

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 128 132**

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

②① N° d'enregistrement national : **21 11093**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **B 01 J 21/06 (2020.12)**, B 01 J 21/12, 23/46, 23/70,  
C 07 C 5/22, C 10 G 45/60

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 19.10.21.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 21.04.23 Bulletin 23/16.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : IFP Energies nouvelles EPIC — FR.

⑦② Inventeur(s) : RAFIK-CLEMENT Souad, DELPOUX  
Olivier, PIRNGRUBER Gerhard, QUOINEAUD Anne-  
Agathe et CHAL Robin.

⑦③ Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles EPIC.

⑦④ ~~Matière(s) comprenant un oxyde de zirconium  
sulfaté dopé.~~

⑦⑤ La présente invention concerne un catalyseur

comprenant : (a) un oxyde de zirconium sulfaté dopé par de l'aluminium, - avec une teneur d'aluminium de 0,8 à 3,0 %  
poids du catalyseur, - avec une phase cristallographique dont la proportion de phase tétragonale de l'oxyde de zirconium

est d'au moins 80%, notamment d'au moins 85 % ou d'au  
moins 90%,- avec un indice de cristallinité de l'oxyde de zir-  
conium d'au moins 55%, notamment d'au moins 60% ou  
d'au moins 65 ou 70%,(b) un oxyde réfractaire choisi parmi  
la silice et/ou l'alumine,(c) un métal du groupe VIII B.

FR 3 128 132 - A1



## Description

### Titre de l'invention : Catalyseur comprenant un oxyde de zirconium sulfaté dopé

#### Domaine technique

[0001] La présente invention concerne le domaine de la conversion des hydrocarbures, et notamment celle d'hydrocarbures saturés. Elle s'intéresse plus particulièrement à l'isomérisation de paraffines légères, ayant de 4 à 12 atomes de carbone. L'invention est ainsi relative au catalyseur utilisé pour favoriser cette conversion, au procédé de fabrication du catalyseur et à son utilisation dans un procédé d'isomérisation.

#### Technique antérieure

[0002] L'isomérisation des paraffines linéaires est un procédé largement utilisé pour améliorer l'indice d'octane d'une coupe hydrocarbure naphta. Il est connu différentes compositions de catalyseurs appropriées pour les réactions d'isomérisation de ce type.

[0003] Ainsi, le brevet US 5,036,035 décrit un catalyseur pour l'isomérisation d'hydrocarbures paraffiniques qui comprend du sulfate sous forme  $\text{SO}_4$  et au moins un métal du groupe VIII, sur un support consistant en oxydes et hydroxydes de métaux des groupes IV et III. Des exemples illustrent ce type de composition, comme des compositions de type  $\text{Pd SO}_4/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Pt SO}_4/\text{ZrO}_2$  ou encore  $\text{Pt SO}_4 \text{ SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Il s'est cependant avéré que ce type de composition conduisait à des catalyseurs assez peu actifs et assez peu stables dans le temps.

[0004] Il est également connu de la demande de brevet US 2003/0050523 un catalyseur comprenant un support en oxyde ou hydroxyde sulfaté d'un élément du groupe IVB, auquel sont ajoutés un élément de la famille des lanthanides, notamment de l'ytterbium, et du platine. L'ytterbium est un élément rare et coûteux, et ce type de catalyseur ne présente pas une haute activité.

[0005] Il est par ailleurs connu de la publication GAO et al. (GAO Zi ; XIA Yongde ; HUA Weiming ; MIAO Changxi (1998) New Catalyst of  $\text{SO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  of n-butane isomerization. In : Topics in Catalysis, Vol.6, n°1, p.101106.DOI :10.1023/A :1019122608037) une étude sur des catalyseurs à base de zircons sulfatées contenant un promoteur aluminium, préconisé dans l'étude pour augmenter l'activité et la stabilité des catalyseurs pour l'isomérisation de n-butane à basse température en absence d'hydrogène. Il est à noter cependant que les tests de performance ont été conduits sur des poudres, pas sur les catalyseurs finaux après mise en forme, et que leurs performances sur des hydrocarbures plus lourds que le butane n'ont pas été évaluées.

[0006] Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés

peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

[0007] Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage préférée de valeurs de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférée.

[0008] Dans la suite du texte, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81<sup>ème</sup> édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC, et le groupe VIB aux métaux de la colonne 6.

[0009] Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... » et « entre .... et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'était pas le cas et que les valeurs limites n'étaient pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

### **Résumé de l'invention**

[0010] L'invention a alors pour but de proposer un nouveau catalyseur adapté à l'isomérisation d'hydrocarbures saturés en C4-C12, qui soit plus performant. Le but est notamment la mise au point de tels catalyseurs, qui soient plus actifs, tout en restant stables et sélectifs.

[0011] L'invention a tout d'abord pour objet un catalyseur comprenant :

- (a) un oxyde de zirconium sulfaté dopé par de l'aluminium,
  - avec une teneur d'aluminium de 0,8 à 3,0 % poids du catalyseur,
  - avec une phase cristallographique dont la proportion de phase tétragonale de l'oxyde de zirconium est d'au moins 80%, notamment d'au moins 85 % ou d'au moins 90%,
    - avec un indice de cristallinité de l'oxyde de zirconium d'au moins 55%, notamment d'au moins 60% ou d'au moins 65 ou 70%,
- (b) un oxyde réfractaire choisi parmi la silice et/ou l'alumine,
- (c) un métal du groupe VIIIB.

[0012] Dans tout le présent texte :

On appelle « support », le mélange constitué de l'oxyde de zirconium sulfaté (a) et d'au minimum le dopant aluminium, et d'un oxyde réfractaire (b) choisi parmi la silice ou l'alumine mis en forme, de préférence par malaxage /extrusion, et plus généralement les oxydes auxquels on vient ensuite ajouter un/des métaux actif(s) comme ici

un métal du groupe du platine.

On appelle « catalyseur », le support précédemment défini auquel est ajouté le métal du groupe VIII B (c) tel que le platine.

« L'indice de cristallinité » est défini par le rapport de l'aire mesurée entre 10 et  $70^\circ 2\theta$  du signal correspondant aux phases cristallines sur l'aire totale incluant la phase cristalline et la phase amorphe (Il est à noter que ce calcul est fait par des méthodes de calcul/des logiciels connus de l'homme du métier).

Le terme « zircone » est à comprendre comme synonyme d'oxyde de zirconium.

[0013] Le catalyseur selon l'invention est donc sous forme d'une phase active à base de zircone sulfatée de caractéristiques cristallographiques particulières, qu'on vient doper avec de l'aluminium dans une teneur bien spécifique, auquel on ajoute un oxyde réfractaire qui va servir de liant, pour constituer le support, et auquel on ajoute enfin un métal du groupe VIII B, comme le platine pour constituer le catalyseur (sans préjuger de l'ordre dans lequel et la manière avec laquelle on introduit ces différents composés).

[0014] Le catalyseur est avantageusement dépourvu d'éléments de la famille des lanthanides.

[0015] Un tel catalyseur s'est avéré présenter une haute activité et une haute stabilité pour l'isomérisation des paraffines légères en C4-C12, notamment en C4-C7, notamment en C5+ : il présente ainsi une activité et une stabilité au moins équivalentes à celle des catalyseurs connus de l'homme de l'art, notamment comprenant des dopants nettement plus rares et coûteux que l'aluminium, comme des éléments de la famille des lanthanides.

[0016] En fait, il a été montré dans le cadre de la présente invention que la performance catalytique pour l'isomérisation des paraffines légères en C4-C7 est intimement liée à un équilibre entre la teneur en dopant, l'indice de cristallinité de la zircone et la proportion de la phase tétragonale dans le support, conduisant à un taux de lacunes oxygènes en surface optimal vis-à-vis de l'activité catalytique du catalyseur : c'est en sélectionnant des valeurs particulières pour ces trois caractéristiques, notamment, qu'on a pu obtenir un catalyseur performant.

[0017] Selon une variante de l'invention, l'oxyde de zirconium sulfaté peut également être dopé avec de l'yttrium, notamment dans une teneur de 0,5 à 1,5% poids du catalyseur. Dans certains cas en effet, et selon, notamment, la teneur en aluminium retenue, on peut ajouter un deuxième dopant, de préférence dans une teneur massique plus faible. De préférence, la quantité totale d'éléments dopants ajoutés Al + Y est comprise entre 0,8% pds et 3% pds. Dans cette variante, de préférence, le rapport massique Al/Y est au moins égal à 1, notamment supérieur à 1, de préférence supérieur ou égal à 1,5.

[0018] Selon l'invention, de préférence, la teneur en SO<sub>3</sub> du catalyseur est d'au moins 2,5 % poids du catalyseur, notamment comprise entre 2,5% et 8% poids. En dessous de la

teneur limite basse, l'activité catalytique peut s'en trouver diminuée. Au-dessus de la teneur limite haute, il peut devenir plus délicat de stabiliser les sulfates dans le matériau.

[0019] Selon l'invention, de préférence, la teneur en sulfate dans l'oxyde de zirconium sulfaté dopé par de l'aluminium est d'au moins 5% poids dudit oxyde, notamment d'au moins 7 % poids, de préférence compris entre 7 et 11% poids dudit oxyde.

[0020] De préférence, la densité surfacique en sulfate du catalyseur selon l'invention est comprise entre 1,0  $\text{SO}_4^{2-} / \text{nm}^2$  et 5,0  $\text{SO}_4^{2-} / \text{nm}^2$ .

[0021] Avantageusement, le taux de sites  $\text{Zr}^{3+}$  superacide de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé est d'au moins 0,16 mmol de  $\text{Zr}^{3+}$  par gramme (a) de la somme de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé et (b) de l'oxyde réfractaire, et notamment compris entre 0,16 et 0,3 mmol de  $\text{Zr}^{3+}$  par gramme des deux oxydes (a) et (b). On note que la somme de ces deux oxydes correspond au support du catalyseur. Comme détaillé plus bas, ce taux est obtenu avec des mesures qui sont réalisées ici sur le support (a) + (b) du catalyseur, à savoir l'association de la zircone sulfatée dopée et de l'oxyde réfractaire. Il est ensuite possible d'en déduire le cas échéant, le taux de site  $\text{Zr}^{3+}$  par gramme de zircone sulfatée dopé (a).

[0022] On entend par taux de sites  $\text{Zr}^{3+}$  superacide (Zr), la quantité de lacunes associées aux facteurs g telle que :

$$g_{xx}=g_{yy}=1,9784 \text{ et } g_{zz}=1,9288$$

$$\text{et } g_{xx}=g_{yy}=1,9784 \text{ et } g_{zz}=1,9060$$

$$\text{ou } g_{xx}=g_{yy}=1,9768 \text{ et } g_{zz}=1,9589$$

et correspondant aux espèces  $\text{Zr}^{3+}$  par gramme de support,

La quantité de lacunes est déterminée selon une méthode de calibration par étalonnage connue de l'homme de l'art. Le composé de référence utilisé est le 2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyl (2,2Dpph). Les facteurs g sont expliqués ci-dessous.

[0023] Pour déterminer ce taux, les inventeurs ont utilisé une méthode connue pour caractériser et quantifier les lacunes d'oxygène, qui est la Résonance Paramagnétique Electronique (ou RPE). La RPE est une spectroscopie spécifique des espèces dites paramagnétiques, c'est-à-dire qui contiennent des électrons non appariés, comme c'est le cas pour les espèces de zirconium proches des lacunes d'oxygène. Il est connu de l'homme de l'art que la RPE permet d'identifier la nature de l'espèce paramagnétique par la mesure de la fréquence de résonance (appelée facteur g) et de quantifier cette espèce (en nombres de spins par gramme par rapport à un matériau de référence analysé dans les mêmes conditions). Cette technique présente l'avantage d'être très sensible et peut donc détecter des traces de l'ordre du ppm. De nombreuses publications (comme Chavez JR, Devine RAB, Koltunski L. J Appl Phys 2001;90:4284 ; Foster AS, Sulimov VB, Gejo FL, Shluger AL, Nieminen RM. Phys Rev B

2001;64:224108 ; Foster AS, Gejo FL, Shluger AL, Nieminen RM. Phys Rev B 2002;65:174117) ont effectué des calculs théoriques sur l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  et montrent que les défauts majoritaires de cet oxyde sont les lacunes d'oxygène, et les atomes d'oxygène interstitiels qui peuvent piéger des charges. D'après cette même littérature, les calculs montrent qu'une partie de ces défauts peuvent contenir des électrons non appariés et donc peuvent être détectables par RPE. On note que cet électron non apparié ne restera pas sur la lacune mais ira peupler le niveau  $4d^1$  de l'ion Zirconium, le réduisant au degré d'oxydation (III). Ainsi les défauts sont observés de manière indirecte au travers de la signature du  $Zr^{3+}$ .

- [0024] Les inventeurs ont ainsi montré que, de façon surprenante, les bonnes performances de leur catalyseur correspondent à un taux de sites  $Zr^{3+}$  minimum de 0,16 mmol : ce taux serait la « traduction » de la quantité de lacunes de l'oxyde de zirconium sulfaté, qui sont hautement favorables à son activité catalytique.
- [0025] De préférence, la teneur en (b) oxyde réfractaire, notamment en oxyde d'aluminium et/ou oxyde de silicium, est comprise entre 10% et 40% poids du catalyseur, et de manière très préférée entre 15 et 25% poids du catalyseur. Quand l'oxyde comprend de l'oxyde d'aluminium (alumine), il est de préférence incorporé au catalyseur en préparation sous forme de boehmite.
- [0026] De préférence, le (c) métal du groupe VIII B est un élément du groupe du platine, notamment Pt ou Pd, de préférence Pt. De préférence encore, sa teneur est comprise entre 0,15 et 0,35% poids du catalyseur.
- [0027] Avantagement, le poids de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé (a) dans le catalyseur est choisi d'au moins 60% poids, notamment compris entre 75 et 85 % poids.
- [0028] De préférence, la surface spécifique  $S_{BET}$  du catalyseur est d'au moins 130  $m^2/g$ , notamment d'au moins 150  $m^2/g$ , de préférence entre 150 et 180  $m^2/g$ . Il s'est avéré en effet avantageux que le catalyseur présente cette surface spécifique pour avoir une bonne activité catalytique.
- [0029] L'invention a également pour objet un procédé de préparation du catalyseur tel que décrit plus haut et qui comprend les étapes suivantes :
- (1) préparation de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé par de l'aluminium et éventuellement aussi par de l'yttrium,
  - (2) mélange de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé préparé à l'étape (1) avec au moins un oxyde réfractaire choisi parmi la silice et/ou l'alumine ou un précurseur de l'un au moins de ces oxydes, mélange opéré notamment sous forme d'un mélange de poudres dans un solvant,
  - (3) mise en forme du mélange obtenu à l'étape (2), notamment par extrusion,
  - (4) calcination du mélange mis en forme à l'étape (3),
  - (5) imprégnation du mélange calciné à l'étape (4) avec un précurseur du métal du

groupe VIII B

(6) calcination du mélange imprégné à l'étape (5).

- [0030] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'étape (1) de préparation de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé par de l'aluminium peut comprendre une sous-étape (1.2) de calcination dudit oxyde.
- [0031] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'étape (1) de préparation de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé comprend une sous-étape (1.1) d'incorporation d'aluminium, et éventuellement d'yttrium quand il est présent dans le catalyseur, dans l'oxyde de zirconium sulfaté par mélange de l'oxyde avec un précurseur d'aluminium, et éventuellement aussi avec un précurseur d'yttrium. On peut ajouter en même temps les deux précurseurs quand on incorpore de l'yttrium et de l'aluminium, ou les ajouter séquentiellement, l'un après l'autre.
- [0032] L'invention a également pour objet l'utilisation du catalyseur décrit plus haut dans un procédé d'isomérisation de charge hydrocarbonée.
- [0033] L'invention a également un procédé d'isomérisation d'au moins un alcane ou cycloalcane contenu dans une charge d'hydrocarbure ayant un point final d'ébullition inférieur ou égal à 230°C, tel que ledit procédé est opéré en phase vapeur ou liquide, à une température comprise entre 120°C et 190°C, à une pression comprise entre 20 et 80 MPa, à un ratio molaire hydrogène sur composés hydrocarbures entre 0,1 et 10, à une vitesse volumique horaire V.V.H comprise entre 0,05 et 15 h<sup>-1</sup>, et avec un catalyseur tel que décrit plus haut, et notamment sous forme de sulfate d'oxyde comprenant
- (a) un oxyde de zirconium sulfaté dopé par de l'aluminium,
    - avec une teneur d'aluminium de 0,8 à 3,0 % poids du catalyseur,
    - avec une phase cristallographique dont la proportion de phase tétragonale de l'oxyde de zirconium est d'au moins 80%, notamment d'au moins 85 % ou d'au moins 90%
    - avec un indice de cristallinité de l'oxyde de zirconium d'au moins 55%, notamment d'au moins 60% ou d'au moins 65 ou 70%,
  - (b) un oxyde réfractaire choisi parmi la silice et/ou l'alumine,
  - (c) un métal du groupe VIII B.

### **Description des modes de réalisation**

- [0034] L'invention va être détaillée ci-après à l'aide de modes de réalisation et d'exemples non limitatifs.
- [0035] Définitions
- Les pourcentages massiques sont exprimés par apport à la masse anhydre du matériau composite final. Cette masse anhydre est déterminé par mesure dite de Perte

Au Feu (PAF) correspondant à la variation de masse résultant du chauffage de l'échantillon à 1000°C pendant 2h. La perte au feu s'exprime en pourcentage en masse de la matière sèche.

- [0036] On entend par la surface spécifique du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur selon l'invention, 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).
- [0037] La structure cristallographique de l'oxyde de zirconium est déterminée par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Plus spécifiquement, la raie 2θ de 30.2° est associée à la forme cristallographique tétragonale et la raie 2θ de 28.2° est associée à la forme cristallographique monoclinique. La proportion de phase cristallographique tétragonale est déterminée par les mesures des intensités de la raie à 30.2° 2θ et de la raie à 28.2° 2θ, corrigé des coefficients de réponse I/Ic (méthode RIR, Reference Intensity Ratio, connue de l'homme du métier). La proportion est au moins de 0,80. L'indice de cristallinité est défini par le rapport de l'aire mesurée entre 10 et 70 ° 2 θ du signal correspondant aux phases cristallines sur l'aire totale incluant la phase cristalline et la phase amorphe (ce calcul est fait par les logiciels connus de l'homme du métier). La cristallinité est selon l'invention de préférence d'au moins 55%, et notamment supérieure ou égale à 60%, ou même supérieure ou égale à 65%.
- [0038] On définit le taux de couverture en sulfate par la densité d'ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  à la surface de l'oxyde de zirconium calculée comme étant le rapport entre le nombre d'ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  et la surface spécifique du support.
- [0039] On entend par taux de sites  $\text{Zr}^{3+}$  superacide (Zr), la quantité de lacunes associées aux facteurs g tel que  $g_{xx}=g_{yy}=1,9784$  et  $g_{zz}=1,9288$  et  $g_{xx}=g_{yy}=1,9784$  et  $g_{zz}=1,9060$  ou  $g_{xx}=g_{yy}=1,9768$  et  $g_{zz}=1,9589$  correspondants aux espèces  $\text{Zr}^{3+}$  par gramme de support. La quantité de lacunes est déterminée selon une méthode de calibration par étalonnage bien connue de l'homme de l'art. Le composé de référence utilisé est le 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (2,2Dpph). La méthode a été détaillée plus haut.
- [0040] L'invention concerne un catalyseur à base d'un sulfate d'oxyde comprenant (ou constitué d') un oxyde de zirconium sulfaté, dopés par l'aluminium ou par un mélange d'aluminium et d'yttrium, d'un oxyde réfractaire inorganique utilisé comme liant choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine et d'un métal du groupe VIII. Les inventeurs ont montré que le catalyseur selon l'invention présente une activité et une stabilité équivalentes à celle d'un catalyseur de référence alumine chlorée tel que préparé selon le brevet WO 97/19752, dont l'inconvénient principal est qu'il implique l'utilisation de chlore et entraîne des problèmes de corrosion des unités industrielles.
- [0041] La phase active du catalyseur de l'invention comprend (ou est constitué d') un sulfate

d'oxyde constitué par un oxyde de zirconium sulfaté modifié par dopage par l'aluminium ou par l'aluminium et l'yttrium.

- [0042] L'oxyde de zirconium sulfaté est par exemple préparé à partir d'un hydroxyde de zirconium sulfaté. Un hydroxyde de zirconium sulfaté commercialisé par Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ peut être utilisé dans le cadre de l'invention. Alternativement, l'hydroxyde de zirconium peut être préparé par la précipitation d'une solution aqueuse de sel de zirconium tel que  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $ZrCl_4$ ,  $ZrONH_3$  par addition d'une solution concentrée d'ammoniaque. L'étape de sulfatation de l'hydroxyde de zirconium peut être réalisée en phase liquide ou gazeuse par un agent de sulfatation tel que  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CS_2$  selon des protocoles bien connus dans la littérature. On peut notamment citer les publications suivantes : TICHIT, D.; Coq, B.; Armendariz, H.; Figueras, F. (1996) One-step sol-gel synthesis of sulfated-zirconia catalysts. In : *Catalysis Letters*, vol. 38, n° 1-2, p. 109–113. DOI: 10.1007/BF00806908, TICHIT, D.; ELALAMI, D.; Figueras, F. (1996) Preparation and anion exchange properties of zirconia. In : *Applied Catalysis A: General*, vol. 145, n° 1-2, p. 195–210. DOI: 10.1016/0926-860X(96)00171-8, Li, X.; Nagaoka, K.; Olindo, R.; Lercher, J. A. (2006) Synthesis of highly active sulfated zirconia by sulfation with  $SO_3$ . In : *Journal of Catalysis*, vol. 238, n° 1, p. 39–45. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.11.039.
- [0043] La teneur en  $SO_3$  de l'oxyde de l'invention est de préférence d'au moins 7% poids.
- [0044] L'hydroxyde de zirconium sulfaté peut être séché, avant ou après l'étape de dopage par l'aluminium, ou par l'aluminium et l'yttrium, sans modification de ses performances, à une température permettant l'évaporation des espèces volatiles. La technique DRX ne mettant pas en évidence les raies  $2\theta$  à  $28,2^\circ$  et à  $30,2^\circ$  caractéristiques de l'oxyde de zirconium monoclinique et tétragonale (la zircone en phase tétragonale se formant après la calcination).
- [0045] L'aluminium est un autre composant important du catalyseur de l'invention. L'aluminium est ajouté à l'hydroxyde de zirconium sulfaté avant le traitement de calcination à haute température, qui permet d'obtenir la forme cristallisée oxyde de zirconium. L'aluminium est introduit sous forme ionique  $Al^{3+}$ . De préférence, les précurseurs d'aluminium sont sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, d'hydroxyde, d'hydroxycarbonate, d'oxalate, de sulfate, de formiate, de complexes formés par un polyacide ou un acide-alcool.
- [0046] Additionnellement, de façon optionnelle, l'élément yttrium peut être présent dans une gamme de 0,5%poids et 1,5%poids par rapport à l'oxyde de zirconium sulfaté, le ratio Al/Y est supérieur à 1, de préférence le ratio Al/Y est inférieur à 1,5, et la quantité totale d'éléments dopants Al + Y est comprise entre 1% poids et 2,5% poids du catalyseur.
- [0047] L'yttrium est introduit sous forme  $Y^{3+}$ . De préférence, les précurseurs d'yttrium sont

sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, d'hydroxyde, d'hydroxycarbonate, d'oxalate, de sulfate, de formiate, de complexes formés par un polyacide ou un acide-alcool.

- [0048] Les dopants (aluminium et éventuellement également yttrium) sont incorporés à l'hydroxyde de zirconium, avant ou après sulfatation, par toute méthode connue de l'homme du métier (imprégnation à sec ou en excès, coprécipitation...)
- [0049] L'ajout d'yttrium peut être réalisé simultanément ou après l'ajout de l'aluminium, mais avantageusement, pour l'activité catalytique, avant le traitement de calcination à haute température.
- [0050] L'hydroxyde de zirconium sulfaté ou l'oxyde de zirconium sulfaté dopés obtenus précédemment sont mis en forme, par exemple sous forme de billes ou d'extrudés, en présence d'un liant inorganique réfractaire choisi parmi la silice, la boehmite, l'alumine et la silice-alumine. De préférence, le liant choisi est la boehmite.
- [0051] Le traitement thermique à haute température permettant l'obtention de l'oxyde de zirconium sulfaté sous sa forme tétragonale peut être réalisé indifféremment avant ou après mise en forme. Ce traitement thermique à haute température est réalisé préférentiellement entre 650°C et 750°C : La température est ajustée de façon à obtenir une proportion d'au moins 80% d'oxyde de zirconium sous forme cristallographique tétragonale d'après la caractérisation par DRX. La teneur en élément aluminium dans l'oxyde de zirconium sulfaté est comprise entre 0,8% poids et 3 % poids. La présence d'aluminium dans la structure cristallographique de l'oxyde de zirconium sulfaté est vérifiée après le traitement de calcination à haute température par RPE.
- [0052] Le taux de sites  $Zr^{3+}$  du support est compris entre 0,160 et 0,300 mmol  $Zr^{3+}$  par gramme de support (a) + (b).
- [0053] La densité de défauts de structure et de surface est calculée de la manière suivante : après avoir déterminé les conditions d'acquisition optimales (c'est-à-dire comprises dans le domaine de linéarité du détecteur), une droite de calibration est effectuée à l'aide des différentes solutions de DPPH (2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyl) dont les concentrations en spins sont connues. Pour ce faire, ces solutions sont enregistrées dans les mêmes conditions d'acquisition que dans le cas du  $ZrO_2$  et le signal résultant est doublement intégré. Ce traitement mathématique peut être effectué par de nombreux logiciels connus de l'homme de l'art. Ensuite, les spectres RPE de l'oxyde de zirconium sont soustraits de la ligne de base et doublement intégrés. L'aire est ensuite reportée sur la droite d'étalonnage pour permettre d'extraire un nombre de spins par gramme d'échantillon. Ce nombre est ensuite converti en termes de lacunes car il n'y a qu'un spin par défaut
- [0054] La surface spécifique de l'hydroxyde ou de l'oxyde de zirconium sulfaté est comprise entre 100 m<sup>2</sup>/g et 300 m<sup>2</sup>/g. La teneur en SO<sub>3</sub> de l'hydroxyde ou de l'oxyde

de zirconium sulfaté est de préférence supérieure à 7%poids.

- [0055] La formulation du catalyseur peut également comprendre un adjuvant organique. Il est avantageusement choisi parmi les dérivés de cellulose, les polyéthylènes glycols, les acides aliphatiques monocarboxyliques, les composés aromatiques alkylés, les acides gras, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, les polyacrylates, les polyméthacrylates, les polymères de type polysaccharide (comme la gomme de xanthane) etc... pris seuls ou en mélange.
- [0056] Cet adjuvant organique peut également être choisi parmi tous les additifs connus de l'homme du métier. L'ajout d'acide nitrique (10M) peut être réalisé pour assurer une peptisation efficace de la boehmite. L'acide nitrique combiné à un malaxage efficace a pour effet de briser les agglomérats et de les disperser à l'échelle nanométrique. Cette dispersion permet de réaliser un mélange plus homogène entre le matériau obtenu précédemment sous sa forme hydroxyde de zirconium sulfaté et dopé ou oxyde de zirconium sulfaté et dopé et la boehmite. Lors de la préparation du catalyseur, notamment quand elle implique une ou plusieurs étapes de calcination, cet adjuvant disparaît et n'est donc plus présent en tant que tel dans le catalyseur final.
- [0057] La forme choisie pour la mise en forme, généralement billes ou extrudés, n'a pas d'impact sur les performances ou les caractéristiques du catalyseur selon l'invention. L'hydroxyde de zirconium sulfaté et dopé ou l'oxyde de zirconium sulfaté et dopé est sous la forme de billes, d'extrudés, de comprimés (« tablet » en anglais) selon les moyens usuels décrits dans la littérature.
- [0058] De préférence, les composants de départ/réactifs pour fabriquer un catalyseur final selon l'invention peuvent présenter les caractéristiques/proportions suivantes :
- [0059] - 1% à 99% poids, de préférence 5 à 99% poids, de manière préférée 10 à 99% poids, et de manière très préférée de 10% à 80% poids d'hydroxyde de zirconium sulfaté et dopé ou d'oxyde de zirconium sulfaté et dopé,  
 - 1% à 99% poids, de préférence 1 à 50% poids, de manière préférée 10 à 40% poids, et de manière très préférée de 15% à 25% poids de boehmite,  
 - 0% à 40% poids, de manière préférée 0 à 25% poids, et de manière très préférée de 3% à 15% poids d'acide nitrique (gamme de concentration 10M),  
 - 0% à 20% poids, de manière préférée 0 à 10% poids, et de manière très préférée de 0% à 7% poids d'au moins un adjuvant organique, les pourcentages poids étant exprimés par rapport au poids total dudit matériau et la somme des teneurs en chacun des composés dudit matériau étant égale à 100%.
- [0060] Le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprend de préférence au moins les deux étapes suivantes, selon un mode de réalisation :
- a) Une étape de mélange d'une poudre d'hydroxyde de zirconium sulfaté et dopé ou d'oxyde de zirconium sulfaté et dopé, avec une poudre d'un liant de type boehmite et

au moins un solvant pour obtenir un mélange,

b) Une étape de mise en forme du mélange obtenu à l'issue de l'étape a).

[0061] Etape a) :

[0062] L'étape a) consiste en le mélange d'une poudre d'hydroxyde de zirconium sulfaté et dopé ou d'oxyde de zirconium sulfaté et dopé, avec une poudre d'un liant de type boehmite et au moins un solvant pour obtenir un mélange.

[0063] De préférence, une source de boehmite et éventuellement un adjuvant organique sont également mélangés au cours de l'étape a).

[0064] De manière préférée, la source de boehmite et éventuellement au moins un adjuvant organique peuvent être mélangés sous forme de poudre ou en solution dans ledit solvant. Ledit solvant est de préférence de l'eau.

[0065] L'ordre dans lequel le mélange des poudres d'au moins l'hydroxyde de zirconium sulfaté et dopé ou l'oxyde de zirconium sulfaté et dopé, d'un liant inorganique réfractaire et éventuellement d'au moins un adjuvant organique (dans le cas où ceux-ci sont mélangés sous forme de poudres avec au moins un solvant est réalisé est indifférent.

[0066] Le mélange desdites poudres et dudit solvant peut avantageusement être réalisé en une seule fois. Les ajouts de poudres et de solvant peuvent également avantageusement être alternés.

[0067] De préférence, lesdites poudres d'au moins un hydroxyde de zirconium sulfaté et dopé d'un oxyde de zirconium sulfaté et dopé, d'un liant inorganique réfractaire et éventuellement d'au moins un adjuvant organique dans le cas où ceux-ci sont mélangés sous forme de poudres, sont d'abord pré-mélangés, à sec, avant introduction du solvant, en présence ou non d'acide nitrique.

[0068] Lesdites poudres prémélangées sont ensuite avantageusement mises en contact avec ledit solvant, en présence ou non d'acide nitrique. La mise en contact avec ledit solvant conduit à l'obtention d'un mélange qui est ensuite malaxé.

[0069] De préférence, ladite étape a) de mélange est réalisée par malaxage, en batch ou en continu. Dans le cas où ladite étape a) est réalisée en batch, ladite étape a) est avantageusement réalisée dans un malaxeur de préférence équipé de bras en Z, ou à cames, ou dans tout autre type de mélangeur connu. Ladite étape a) de mélange permet d'obtenir un mélange homogène des constituants pulvérulents.

[0070] De préférence, ladite étape a) est mise en œuvre pendant une durée comprise entre 5 et 60 min, et de préférence entre 10 et 50 min. La vitesse de rotation des bras du malaxeur est avantageusement comprise entre 10 et 75 tours/minute, de façon préférée entre 25 et 50 tours/minute. Les composés de départ/réactifs listés plus haut sont introduits dans l'étape a).

[0071] Etape b)

- [0072] L'étape b) consiste en la mise en forme du mélange obtenu à l'issue de l'étape a) de mélange.
- [0073] De préférence, le mélange obtenu à l'issue de l'étape a) de mélange est avantageusement mis en forme par extrusion. L'étape b) est avantageusement réalisée dans une extrudeuse piston, mono-vis ou bi-vis.
- [0074] Dans ce cas, un adjuvant organique peut éventuellement être ajouté à l'étape a) de mélange. La présence dudit adjuvant organique facilite la mise en forme par extrusion. Ledit adjuvant organique est décrit plus haut et est introduit dans l'étape a) dans les proportions indiquées plus haut.
- [0075] Dans le cas où ledit procédé de préparation est mis en œuvre en continu, ladite étape a) de mélange peut être couplée avec l'étape b) de mise en forme par extrusion dans un même équipement. Selon cette mise en œuvre, l'extrusion du mélange nommé aussi « pâte malaxée » peut être réalisée, soit en extrudant directement en bout de malaxeur continu de type bi-vis par exemple, soit en reliant un ou plusieurs malaxeurs batch à une extrudeuse. La géométrie de la filière, qui confère leur forme aux extrudés, peut être choisie parmi les filières bien connues de l'homme du métier. Elles peuvent ainsi être par exemple, de forme cylindrique, multilobée, cannelée ou à fentes.
- [0076] Lors de l'étape b) la quantité de solvant ajoutée dans l'étape a) de mélange est ajustée de façon à obtenir, à l'issue de cette étape et quelle que soit le variante mise en œuvre, un mélange ou une pâte qui ne coule pas mais qui n'est pas non plus trop sèche, afin de permettre son extrusion dans des conditions convenables de pression bien connues de l'homme du métier et dépendantes de l'équipement d'extrusion utilisé.
- [0077] De préférence, ladite étape b) de mise en forme par extrusion est opérée à une pression d'extrusion supérieure à 1MPa et de préférence comprise entre 3 MPa et 10 MPa.
- [0078] Le procédé de préparation dudit matériau peut également comprendre une étape c) de séchage du matériau mis en forme obtenu à l'issue de l'étape b). Ladite étape de séchage est avantageusement réalisée à une température comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 20 et 200°C et de manière préférée entre 20 et 150°C, pendant une durée comprise entre 1 minute et 72 heures, de préférence entre 30 minutes et 72 h et de manière préférée entre 1 h et 48 h et de manière plus préférée entre 1 et 24 h.
- [0079] Le matériau obtenu en fin d'étape c), qui va constituer le support donc, est calciné à une température comprise entre 600 et 800°C, de préférence entre 650°C et 750°C, sous air avec une durée comprise entre 1 h et 6 h, de préférence entre 1 et 2 h.
- [0080] Dans la variante où l'hydroxyde de zirconium sulfaté et dopé ou oxyde de zirconium sulfaté et dopé est calciné avant mise en forme pour obtenir le support, la calcination faite sur le matériau est opérée est à une température inférieure aux températures de 650-700°C indiquées plus haut : elle est opérée de préférence à une température

comprise entre 450°C et 550°C, sous air avec une durée comprise entre 1 h et 2 h.

- [0081] La température et la durée de la calcination du produit composite sont ajustées pour obtenir dans le catalyseur final une proportion d'oxyde de zirconium de phase cristallographique tétragonale d'au moins 80%. La proportion de la phase cristalline est contrôlée par DRX, les raies  $2\theta$  à 28.2° et à 30.2° étant respectivement caractéristiques des phases oxyde de zirconium monoclinique et tétragonale. La teneur en sulfate de surface est d'au moins 3% poids et la surface spécifique d'au moins 130 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 150 m<sup>2</sup>/g et 180 m<sup>2</sup>/g permettant d'avoir un taux de couverture en sulfate compris entre 1.0 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / nm<sup>2</sup> et 5.0 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / nm<sup>2</sup>. La surface spécifique et la teneur en sulfate sont contrôlées selon les méthodes de caractérisation bien connues de l'homme de l'art (respectivement la physisorption d'azote et une analyse CHNS par exemple).
- [0082] Un élément du groupe VIII, de préférence le Pt, est ajouté par quelque moyen connu dans la littérature (imprégnation à sec ou imprégnation en excès). Le catalyseur final est calciné entre 400°C et 500°C. La teneur en élément du groupe VIII, de préférence le Pt, est comprise entre 0,15% poids et 0,35% poids sur le catalyseur final.
- [0083] Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans les procédés d'isomérisation d'au moins un alcane contenu dans une charge d'hydrocarbures contenant de 4 à 12 atomes de carbone, de préférence une charge d'hydrocarbures contenant de 4 à 7 atomes de carbone, plus préférentiellement une charge composée d'un mélange de paraffines de 4 à 7 atomes de carbones et de cycloalcanes de 5 à 7 atomes de carbones. Préférentiellement, la charge contient au moins 50% en poids de paraffines linéaires. La charge peut aussi contenir des oléfines et des aromatiques en général moins de 15% poids.
- [0084] Le procédé d'isomérisation de la charge d'hydrocarbures composée d'un mélange de paraffines de 4 à 8 atomes de carbones et de cycloalcanes de 5 à 8 atomes de carbones est réalisé en phase vapeur ou liquide à une température comprise entre 100°C et 250°C, de préférence entre 130°C et 190°C et plus préférentiellement entre 150°C et 180°C, à une pression comprise entre 20 et 80 MPa, à un ratio molaire hydrogène / (composés paraffiniques à isomériser) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H comprise entre 0.05 et 15 h<sup>-1</sup>.
- [0085] Optionnellement, on réalise une étape de séchage du catalyseur, une fois produit, à une température inférieure à 250°C.
- [0086] Avantagusement, on réalise une étape de traitement thermique du catalyseur une fois produit, à une température comprise inférieure à 250°C en présence d'un gaz réducteur, de préférence le gaz réducteur est le dihydrogène. De préférence, le débit d'hydrogène, exprimé en L/heure/gramme de précurseur de catalyseur, est compris entre 0,01 et 100 L/heure/gramme de catalyseur.

## Exemples

[0087] **Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur A Pt/S-Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (comparatif)**

Le catalyseur A a été préparé à partir d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) fourni par Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ, sous la référence XZO1247.

[0088] Un support A est préparé par comalaxage d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) et d'une boehmite mise en suspension dans une solution aqueuse acide puis extrudé, séché à 120°C et ensuite calciné à 700°C pendant 2 heures. Le catalyseur final A est obtenu par imprégnation à sec du support A par une solution de Pt(NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> et d'une calcination à 450°C. Le volume de la solution d'imprégnation est égal au volume poreux. Cet exemple est comparatif, car la zircone sulfatée n'est pas dopée à l'aluminium.

[0089] Le tableau 1 ci-dessous détaille la formulation et les caractéristiques du catalyseur A.

[0090] [Tableaux1]

Exemple 1 : Catalyseur A	
ZrO <sub>2</sub> phase tétragonale	95 %
Indice de cristallinité	83%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,9 %pds
SO <sub>3</sub>	3,3 % pds
dSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /nm <sup>2</sup>	1,8
Pt	0,25 % pds
Taux de sites Zr <sup>3+</sup> (mmol/g de support)	0,09
S_BET	140 m <sup>2</sup> /g

[0091] **Exemple 2 Préparation d'un catalyseur B Pt/Al<sub>1</sub>-SZr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (selon l'invention)**

Le catalyseur B a été préparé à partir d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) fourni par Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ, de référence XZO1247 dopé par une solution de nitrate d'aluminium.

[0092] Un support B est préparé par imprégnation à sec d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) par une solution de nitrate d'aluminium. La concentration en aluminium dans la solution d'imprégnation est ajustée pour atteindre 1%pds d'aluminium dans le catalyseur B. Le volume de la solution de nitrate d'aluminium est égal au volume poreux. L'hydroxyde de zirconium sulfaté et dope par l'aluminium Al<sub>1</sub>-SZr(OH) est comalaxé avec une boehmite mise en suspension dans une solution aqueuse acide puis extrudé et séché à 120°C, et ensuite calciné à 650°C pendant 2 heures. Le catalyseur final B selon l'invention est obtenu par imprégnation à

sec du support B par une solution de  $\text{Pt}(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  et d'une calcination à  $450^\circ\text{C}$ . Le volume de la solution d'imprégnation est égal au volume poreux. Le tableau 2 ci-dessous détaille la formulation et les caractéristiques du catalyseur B.

[0093] [Tableaux2]

Exemple 2 : Catalyseur B	
Zr(OH)Al <sub>1</sub>	98%
%Zr ZrO <sub>2</sub> phase tétragonale	1% pds
%Al	
Indice de cristallinité	81%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,9 % pds
SO <sub>3</sub>	2,75 % pds
dSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /nm <sup>2</sup>	1,4
Pt	0,25 % pds
Taux de sites Zr <sup>3+</sup> (mmol/g de support)	0,165
S_BET	160 m <sup>2</sup> /g

[0094] **Exemple 3 : Préparation d'un catalyseur C Pt/ Al<sub>1</sub>Y<sub>0,5</sub>-SZr(OH) -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (selon l'invention)

Le catalyseur C a été préparé à partir d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) fourni par Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ, de référence XZO1247 dopé par une solution de nitrate d'aluminium et de nitrate d'yttrium.

[0095] Un support C est préparé par imprégnation à sec d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) par une solution de nitrate d'aluminium et de nitrate d'yttrium. Les concentrations en aluminium et en yttrium dans la solution d'imprégnation sont ajustées pour atteindre 1%pds d'aluminium et 0.5% pds d'yttrium dans le catalyseur C. Le volume de la solution de nitrate d'aluminium et de nitrate d'yttrium est égal au volume poreux. L'hydroxyde de zirconium sulfaté et dopé par l'aluminium et par l'yttrium Al<sub>1</sub>Y<sub>0,5</sub>-SZr(OH) est comalaxé avec une boehmite mise en suspension dans une solution aqueuse acide puis extrudé et séché à  $120^\circ\text{C}$ . et ensuite calcine à  $650^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Le catalyseur final C selon l'invention est obtenu par imprégnation à sec du support C par une solution de  $\text{Pt}(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  et d'une calcination à  $450^\circ\text{C}$ . Le volume de la solution d'imprégnation est égal au volume poreux. Le tableau 3 ci-dessous détaille la formulation et les caractéristiques du catalyseur C.

[0096] [Tableaux3]

Exemple 3 : Catalyseur C	
Zr(OH)Al <sub>1</sub> Y <sub>0,5</sub>	90 %
%Zr ZrO <sub>2</sub> phase tétragonale	1 % pds
%Al	0,5 % pds
%Y	
Indice de cristallinité	79%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,6 %pds
SO <sub>3</sub>	2,8 % pds
dSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /nm <sup>2</sup>	1,4
Pt	0,25 % pds
Taux de sites Zr <sup>3+</sup> (mmol/g de support)	0,190
S_BET	160 m <sup>2</sup> /g

[0097] **Exemple 4 : Préparation d'un catalyseur D Pt/Al<sub>2,5</sub>-SZr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (selon l'invention)

Le catalyseur D a été préparé à partir d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) fourni par Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ, de référence XZO1247 dopé par une solution de nitrate d'aluminium.

[0098] Un support D est préparé par comalaxage d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) et d'une boehmite mise en suspension dans une solution aqueuse acide puis extrudé et séché à 120°C, imprégné à sec par une solution de nitrate d'aluminium, puis calciné à 700°C pendant 2 heures. La concentration en aluminium dans la solution d'imprégnation est ajustée pour atteindre 2,5%pds d'aluminium dans le catalyseur D. Le catalyseur final D est obtenu par imprégnation à sec du support D par une solution de Pt(NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> et d'une calcination à 450°C. Le volume de la solution d'imprégnation est égal au volume poreux. Le tableau 4 ci-dessous détaille la formulation et les caractéristiques du catalyseur D.

[0099] [Tableaux4]

Exemple 4 : Catalyseur D	
Zr(OH)Al <sub>2,5</sub>	90 %
%Zr ZrO <sub>2</sub> phase tétragonale	2,5%
%Al	
Indice de cristallinité	78%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,5 %pds
SO <sub>3</sub>	3,1 %pds
dSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /nm <sup>2</sup>	1,4
Pt	0,25 %pds
Taux de sites Zr <sup>3+</sup> (mmol/g de support)	0,261
S_BET	170 m <sup>2</sup> /g

[0100] **Exemple 5 : Préparation d'un catalyseur E Pt/Al<sub>0,5</sub>-SZr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (comparatif)**

Le catalyseur E a été préparé à partir d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) fourni par Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ, de référence XZO1247 dopé par une solution de nitrate d'aluminium.

[0101] Un support E est préparé par imprégnation à sec d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) par une solution de nitrate d'aluminium. La concentration en aluminium dans la solution d'imprégnation est ajustée pour atteindre 0.5% pds d'aluminium dans le catalyseur E. Le volume de la solution de nitrate d'aluminium est égal au volume poreux. L'hydroxyde de zirconium sulfaté est dopé par l'aluminium Al<sub>0,5</sub>-SZr(OH) est comalaxé avec une boehmite mise en suspension dans une solution aqueuse acide puis extrudé, séché à 120°C et ensuite calciné à 650°C pendant 2 heures. Le catalyseur final E selon l'invention est obtenu par imprégnation à sec du support E par une solution de Pt(NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> et d'une calcination à 450°C. Le volume de la solution d'imprégnation est égal au volume poreux. Cet exemple est comparatif, car il présente une teneur en aluminium insuffisante (ainsi qu'un taux de sites Zr<sup>3+</sup> trop faible).

[0102] Le tableau 5 ci-dessous détaille la formulation et les caractéristiques du catalyseur E.

[0103] [Tableaux5]

Exemple 5 : Catalyseur E	
Zr(OH)Al <sub>0,5</sub>	95%
%Zr ZrO <sub>2</sub> phase tétragonale	0,5% pds
%Al	
Indice de cristallinité	80%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,0% pds
SO <sub>3</sub>	2,9% pds
dSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /nm <sup>2</sup>	1,5
Pt	0,25 % pds
Taux de sites Zr <sup>3+</sup> (mmol/g de support)	0,128
S_BET	140m <sup>2</sup> /g

[0104] **Exemple 6 : Préparation d'un catalyseur H Pt/Al<sub>2,5</sub>-SZr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (selon l'invention)

Le catalyseur F a été préparé à partir d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) fourni par Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ, de référence XZO1247 dopé par une solution de nitrate d'aluminium selon le protocole de l'exemple D.

[0105] Un support F est préparé par comalaxage d'un hydroxyde de zirconium sulfaté dopé avec 2,5%poids d'aluminium commercial Al-S-Zr(OH) calciné à 700°C et d'une boehmite mise en suspension dans une solution aqueuse acide puis extrudé, séché à 120°C, puis calciné à 550°C pendant 2 heures. Le catalyseur final F est obtenu par imprégnation à sec du support F par une solution de Pt(NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> et d'une calcination à 450°C. Le volume de la solution d'imprégnation est égal au volume poreux. Le tableau 6 ci-dessous détaille la formulation et les caractéristiques du catalyseur F.

[0106] [Tableaux6]

Exemple 6 : Catalyseur F	
Zr(OH)Al <sub>2,5</sub>	90 %
%Zr ZrO <sub>2</sub> phase tétragonale	2,5%
%Al	
Indice de cristallinité	70%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,3%pds
SO <sub>3</sub>	6,1%pds
dSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /nm <sup>2</sup>	2,7
Pt	0,25 % pds
Taux de sites Zr <sup>3+</sup> (mmol/g de support)	0,245
S_BET	172 m <sup>2</sup> /g

[0107] **Exemple 7 : Préparation d'un catalyseur G Pt/Al<sub>1</sub>-SZr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (comparatif)**

Le catalyseur G a été préparé à partir d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) fourni par Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ, de référence XZO1247 dopé par une solution de nitrate d'aluminium.

[0108] Un support G est préparé par comalaxage d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) et d'une boehmite mise en suspension dans une solution aqueuse acide puis extrudé et séché à 120°C puis calciné à 700°C pendant 2 heures. Le support G est ensuite imprégné à sec par une solution de nitrate d'aluminium. La concentration en aluminium dans la solution d'imprégnation est ajustée pour atteindre 1%mol d'aluminium dans le catalyseur G. Le catalyseur final G est obtenu par imprégnation à sec du support G par une solution de Pt(NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> et d'une calcination à 450°C. Le volume de la solution d'imprégnation est égal au volume poreux. Cet exemple est comparatif, car il présente notamment un pourcentage %Zr ZrO<sub>2</sub> de phase tétragonale trop faible. Le tableau 7 ci-dessous détaille la formulation et les caractéristiques du catalyseur G.

[0109] [Tableaux7]

Catalyseur G	
Zr(OH)Al <sub>1</sub>	70%
%Zr ZrO <sub>2</sub> phase tétragonale	1% pds
%Al	
Indice de cristallinité	76%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,3 % pds
SO <sub>3</sub>	3,1% pds
dSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /nm <sup>2</sup>	1,44
Pt	0,25 % pds
Taux de sites Zr <sup>3+</sup> (mmol/g de support)	0,151
S_BET	162 m <sup>2</sup> /g

[0110] **Exemple 8 : Préparation d'un catalyseur H Pt/Al<sub>2,5</sub>-SZr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (comparatif)**

Le catalyseur H a été préparé à partir d'un hydroxyde de zirconium sulfaté commercial S-Zr(OH) fourni par Luxfer MEL Technologies, Flemington, NJ, de référence XZO1247 dopé par une solution de nitrate d'aluminium selon le protocole de l'exemple D.

[0111] Un support H est préparé par comalaxage d'un hydroxyde de zirconium sulfaté dopé avec 2,5% poids d'aluminium commercial Al-S-Zr(OH) calciné à 650°C et d'une boehmite mise en suspension dans une solution aqueuse acide puis extrudé, séché à 120°C, puis calciné à 550°C pendant 2 heures. Le catalyseur final F est obtenu par imprégnation à sec du support F par une solution de Pt(NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> puis calcination à 450°C. Le volume de la solution d'imprégnation est égal au volume poreux. Cet exemple est comparatif, car l'indice de cristallinité de la zircone de 50 % est trop faible, ainsi que son taux de sites Zr<sup>3+</sup>.

[0112] Le tableau 8 ci-dessous détaille la formulation et les caractéristiques du catalyseur H.

[0113] [Tableaux8]

Exemple 8 : Catalyseur H	
Zr(OH)Al <sub>2,5</sub>	90 %
%Zr ZrO <sub>2</sub> phase tétragonale	2,5%
%Al	
Indice de cristallinité	50%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,1%pds
SO <sub>3</sub>	2,9%pds
dSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /nm <sup>2</sup>	1,1
Pt	0,25 % pds
Taux de sites Zr <sup>3+</sup> (mmol/g de support)	0,140
S_BET	197 m <sup>2</sup> /g

[0114] **Exemple 9 : Isomérisation d'une coupe C5/C6/C7**

Environ 20 g des catalyseurs A à H préparés sont chargés dans un réacteur lit fixe. Les catalyseurs sont séchés sous flux d'azote à 400°C et puis charge dans le réacteur dans une boîte à gant. Le catalyseur est réduit sous flux d'H<sub>2</sub> à 160°C pendant 2h.

[0115] Le test est réalisé à 40 bars et une température de 160°C, avec un rapport molaire d'H<sub>2</sub> / hydrocarbures de 4. La charge est un mélange contenant 29,5% poids n-pentane, 33,9% poids n-hexane, 5,6% poids n-heptane, 5,5% poids naphène C5, 25,2% poids naphène C6. Le débit massique est de 1,3 g charge (g catalyseur)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

[0116] Le tableau 9 ci-dessous regroupe des résultats d'activité catalytique des exemples 1 à 8 correspondants aux catalyseurs A à H. Ils sont exprimées en

- %iC5/C5 : les rapports massiques de iso-pentane sur la somme de tous les pentanes (iC5/C5)

- %22DMB/C6 : le rapport entre 2,2-dimethylbutane et la somme des paraffines avec 6 atomes de carbones (22DMB/C6), obtenus dans la conversion d'une charge synthétique en lit fixe, à conditions opératoires fixes.

Une augmentation de ces rapports se traduit en gain d'indice d'octane (aussi appelé RON ou Research Octane Number selon la terminologie anglo-saxonne.

A noter que la précision sur la mesure du rapport iC5/C5 et de +/- 2% (absolu) à iC5/C5 = 65% et de +/-4% à iC5/C5 = 45%.

[0117] Pour évaluer la stabilité des catalyseurs, les deux rapports sont comparés après 5 et 160 h sous charge. Si le catalyseur est stable, les deux rapports diminuent peu avec le temps.

[0118] [Tableaux9]

Catalyseur	%iC5/C5 Après 5 heures (%mol/mol)	%22DMB/C6 Après 5 heures (%mol/mol)	%iC5/C5 Après 160 heures (%mol/mol)	22DMB/C6 Après 160 heures (%mol/mol)
Catalyseur A (comparatif)	40,4	13,3	30,2	10,5
Catalyseur B (invention)	73,6	29,1	73,3	29,0
Catalyseur C (invention)	75,3	33,8	75,5	33,7
Catalyseur D (invention)	61,5	25,8	61,5	25,8
Catalyseur E (comparatif)	48,2	12,1	35,5	10,2
Catalyseur F (invention)	63,8	23,8	63,5	23,7
Catalyseur G (comparatif)	53	21	45	12
Catalyseur H (comparatif)	44,0	18,3	43,0	18,0

[0119] On voit de ces résultats que les résultats en termes d’% iC5/C5 à 5 heures sont d’au moins 61,5 (catalyseur D selon l’invention) jusqu’à 75,3 (catalyseur C selon l’invention), alors que ces mêmes résultats sont d’au plus 49,9 (catalyseur G comparatif) : l’invention permet donc d’améliorer d’au moins 23% l’activité du catalyseur.

[0120] Les résultats exprimés en %22DMB/C6 à 5 heures vont dans le même sens.

[0121] A noter également la remarquable stabilité des valeurs % iC5/C5 et %22DMB/C6 des exemples selon l’invention, avec des valeurs mesurées à 160 heures quasi inchangées par rapport aux valeurs mesurées à 5 heures.

## Revendications

- [Revendication 1] Catalyseur comprenant
- (a) un oxyde de zirconium sulfaté dopé par de l'aluminium,
    - avec une teneur d'aluminium de 0,8 à 3,0 % poids du catalyseur,
    - avec une phase cristallographique dont la proportion de phase tétragonale de l'oxyde de zirconium est d'au moins 80%, notamment d'au moins 85 % ou d'au moins 90%,
    - avec un indice de cristallinité de l'oxyde de zirconium d'au moins 55%, notamment d'au moins 60% ou d'au moins 65 ou 70%,
  - (b) un oxyde réfractaire choisi parmi la silice et/ou l'alumine,
  - (c) un métal du groupe VIII B.
- [Revendication 2] Catalyseur selon la revendication précédente, caractérisé en ce que (a) l'oxyde de zirconium sulfaté est également dopé avec de l'yttrium, notamment dans une teneur de 0,5 à 1,5% poids du catalyseur.
- [Revendication 3] Catalyseur selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le rapport massique Al/Y est au moins égal à 1, notamment supérieur à 1, de préférence supérieur ou égal à 1,5.
- [Revendication 4] Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en sulfate du catalyseur est d'au moins 2,5 % poids du catalyseur, notamment comprise entre 2,5% et 8% poids.
- [Revendication 5] Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en sulfate dans (a) l'oxyde de zirconium sulfaté dopé par de l'aluminium est d'au moins 5% poids dudit oxyde, notamment d'au moins 7% poids, de préférence compris entre 7 et 11% poids dudit oxyde.
- [Revendication 6] Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux de sites  $Zr^{3+}$  superacide de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé est d'au moins 0,16 mmol de  $Zr^{3+}$  par gramme de la somme de (a) l'oxyde de zirconium sulfaté dopé et (b) de l'oxyde réfractaire, et notamment compris entre 0,16 et 0,3 mmol de  $Zr^{3+}$  par gramme de la somme de (a) l'oxyde de zirconium sulfaté dopé et (b) de l'oxyde réfractaire.
- [Revendication 7] Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en (b) oxyde réfractaire, notamment en oxyde d'aluminium, est comprise entre 10% et 40%, notamment entre 15 et 25%, poids du catalyseur.
- [Revendication 8] Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce

que le (c) métal du groupe VIII B est un élément du groupe du platine, notamment Pt ou Pd, de préférence Pt, dans une teneur comprise de préférence entre 0,15 et 0,35% poids du catalyseur.

- [Revendication 9] Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le poids de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé (a) dans le catalyseur est d'au moins 60% poids, notamment compris entre 75 et 85 % poids.
- [Revendication 10] Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface spécifique S<sub>BET</sub> du catalyseur est d'au moins 130 m<sup>2</sup>/g, notamment d'au moins 150 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 150 et 180 m<sup>2</sup>/g.
- [Revendication 11] Procédé de préparation du catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- (1) préparation de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé par de l'aluminium et éventuellement aussi par de l'yttrium,
  - (2) mélange de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé préparé à l'étape (1) avec au moins un oxyde réfractaire choisi parmi la silice et/ou l'alumine ou un précurseur de l'un au moins de ces oxydes, mélange opéré notamment sous forme d'un mélange de poudres dans un solvant,
  - (3) mise en forme du mélange obtenu à l'étape (2), notamment par extrusion,
  - (4) calcination du mélange mis en forme à l'étape (3),
  - (5) imprégnation du mélange calciné à l'étape (4) avec un précurseur du métal du groupe VIII B
  - (6) calcination du mélange imprégné à l'étape (5).
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'étape (1) de préparation de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé par de l'aluminium comprend une sous- étape (1.2) de calcination dudit oxyde.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que l'étape (1) de préparation de l'oxyde de zirconium sulfaté dopé comprend une sous- étape (1.1) d'incorporation d'aluminium et éventuellement d'yttrium dans l'oxyde de zirconium sulfaté par mélange de l'oxyde avec un précurseur d'aluminium et éventuellement aussi avec un précurseur d'yttrium.
- [Revendication 14] Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10 dans un procédé d'isomérisation de charge hydrocarbonée.
- [Revendication 15] Procédé d'isomérisation d'au moins un alcane contenu dans une charge d'hydrocarbure ayant un point final d'ébullition inférieur ou égal à 230°C, caractérisé en ce que ledit procédé est opéré en phase vapeur ou liquide, à une température comprise entre 120°C et 190°C, à une

pression comprise entre 20 et 80 MPa, à un ratio molaire hydrogène sur composés paraffiniques entre 0,1 et 10, et à une vitesse volumique horaire V.V.H comprise entre 0,05 et 15 h<sup>-1</sup>, et avec un catalyseur comprenant

- (a) un oxyde de zirconium sulfaté dopé par de l'aluminium,
  - avec une teneur d'aluminium de 0,8 à 3,0 % poids du catalyseur,
  - avec une phase cristallographique dont la proportion de phase tétragonale de l'oxyde de zirconium est d'au moins 80%, notamment d'au moins 85 % ou d'au moins 90%
  - avec un indice de cristallinité de l'oxyde de zirconium d'au moins 55%, notamment d'au moins 60% ou d'au moins 65 ou 70%,
- (b) un oxyde réfractaire choisi parmi la silice et/ou l'alumine,
- (c) un métal du groupe VIIB.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

**FA 900555**  
**FR 2111093**

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		
Y	<p>Ü B DEMIRCI ET AL: "Isomerization of 3-methyl(3-13C)pentane over platinum supported sulphated zirconias: reaction mechanisms", CATALYSIS LETTERS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol. 114, no. 1-2, 6 mars 2007 (2007-03-06), pages 41-48, XP019498889, ISSN: 1572-879X, DOI: 10.1007/S10562-007-9042-8 * page 41, colonne 2 *</p> <p>-----</p>	1-15	<p>B01J21/06 B01J21/12 B01J23/46 B01J23/70 C07C5/22 C10G45/60</p>
Y	<p>WO 2005/099896 A1 (ABB LUMMUS GLOBAL INC [US]; XU JINSUO [US] ET AL.) 27 octobre 2005 (2005-10-27) * page 4, lignes 9-13 * * page 9, ligne 4 - page 10, ligne 2 *</p> <p>-----</p>	1-15	
A	<p>CHIN YA-HUEI ET AL: "Sulfated zirconia and tungstated zirconia as effective supports for Pd-based SCR catalysts", CATALYSIS TODAY, [Online] vol. 62, no. 2-3, 1 novembre 2000 (2000-11-01), pages 159-165, XP055919251, AMSTERDAM, NL ISSN: 0920-5861, DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00417-X Extrait de l'Internet: URL:https://www.ou.edu/catalysis/pubs/2000-5.pdf&gt; [extrait le 2022-05-09] * abrégé *</p> <p>-----</p>	11-13	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>B01J C10G</p>
A	<p>WO 2018/078313 A1 (MAGNESIUM ELEKTRON LTD [GB]) 3 mai 2018 (2018-05-03) * alinéa [0015] *</p> <p>-----</p>	2, 11	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 mai 2022		Campbell, Paul	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>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</p> <p>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 ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2111093 FA 900555**

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 **09-05-2022**  
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
<b>WO 2005099896 A1</b>	<b>27-10-2005</b>	<b>AR 050496 A1</b>	<b>01-11-2006</b>
		<b>BR PI0508644 A</b>	<b>14-08-2007</b>
		<b>CA 2560339 A1</b>	<b>27-10-2005</b>
		<b>CN 1968747 A</b>	<b>23-05-2007</b>
		<b>CN 101797503 A</b>	<b>11-08-2010</b>
		<b>EP 1735092 A1</b>	<b>27-12-2006</b>
		<b>JP 4675956 B2</b>	<b>27-04-2011</b>
		<b>JP 2007532307 A</b>	<b>15-11-2007</b>
		<b>KR 20070004829 A</b>	<b>09-01-2007</b>
		<b>RU 2338589 C2</b>	<b>20-11-2008</b>
		<b>US 2005234283 A1</b>	<b>20-10-2005</b>
		<b>WO 2005099896 A1</b>	<b>27-10-2005</b>
-----			
<b>WO 2018078313 A1</b>	<b>03-05-2018</b>	<b>CA 3038448 A1</b>	<b>03-05-2018</b>
		<b>EP 3532433 A1</b>	<b>04-09-2019</b>
		<b>WO 2018078313 A1</b>	<b>03-05-2018</b>
-----			