un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore, le fluor, le brome et l'iode, et de préférence le chlore, et le groupe aca représente le reste de formule $C_5H_7O_2$ dérivé de l'acétylacétone. L'introduction du métal noble de la famille du platine est de préférence effectuée par imprégnation à l'aide d'une solution aqueuse ou organique de l'un des composés organométalliques cités ci-dessus. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut citer les hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques ou aromatiques, et les

composés organiques halogénés ayant par exemple 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 des mélanges de solvants.

Après introduction du métal noble, on effectue de préférence un séchage et une calcination, par exemple à une température de 400 à 700°C.

Le dépôt du ou des métaux nobles de la famille du platine peut intervenir à tout moment lors de la préparation du catalyseur. Il peut être effectué isolément ou simultanément au dépôt d'autres constituants, par exemple du ou des métaux promoteurs. Dans ce dernier cas, on peut utiliser pour l'imprégnation une solution contenant tous les constituants à introduire simultanément.

Le dépôt du ou des métaux promoteurs peut être effectué également par des techniques classiques à partir de composés précurseurs tels que les halogénures, les nitrates, les acétates, les tartrates, les citrates, les carbonates et les oxalates de ces métaux. Tout autre sel ou oxyde de ces métaux soluble dans l'eau, les acides, ou dans un autre solvant approprié, convient également comme précurseur. A titre d'exemples de tels précurseurs, on peut ainsi citer les rhénates, les chromates, les molybdates et les tungstates. On peut aussi introduire le ou les métaux promoteurs, par mélange d'une solution aqueuse de leur(s) composé(s) précurseur(s) avec l'alumine ou les alumines avant mise en forme, suivie d'une calcination sous air à une température comprise entre 400 et 900°C.

L'introduction du ou des métaux promoteurs peut être également effectuée à l'aide d'une solution d'un composé organométallique desdits métaux dans un solvant organique. Dans ce cas, on effectue de préférence ce

dépôt après celui du ou des métaux nobles de la famille du platine et calcination du solide, suivie éventuellement d'une réduction à l'hydrogène à haute température, par exemple entre 300 et 500°C. Les
5 composés organométalliques sont choisis dans le groupe constitué par les complexes dudit métal promoteur, en particulier les complexes polycétoniques et les hydrocarbylmétaux tels que les alkyl, cycloalkyl, aryl, alkylaryl et arylalkyl métaux. On peut également
10 employer des composés organohalogénés. On peut citer en particulier le tétrabutylétain dans le cas où le métal promoteur est l'étain, le tétraéthylplomb dans le cas où le métal promoteur est le plomb et le triphénylindium dans le cas où le métal promoteur est
15 l'indium. Le solvant d'imprégnation peut être choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures paraffiniques, naphéniques ou aromatiques contenant de 6 à 12 atomes de carbone par molécule et les composés organiques halogénés contenant de 1 à 12 atomes de
20 carbone par molécule. On peut citer par exemple le n-heptane, le méthylcyclohexane et le chloroforme. On peut aussi utiliser des mélanges des solvants définis ci-dessus.

L'halogène, par exemple le chlore, peut être
25 introduit dans le catalyseur en même temps qu'un autre constituant métallique, par exemple dans les cas où on utilise un halogénure comme composé précurseur du métal de la famille du platine, du métal promoteur ou du métal dopant. On peut aussi effectuer cette
30 introduction par imprégnation solide au moyen d'une solution aqueuse contenant un acide ou un sel halogéné. Par exemple, le chlore peut être déposé en utilisant une solution d'acide chlorhydrique. On peut encore effectuer l'introduction de chlore par calcination du
35 catalyseur à une température allant par exemple de 400

à 900°C, en présence d'un composé organique contenant l'halogène comme par exemple CCl₄, CH₂Cl₂ et CH₃Cl.

Bien entendu, on peut introduire simultanément au moins deux constituants du catalyseur, par exemple à partir d'une solution comprenant des composés précurseurs de ceux-ci. On peut aussi introduire les constituants successivement dans n'importe quel ordre, à partir de solutions distinctes. Dans ce dernier cas, on peut procéder à des séchages et/ou des calcinations intermédiaires.

La mise en forme de la matrice d'alumine ou en mélange d'alumines peut être réalisée en utilisant les techniques de mise en forme des catalyseurs connues de l'homme de l'art telles que par exemple : l'extrusion, la coagulation en goutte, la dragéification, le séchage par atomisation ou encore le pastillage.

De manière préférée, le procédé de préparation comprend les étapes successives suivantes :

- a) mise en forme de la matrice d'alumine γ ou d'alumine η ou d'un mélange d'alumine γ et d'alumine η ,
- b) dépôt sur cette matrice d'au moins un métal dopant choisi dans le groupe des lanthanides,
- c) dépôt d'au moins un métal promoteur choisi parmi l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène,
- d) introduction d'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, et
- e) dépôt d'au moins un métal noble de la famille du platine.

Après mise en forme de la matrice et dépôt de tous les constituants, on peut procéder à un traitement thermique final entre 300 et 1000°C, qui peut ne comporter qu'une seule étape à une température de 400 à

900°C de préférence, et sous atmosphère contenant de l'oxygène, et de préférence en présence d'oxygène libre ou d'air. Ce traitement correspond généralement au séchage-calcination suivant le dépôt du dernier
5 constituant.

Après mise en forme de la matrice et dépôt de tous les constituants, on effectue de préférence un traitement thermique complémentaire qui peut être réalisé à une température de 300 à 1000°C, de
10 préférence de 400 à 700°C, dans une atmosphère gazeuse contenant de la vapeur d'eau et éventuellement un halogène tel que le chlore.

Ce traitement peut être effectué en lit traversé par un courant de gaz ou en atmosphère statique. De
15 préférence, l'atmosphère gazeuse contient de l'eau et éventuellement au moins un halogène. La teneur molaire en eau est comprise entre 0,05 et 100 %, de préférence entre 1 et 50 %. La teneur molaire en halogène est comprise entre 0 et 20 %, de préférence entre 0 et
20 10 %, et de préférence encore entre 0 et 2 %. La durée de ce traitement est variable en fonction des conditions de température, pression partielle d'eau et quantité de catalyseur. Cette valeur est
25 avantageusement comprise entre une minute et 30 heures, de préférence de 1 à 10 heures. L'atmosphère gazeuse utilisée est par exemple à base d'air, d'oxygène, ou d'un gaz inerte tel que l'argon ou l'azote.

Le rôle de ce traitement à haute température en présence d'eau est important. Comme cela est montré
30 dans les exemples décrits ci-après, la présence d'au moins un élément du groupe des lanthanides, préserve la matrice d'alumine ou d'alumines de sa perte de surface spécifique lors des différents traitements régénératifs. De façon inattendue, un traitement
35 thermique sévère en présence d'eau et éventuellement

d'halogène appliqué à ce type de catalyseur contenant au moins un élément du groupe des lanthanides; a pour effet, non seulement de maintenir la moindre perte de surface spécifique, mais permet de plus d'améliorer significativement les performances catalytiques dans les réactions de reformage et de production d'aromatiques, par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur préparés selon des procédés n'incluant pas l'étape finale de traitement à haute température en présence d'eau et d'au moins un halogène, de préférence le chlore.

A l'issue de la préparation selon l'invention, le catalyseur calciné peut avantageusement subir un traitement d'activation sous hydrogène à haute température, par exemple comprise entre 300 et 550°C. La procédure de traitement sous hydrogène consiste par exemple en une montée lente de la température sous courant d'hydrogène jusqu'à la température maximale de réduction, comprise généralement entre 300 et 550°C et de préférence entre 350 et 450°C, suivie d'un maintien à cette température pour une durée allant en général de 1 à 6 heures.

Selon l'invention, on utilise le catalyseur décrit ci-dessus pour la transformation d'hydrocarbures, et plus particulièrement dans les procédés de reformage des essences et de production d'aromatiques.

Les procédés de reformage permettent d'augmenter l'indice d'octane des fractions essences provenant de la distillation du pétrole brut et/ou d'autres procédés de raffinage.

Les procédés de production d'aromatiques fournissent les bases (benzène, toluène et xylène) utilisables en pétrochimie. Ces procédés revêtent un intérêt supplémentaire en contribuant à la production

de quantités importantes d'hydrogène indispensable pour les procédés d'hydrotraitement de la raffinerie.

Ces deux procédés se différencient par le choix de conditions opératoires et la composition de la charge.

La charge typique traitée par ces procédés contient des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule. Cette charge est définie, entre autres, par sa densité et sa composition pondérale.

Pour mettre en oeuvre ces procédés, on met en contact la charge d'hydrocarbures avec le catalyseur de la présente invention, dans des conditions appropriées, par exemple à une température de 400 à 700°C, sous une pression allant de la pression atmosphérique à 4 MPa, en utilisant la technique du lit mobile ou du lit fixe.

Généralement la mise en contact est effectuée avec un débit massique de charge traitée par unité de masse de catalyseur et par heure allant de 0,1 à 10 kg/kg.h. La pression opératoire peut être fixée entre la pression atmosphérique et 4 MPa. Lorsqu'on opère en lit fixe, la pression est de préférence de 1 à 2 MPa, lorsqu'on opère en lit mobile, la pression est de préférence de 0,1 à 0,9 MPa.

Une partie de l'hydrogène produit est recyclé selon un taux de recyclage molaire allant de 0,1 à 8. Le taux est le rapport débit d'hydrogène recyclé sur débit de charge.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples qui suivent, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

L'invention va maintenant être décrite dans les exemples de réalisation suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur selon l'invention comprenant une matrice formée d'un mélange d'alumine γ et d'alumine η sur laquelle sont déposées du lanthane, du platine, du rhénium et du chlore.

5 a) mise en forme de la matrice en alumine

La matrice est préparée par mélange mécanique d'une poudre d'alumine γ de surface spécifique égale à $220 \text{ m}^2/\text{g}$ et d'une poudre d'alumine η de surface spécifique égale à $320 \text{ m}^2/\text{g}$ qui avait été
10 préparée par calcination de bayérite. La proportion d'alumine η est de 40 % en poids. Le mélange est ensuite mis en forme par extrusion. La matrice extrudée est calciné sous un courant d'air sec à 520°C pendant 3 heures.

15 b) dépôt de lanthane

Après refroidissement, la matrice obtenue dans l'étape a) est mise au contact d'une solution aqueuse de nitrate de lanthane hexahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La concentration de cette solution est de 32,0 g
20 de lanthane par litre. Cette mise au contact est réalisée à température ambiante pendant 1 h. Puis le support ainsi imprégné est séché à 120°C pendant 15 h et calciné à 530°C sous un courant d'air sec pendant 2 h.

25 c)d)e) Dépôt de platine, de rhénium et de chlore.

On effectue un dépôt de platine de rhénium et de chlore sur une partie du support obtenu dans l'étape b).

30 Le platine est déposé lors d'une première imprégnation du support par une solution aqueuse contenant par litre :

8,20 g de chlore sous forme d' HCl ,

1,00 g de platine sous forme d' H_2PtCl_6 .

La solution est laissée au contact du support pendant 2 h. Après essorage et séchage pendant 4 h à 120°C, le support imprégné est calciné à 530°C pendant 3 h sous un courant d'air sec. Puis le rhénium est déposé par une deuxième imprégnation par une solution aqueuse contenant par litre :

4,20 g de chlore sous forme d'HCl,

1,50 g de rhénium sous forme de ReCl₃.

Après séchage, le support imprégné est calciné à 530°C pendant 2 h sous un courant d'air sec.

f) traitement thermique en présence d'eau et de chlore.

Le produit obtenu après les étapes c) d) e) ci-dessus est traité à 510°C pendant 2 h sous un courant de 2000 dm³/h d'air pour 1 kg de solide. Cet air contient de l'eau et du chlore injectés dans une zone de préchauffage située en amont du lit de solide. Les concentrations molaires en eau et chlore sont respectivement égales à 1 % et 0,05 %.

Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur selon l'invention comprenant une matrice d'alumine γ et d'alumine η sur laquelle sont déposés du cérium, du platine, du rhénium et du chlore.

a) Mise en forme de la matrice

La matrice d'alumine est préparé de la même manière que dans l'exemple 1, étape a) par mélange mécanique d'une poudre d'alumine γ et d'une poudre d'alumine η extrusion et calcination.

b) Dépôt de cérium

La matrice obtenue dans l'étape a) est mise au contact d'une solution aqueuse de nitrate de cérium hexahydraté Ce(NO₃)₃ · 6H₂O. La concentration de cette solution est de 32,3 g de cérium par litre. Cette mise au contact est réalisée à température ambiante pendant 1 h. Puis les extrudés sont séchés à 120°C pendant 15 h

et calcinés à 530°C sous un courant d'air sec pendant 2 h.

c)d)e) Dépôt de platine, de rhénium et de chlore.

5 Le dépôt de platine, de rhénium et de chlore est effectué sur le produit obtenu dans l'étape b) ci-dessus exactement de la même manière que dans l'exemple 1 étape c).

10 f) Traitement thermique en présence d'eau et de chlore.

Le produit obtenu à l'issue des étapes c)d)e) ci-dessus est traité exactement de la même manière que dans l'exemple 2.

Exemple 3 (comparatif)

15 Dans cet exemple, on suit sensiblement le même mode opératoire que dans l'Exemple 1, mais dans l'étape a) on utilise uniquement de l'alumine γ , on ne dépose pas de lanthane ou de cérium et on ne réalise pas de traitement hydrothermique final.

20 a) Mise en forme de la matrice

On prépare matrice par extrusion d'une poudre d'alumine γ dont la surface spécifique est de 220 m²/g. La matrice extrudée est ensuite calcinée dans un courant d'air sec à 520°C pendant 3 h.

25 b) Dépôt de platine, de rhénium et chlore

Le dépôt de platine, de rhénium et de chlore est effectué sur la matrice obtenue à l'issue de l'étape a) ci-dessus exactement de la même manière que dans l'étape "c)d)e)" des exemples 1) et 2).

30 Les caractéristiques des catalyseurs ainsi préparées sont regroupées dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

Catalyseur	proportion alumine η (% poids)	teneur en platine (% poids)	teneur en rhénium (% poids)	teneur en chlore (% poids)	teneur en lanthane (% poids)	teneur en cérium (% poids)	surface spécifique (m ² /g)
Ex. 3	0	0,23	0,35	1,12	0	0	216
Ex. 1	40	0,21	0,32	1,15	0,21	0	245
Ex. 2	40	0,22	0,34	1,14	0	0,23	243

Exemple 4 :5 Performance des catalyseurs

Les catalyseurs préparés ci-dessus dans les exemples 1, 2 et 3 ont été testés en transformation d'une charge dont les caractéristiques sont les suivantes

10	masse volumique à 20°C	0,742 kg/dm ³
	indice d'octane recherche	~41
	teneur en paraffines	52,2 % poids
	teneur en naphtènes	32,4 % poids
	teneur en aromatiques	15,4 % poids

15 Les conditions opératoires suivantes ont été utilisées :

	température	495°C
	pression totale	1,5 MPa
	débit massique de charge (en kg.h ⁻¹)	
20	par kilogramme de catalyseur	2,0 h ⁻¹

Les performances des catalyseurs sont reportées dans le tableau II ci-dessous, et sont exprimées au travers des rendements pondéraux et de l'indice d'octane recherche du reformat.

TABLEAU II

Catalyseur	rendement reformat (% poids)	rendement hydrogène (% poids)	rendement en aromatiques (% poids)	rendement en C4 (%poids)	$\frac{\text{C4}}{\text{aromatiques}}$
Exemple 3	84,2	3,0	58,5	12,8	0,22
Exemple 1	85,6	3,2	58,3	11,2	0,19
Exemple 2	85,0	3,2	58,4	11,8	0,20

5 Si l'on compare les performances des catalyseurs des exemples 1 et 3 d'une part et celles des catalyseurs des exemples 2 et 3 d'autre part, on constate que les catalyseurs des exemples 1 et 2 utilisés dans un procédé selon l'invention ont des
10 performances nettement améliorées par rapport au catalyseur de l'exemple 3 qui représente l'art antérieur.

En effet, les rendements en produits légers de craquage C4 obtenus lors du test des deux
15 catalyseurs des exemples 1 et 2 utilisés dans un procédé selon l'invention, sont très significativement inférieurs à ceux observés sur le catalyseur comparatif de l'exemple 3.

Ainsi, on s'aperçoit que le rapport des
20 rendements en produits de craquage C4 sur les rendements en composés aromatiques, dénommé C4/aromatiques dans le tableau ci-dessus, est inférieur pour les deux catalyseurs des exemples 1 et 2 utilisés dans un procédé selon l'invention. La sélectivité des
25 catalyseurs vis-à-vis des produits aromatiques recherchés, sera d'autant plus forte que ce rapport est faible.

Les catalyseurs des exemples 1 et 2
utilisés dans un procédé selon l'invention, contenant
en plus par rapport au catalyseur comparatif de
l'exemple 3 de l'alumine η , du lanthane et du cérium
5 respectivement, et ayant subi avantageusement un
traitement thermique en présence d'eau et de chlore,
présentent des caractéristiques améliorées par rapport
au catalyseur comparatif de l'exemple 3, notamment des
sélectivités en produits de craquage plus faibles, et
10 donc des sélectivités en produits aromatiques
améliorées.

REVENDICATIONS

1. Procédé de transformation d'hydrocarbures en composés aromatiques consistant à
5 mettre en contact une charge desdits hydrocarbures avec un catalyseur dans des conditions de température et de pression appropriées à ladite transformation, caractérisé en ce que le catalyseur comprend :
- 10 - une matrice constituée de 0 à 100 % en poids d'alumine de transition η , le complément à 100 % en poids de la matrice étant de l'alumine de transition γ , et
 - au moins un métal dopant choisi dans le groupe des lanthanides.
 - 15 - au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,
 - au moins un métal noble de la famille du platine, et
 - au moins un métal promoteur choisi dans le
20 groupe formé par l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel
25 la matrice du catalyseur comprend de 0 à 84 % en poids d'alumine de transition η .
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la matrice du catalyseur comprend de 3 à 70 % en poids d'alumine de transition η .
- 30 4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la matrice du catalyseur comprend de 5 à 50 % poids d'alumine de transition η .
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur comprend, exprimé en
35 pourcentage en poids par rapport au catalyseur :

- de 0,001 à 10 % d'au moins un métal dopant choisi dans le groupe des lanthanides,

- de 0,10 à 15 % d'au moins un halogène choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,

- de 0,01 à 2,00 % d'au moins un métal noble de la famille du platine, et

- de 0,005 à 10,00 % d'au moins un métal promoteur choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la teneur totale en métal dopant du catalyseur est de 0,005 à 5 % en poids.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la teneur totale en métal dopant du catalyseur est de 0,01 à 0,5 % en poids.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la teneur en halogène du catalyseur est de 0,2 à 10 % en poids.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la teneur totale en métal noble du catalyseur est de 0,1 à 0,8 % en poids.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le métal promoteur du catalyseur est choisi dans le groupe formé par l'étain, le germanium, l'indium, l'antimoine, le plomb, le thallium, le gallium.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le métal promoteur du catalyseur est l'étain.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le métal promoteur du

catalyseur est choisi dans le groupe formé par le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène, le tungstène, l'indium et le thallium.

5 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le métal promoteur du catalyseur est le rhénium.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la teneur totale en métal promoteur du catalyseur est de 0,01 à 1 % en poids.

10 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le catalyseur comprend de 0,005 à 0,9 % en poids d'un seul métal promoteur.

15 16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel la teneur en métal promoteur du catalyseur est de 0,01 à 0,8 % en poids.

17 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel le métal dopant du catalyseur est le lanthane et/ou le cérium.

20 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel l'halogène du catalyseur est le chlore.

25 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le métal noble du catalyseur est le platine.

30 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que, avant de mettre en contact le catalyseur avec la charge d'hydrocarbures, on soumet celui-ci à un traitement thermique, effectué pendant une durée de 1 minute à 30 heures, sous une atmosphère gazeuse comprenant de l'eau dont la teneur molaire est de 0,05 à 100 %.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse comprend de

plus au moins un halogène dont la teneur molaire est d'au plus 20 %.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel la charge d'hydrocarbures contient des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques ayant 5 à 12 atomes de carbone, et on effectue la mise en contact de cette charge avec le catalyseur à une température de 400 à 700°C, sous une pression allant de la pression atmosphérique à 4 MPa.

23. Procédé selon les revendications 5, 12 et 22 dans lequel la pression est de 1 à 2 MPa.

24. Procédé selon les revendications 5, 10 et 22, dans lequel la pression est de 0,1 à 0,9 MPa.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que la mise en contact de la charge d'hydrocarbures avec le catalyseur est effectuée avec un débit massique de charge allant de 0,1 à 10 kg de charge par kg de catalyseur et par heure.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, dans lequel la transformation d'hydrocarbures est un reformage.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US-A-3 915 845 (UOP) * le document en entier *	1,2, 5-11, 14-26	
Y	---	3,4	
Y	EP-A-0 034 228 (MOBIL OIL) * revendications 1-8,10-32 * ---	3,4	
X	US-A-4 165 276 (UOP) * colonne 6, ligne 51 - ligne 60; revendications 1-18 * * colonne 8, ligne 19 - ligne 20 * ---	1,2,5-9, 12-26	
X	FR-A-2 187 887 (IFP) * le document en entier *	1,2,5-9, 12,14-26	
X	FR-A-2 280 426 (COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE) * le document en entier *	1,2, 5-11, 14-26	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
			C10G B01J
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		10 Janvier 1996	Michiels, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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 : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1
EPO FORM 1503 03.82 (POMC13)