

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 16802

(54) Procédé de préparation de silicates cristallins.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 01 B 33/20; B 01 J 21/16; C 07 C 1/00, 2/00, 15/00
// C 10 G 35/06.

(22) Date de dépôt..... 30 juillet 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Pays-Bas, 2 août 1979, n° 7905941.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 13-2-1981.

(71) Déposant : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., résidant aux Pays-Bas.

(72) Invention de : Johannes Martinus Nanne et Martin Franciscus Maria Post.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de silicates de fer cristallins ayant des propriétés catalytiques améliorées.

Des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène peuvent être transformés en mélanges d'hydrocarbures aromatiques en utilisant un mélange de deux catalyseurs dont l'un est capable de catalyser la transformation d'un mélange H_2/CO en hydrocarbures oxygénés acycliques et l'autre est un silicate cristallin de fer ou d'aluminium qui est capable de catalyser la transformation d'hydrocarbures oxygénés acycliques en hydrocarbures aromatiques. Ces silicates cristallins de fer et d'aluminium sont caractérisés en ce qu'ils ont les propriétés suivantes :

(a) un diagramme de diffraction des rayons X par la méthode des poudres présentant, entre autres, les réflexions indiquées dans le Tableau A.

TABLEAU A

Radiation : Cu - Kalpha		Longueur d'onde 0,15418 nm
	<u>2 θ</u>	<u>intensité relative</u>
20	7,8 - 8,2	S
	8,7 - 9,1	M
	11,8 - 12,1	W
	12,4 - 12,7	W
25	14,6 - 14,9	W
	15,4 - 15,7	W
	15,8 - 16,1	W
	17,6 - 17,9	W
	19,2 - 19,5	W
30	20,2 - 20,6	W
	20,7 - 21,1	W
	23,1 - 23,4	VS
	23,8 - 24,1	VS
	24,2 - 24,8	S
35	29,7 - 30,1	M

où les lettres utilisées ont les significations suivantes :

VS = très forte ; S = forte ; M modérée ; W = faible ;
 θ = angle selon Bragg ;

5 (b) dans la formule qui donne la composition du silicate, exprimée en moles des oxydes, et dans laquelle, en plus d'oxydes d'hydrogène, de métal alcalin et de silicium, est présent un oxyde d'un métal trivalent A choisi parmi Al et Fe, le rapport molaire
 10 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (que pour abréger on appellera m ci-après) est inférieur à 0,1.

Les silicates cristallins qui sont utilisés dans les mélanges de catalyseurs peuvent être préparés à partir d'un mélange aqueux qui contient les composés
 15 suivants ; un ou plusieurs composés d'un métal alcalin (M), un ou plusieurs composés d'alcoylammonium quaternaire (R_4NX), un ou plusieurs composés du silicium et un ou plusieurs composés du fer ou de l'aluminium. On effectue la préparation en maintenant le mélange à
 20 température élevée jusqu'à ce que le silicate cristallin soit formé, en le séparant de la liqueur-mère et en le calcinant. Dans le mélange aqueux à partir duquel les silicates sont préparés, les divers composés doivent être présents dans les rapports suivants, exprimés en
 25 moles des oxydes :

M_2O : $(\text{R}_4\text{N})_2\text{O} = 0,05 - 5$
 $(\text{R}_4\text{N})_2\text{O}$: $\text{SiO}_2 = 0,05 - 1$
 SiO_2 : $\text{Al}_2\text{O}_3 > 10$, et
 30 H_2O : $\text{SiO}_2 = 5-50$.

Dans une recherche effectuée par la demande
 30 deresse concernant l'utilisation des mélanges de catalyseurs mentionnés ci-dessus, dans laquelle on a incorporé un silicate de fer comme silicate cristallin pour la préparation de mélanges d'hydrocarbures aromatiques à
 35 partir de mélanges H_2/CO d'un rapport molaire H_2/CO in-

férier à 1,0, on a trouvé que l'activité de ces mélanges de catalyseurs était souvent peu satisfaisante.

Une recherche plus poussée effectuée à ce sujet par la demanderesse a montré que l'activité de ces mélanges de catalyseurs est déterminée dans une large mesure par les rapports molaires $\overline{M}_2O + (R_4N)_2O / SiO_2$ et $M_2O / (R_4N)_2O$ utilisés dans le mélange aqueux à partir duquel le constituant silicate de fer cristallin du mélange de catalyseurs est préparé. On a trouvé que des mélanges de catalyseurs d'une activité optimale pour la transformation de mélanges H_2/CO d'un rapport molaire H_2/CO inférieur à 1,0 en mélanges d'hydrocarbures aromatiques peuvent être obtenus en utilisant dans les mélanges de catalyseurs un constituant silicate de fer cristallin qui a été préparé à partir d'un mélange aqueux dans lequel le rapport molaire $\overline{M}_2O + (R_4N)_2O / SiO_2$ est compris entre 0,24 et 0,40 et le rapport molaire $M_2O / (R_4N)_2O$ entre 0,4 et 1,0. La préparation de silicates de fer cristallins ayant les propriétés mentionnées sous (a)-(c) à partir d'un mélange aqueux dans lequel les quantités de composés d'alcoylammonium quaternaire, de composés de métaux alcalins et de composés du silicium ont été choisies de manière que les exigences mentionnées ci-dessus concernant les rapports molaires soient satisfaites est une nouveauté.

La présente demande de brevet concerne donc un nouveau procédé pour la préparation de silicate de fer cristallins ayant les propriétés mentionnées sous (a)-(c), selon lequel un mélange aqueux qui contient les composés suivants : un ou plusieurs composés d'un métal alcalin (M), un ou plusieurs composés d'alcoylammonium quaternaire (R_4NX), un ou plusieurs composés du silicium et un ou plusieurs composés du fer, mélange dans lequel les divers composés sont présents dans les

rapports suivants, exprimés en moles des oxydes :

$$M_2O : (R_4N)_2O = 0,4 - 1,0,$$

$$[M_2O + (R_4N)_2O] : SiO_2 = 0,24 - 0,40,$$

$$SiO_2 : Fe_2O_3 > 10, \text{ et}$$

$$H_2O : SiO_2 = 5 - 50,$$

est maintenu à température élevée jusqu'à ce que le silicate cristallin soit formé, et ce silicate est séparé de la liqueur-mère et calciné.

Bien que les silicates d'aluminium cristallins mentionnés ci-dessus soient très voisins des silicates de fer cristallins, en ce qui concerne leur préparation, leur structure et leurs propriétés, la recherche effectuée par la demanderesse a montré que, d'une manière surprenante, alors que la variation des rapports molaires $M_2O/(R_4N)_2O$ et $[M_2O + (R_4N)_2O]/SiO_2$ dans le mélange aqueux à partir duquel le constituant silicate de fer cristallin du mélange de catalyseurs est préparé a une grande influence sur l'activité du mélange de catalyseurs pour la transformation de mélanges H_2/CO d'un rapport molaire H_2/CO inférieur à 1,0 en mélanges d'hydrocarbures aromatiques, la variation de ces rapports molaires dans le mélange aqueux à partir duquel le constituant silicate d'aluminium cristallin du mélange de catalyseurs est préparé n'a pas d'influence sur l'activité du mélange de catalyseurs pour cette transformation.

Bien que les silicates cristallins préparés selon l'invention soient appelés silicates de fer, ils peuvent contenir, en plus du fer, une petite quantité d'aluminium. Les composés du silicium, qui d'un point de vue économique sont utilisables pour la préparation de silicates cristallins à une échelle industrielle, contiennent en général une petite quantité d'aluminium comme impureté. En général, cet aluminium est présent, au moins partiellement, dans le silicate préparé.

Les silicates préparés selon l'invention ont été définis, notamment, par référence au diagramme de diffraction des rayons X par la méthode des poudres. Ce diagramme doit contenir, entre autres, les réflexions indiquées dans le Tableau A. Le diagramme complet de diffraction des rayons X par la méthode des poudres d'un exemple typique d'un silicate préparé selon l'invention est indiqué dans le Tableau B (Radiation : Cu - K alpha ; longueur d'onde : 0,15418 nm).

TABLEAU B			
	<u>2 θ</u>	<u>Intensité relative (100. I/I₀)</u>	<u>Description</u>
	8,00	55	SP
	8,90	36	SP
5	9,10	20	SR
	11,95	7	NL
	12,55	3	NL
	13,25	4	NL
	13,95	10	NL
10	14,75	9	BD
	15,55	7	BD
	15,95	9	BD
	17,75	5	BD
	19,35	6	NL
20	20,40	9	NL
	20,90	10	NL
	21,80	4	NL
	22,25	8	NL
	23,25	100 ^x)	SP
30	23,95	45	SP
	24,40	27	SP
	25,90	11	BD
	26,70	9	BD
	27,50	4	NL
35	29,30	7	NL

TABLEAU B (suite)

<u>2 θ</u>	<u>Intensité relative</u> <u>(100. I/I₀)</u>	<u>Description</u>
29,90	11	BD
5 31,25	2	NL
32,75	4	NL
34,40	4	NL
36,05	5	BD
37,50	4	BD
10 45,30	9	BD

x) I₀ = intensité de la plus forte réflexion séparée présente sur le diagramme.

Les lettres utilisées dans le Tableau B pour décrire les réflexions ont les significations suivantes : SP = fine ; SR = épaulement ; NL = normale ; BD = large ; θ = angle selon Bragg.

Les silicates de fer cristallins sont préparés, selon l'invention, à partir d'un mélange aqueux contenant les composés suivants : un ou plusieurs composés d'un métal alcalin (M), un ou plusieurs composés d'alcoylammonium quaternaire (R₄NX), un ou plusieurs composés du silicium et un ou plusieurs composés du fer. La préparation des silicates peut être effectuée tant à la pression atmosphérique qu'à pression élevée. Si on utilise des températures de réaction qui sont au-dessus du point d'ébullition du mélange, il est préféré d'opérer sous la pression spontanée dans un autoclave. On prépare les silicates de préférence en maintenant le mélange pendant au moins quatre heures à une température comprise entre 90 et 300°C et en particulier à une température comprise entre 125 et 175°C. Après que les silicates ont été formés, on sépare les cristaux de la li-
queur-mère, par exemple par filtration, décantation ou centrifugation. La masse de cristaux est ensuite la-

vée à l'eau et finalement séchée et calcinée.

Des exemples de composés appropriés qui peuvent être utilisés dans la préparation des silicates selon l'invention sont des nitrates, carbonates, hydroxydes et oxydes de métaux alcalins ; des bromures et hydroxydes d'alcoylammonium quaternaire ; le silicate de sodium, des sols de silice, l'acide silicique, des sols de silice colloïdaux exempts d'eau et des silices solides amorphes, tels que des sols de silice précipités ; des oxydes, hydroxydes, sels normaux et sels complexes de fer. Dans la préparation des silicates selon l'invention, il est préféré de partir d'un mélange aqueux dans lequel M est présent dans un composé du sodium et R_4NX est un composé de tétrapropylammonium. Dans la préparation des silicates selon l'invention, il est préféré aussi de partir d'un mélange aqueux dans lequel les composés du silicium et du fer sont présents dans un rapport inférieur à 650 et en particulier inférieur à 400, exprimé en moles des oxydes.

Dans la préparation de silicates cristallins de fer ou d'aluminium qui ont les propriétés mentionnées sous (a)-(c) à partir d'un mélange aqueux qui contient en tant qu'un des constituants un composé d'alcoylammonium quaternaire, on a considéré jusqu'à présent comme un inconvénient le fait que pour l'obtention de silicates de la structure désirée, il fallait qu'une assez forte concentration de ce composé soit présente dans le mélange aqueux. Ce composé organique, qui est assez coûteux par rapport aux autres corps en réaction dans le mélange aqueux, est seulement un expédient dans la synthèse, car le composé est incorporé dans le silicate, mais le silicate ne contient plus aucun constituant organique après calcination. Dans la recherche effectuée par la demanderesse concernant la préparation de silicate cristallins de fer et d'aluminium

du présent type, on a trouvé que seulement une petite partie de la quantité de composé d'alcoylammonium quaternaire utilisée dans le mélange aqueux est incorporée dans le silicate, tandis que le reste est laissé, sensiblement inchangé, dans la liqueur-mère. On a trouvé, de plus, que la liqueur-mère provenant d'une préparation précédente de silicate peut être utilisée sans difficulté comme liquide de départ pour une préparation ultérieure de silicate en y incorporant les quantités désirées des divers corps en réaction, de sorte que, en ce qui concerne le composé d'alcoylammonium quaternaire, l'incorporation d'une quantité égale à celle consommée dans une préparation précédente de silicate sera suffisante. La réutilisation de la liqueur-mère d'une préparation précédente de silicate en raison du composé d'alcoylammonium quaternaire qui s'y trouve encore présent rend la préparation des silicates bien meilleur marché. Evidemment, cette mesure n'est pas limitée à la préparation de silicates de fer cristallins selon l'invention, mais elle peut être utilisée de manière générale dans la préparation de silicates cristallins de fer ou d'aluminium caractérisés en ce qu'ils ont les propriétés mentionnées sous (a)-(c) à partir d'un mélange aqueux contenant en tant qu'un des constituants un composé d'alcoylammonium quaternaire.

Les silicates préparés selon l'invention peuvent être utilisés par exemple comme adsorbant et agent d'extraction, comme agent desséchant, comme échangeur d'ions et comme catalyseur ou support de catalyseur dans divers procédés catalytiques, en particulier la préparation catalytique d'hydrocarbures aromatiques à partir de composés organiques acycliques. Si l'objectif est d'utiliser les silicates préparés selon l'invention comme catalyseur ou support de catalyseur, il est préféré de réduire au préalable la teneur en métal alcalin

de ces silicates à moins de 0,1% en poids et en particulier à moins de 0,01% en poids. La réduction de la teneur en métal alcalin des silicates peut être effectuée très commodément en les mettant en contact une ou
5 plusieurs fois avec une solution aqueuse contenant des ions ammonium. A partir des NH_4^+ silicates ainsi obtenus, les H^+ silicates peuvent être préparés par calcination. Quand on les utilise comme catalyseur, les silicates de fer cristallins peuvent, si on le désire,
10 être combinés avec une matière jouant le rôle de liant, comme de la bentonite ou du kaolin.

Comme expliqué ci-dessus, une application importante des silicates préparés selon l'invention est leur utilisation dans des mélanges de catalyseurs
15 pour la préparation d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques à partir d'un mélange H_2/CO d'un rapport molaire H_2/CO inférieur à 1,0. De tels mélanges H_2/CO peuvent très bien être préparés par gazéification à la vapeur d'eau d'une matière contenant du carbone. Des
20 exemples de telles matières sont le lignite, l'anthracite, le coke, l'huile minérale brute et ses fractions et des huiles produites à partir de sable asphaltique et de schiste bitumineux. La gazéification à la vapeur d'eau est effectuée de préférence à une température comprise entre 900 et 1500°C et à une pression comprise
25 entre 10 et 50 bars. La préparation du mélange d'hydrocarbures aromatiques à partir d'un mélange H_2/CO d'un rapport molaire H_2/CO inférieur à 1,0 en utilisant un mélange de catalyseurs contenant un silicate de fer
30 cristallin préparé selon l'invention est effectuée de préférence à une température de 200 à 500°C et en particulier de 300 à 450°C, à une pression de 1 à 150 bars et en particulier de 5 à 100 bars et à une vitesse spatiale de 50 à 5000 et en particulier de 300 à
35 3000 litres (TPN) de gaz par litre de catalyseur et par

heure. Les deux catalyseurs présents dans le mélange de catalyseurs utilisé dans la préparation d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques à partir d'un mélange H_2/CO d'un rapport molaire H_2/CO inférieur à 1,0 seront appelés ci-après, pour abrégé, catalyseur X et catalyseur Y. Le catalyseur X est le catalyseur qui est capable de catalyser la transformation d'un mélange H_2/CO en hydrocarbures oxygénés acycliques et le catalyseur Y est le silicate de fer cristallin préparé selon l'invention. Des catalyseurs qui sont utilisés de préférence comme catalyseurs X sont ceux qui sont capables de transformer un mélange H_2/CO essentiellement en méthanol et/ou en oxyde de méthyle. Si l'objectif est de préparer un produit constitué essentiellement d'hydrocarbures bouillant dans l'intervalle de l'essence, le catalyseur X peut très bien être un catalyseur qui contient du zinc en même temps que du chrome. Quand on utilise un tel catalyseur, il est préféré d'en choisir un dans lequel le pourcentage atomique de zinc, par rapport à la somme du zinc et du chrome, est d'au moins 60% et en particulier de 60 à 80%. Si l'objectif est de préparer, en plus d'hydrocarbures bouillant dans l'intervalle de l'essence, un gaz combustible d'un pouvoir calorifique élevé, le catalyseur X peut très bien être un catalyseur qui contient du zinc en même temps que du cuivre. Le mélange de catalyseurs peut être un macromélange ou un micromélange. Dans le premier cas, le mélange de catalyseurs est constitué de deux espèces de macroparticules, une espèce étant constituée complètement de catalyseur X et l'autre espèce complètement d'un catalyseur constitué d'un grand nombre de microparticules de chacun des catalyseurs X et Y. Des mélanges de catalyseurs sous la forme de micromélanges peuvent être préparés, par exemple, en mélangeant soigneusement une poudre fine de ca-

talyseur X avec une poudre fine de catalyseur Y et en
mettant le mélange sous la forme de particules plus
grosses, par exemple par extrusion ou formation de
comprimés. Il est préféré d'utiliser les mélanges de
5 catalyseurs sous la forme de micromélanges. Il est par-
ticulièrement préféré d'utiliser des mélanges con-
tenant de 1 à 5 parties en volume de catalyseur X par
partie en volume de catalyseur Y.

On a trouvé que les silicates de fer cristal-
10 lins préparés selon l'invention sont très utilisables
aussi comme catalyseur dans la préparation d'hydrocar-
bures aromatiques et d'hydrogène à partir d'une pa-
raffine ayant quatre atomes de carbone dans la molécule
(une paraffine en C_4) ou à partir d'un mélange d'hy-
15 drocarbures constitué de plus de 75% en poids de pa-
raffines ayant au maximum 4 atomes de carbone dans la
molécule (paraffines en C_4) et de plus de 50% en poids
de paraffines en C_4 . Une matière de départ préférée dans
ce procédé est un mélange d'hydrocarbures constitué
20 de plus de 75% en poids de paraffines en C_4 . Une charge
très utilisable est un mélange d'hydrocarbures consti-
tué essentiellement de paraffines en C_3 et C_4 obtenu
comme sous-produit dans la production d'huile miné-
rale. Le procédé est mis en oeuvre de préférence à
25 une température de 350-700°C et en particulier de
400-600°C et à une vitesse spatiale comprise entre 0,1
et 20 $g.g^{-1}.h^{-1}$ et en particulier entre 0,5 et
10 $g.g^{-1}.h^{-1}$. Pour que l'on obtienne dans ce procédé
une haute activité et une haute sélectivité en hydro-
30 carbures aromatiques et en hydrogène, il est préféré
de le mettre en oeuvre à une pression inférieure à 5
bars, en utilisant un silicate de fer cristallin prépa-
ré selon l'invention contenant du zinc comme promoteur
et dont le rapport m est au maximum de 0,01. On préfère
35 particulièrement mettre en oeuvre le procédé à une pres-

sion de 1 à 3 bars, en utilisant un silicate de fer cristallin préparé selon l'invention qui contient de 0,05 à 20% en poids de zinc et en particulier de 0,1 à 5% en poids de zinc et dont le rapport m est supérieur à 0,0017 et en particulier supérieur à 0,0022.

On a trouvé aussi que les silicates de fer cristallins préparés selon l'invention sont très utilisables comme catalyseur dans la préparation d'hydrocarbures aromatiques à partir d'une monooléfine ayant au maximum quatre atomes de carbone dans la molécule (une monooléfine en C_4^-) ou à partir d'un mélange d'hydrocarbures constitué de plus de 75% en poids de monooléfines en C_4^- . Une matière de départ préférée dans le procédé est une monooléfine en C_3 ou C_4 ou un mélange d'hydrocarbures constitué essentiellement d'une ou plusieurs de ces monooléfines. Une charge très utilisable est un mélange d'hydrocarbures constitué essentiellement de monooléfines en C_3 et/ou en C_4 obtenu comme sous-produit dans le craquage catalytique ou thermique d'hydrocarbures, en particulier dans le craquage thermique d'hydrocarbures pour la préparation d'éthylène. Le procédé est mis en oeuvre de préférence à une température de 350 à 550°C et en particulier de 375 à 500°C, une pression de 3 à 20 bars et en particulier de 5 à 15 bars et une vitesse spatiale de 1 à 20 $g.g^{-1}.h^{-1}$ et en particulier de 2 à 10 $g.g^{-1}.h^{-1}$. Si on le désire, le procédé peut être mis en oeuvre en présence d'hydrogène. Pour obtenir dans le procédé une haute sélectivité envers les hydrocarbures aromatiques et une faible variation de cette sélectivité au cours du temps, on préfère mettre en oeuvre le procédé en utilisant un silicate de fer cristallin préparé selon l'invention dont le rapport m est d'au moins 0,005 et au maximum de 0,01.

Les silicates de fer cristallins préparés selon l'invention sont utilisables aussi comme catalyseur pour améliorer la qualité de fractions d'essence telles que des fractions d'essence obtenues par distillation directe d'huile minérale brute, de produits d'isomérisation, de produits de reformage, et des fractions d'essence obtenues par craquage catalytique, thermique ou hydrocraquage. On obtient une élévation considérable de l'indice d'octane en mettant ces fractions d'essence en contact à température élevée avec les silicates de fer cristallins. On a trouvé que les silicates de fer cristallins préparés selon l'invention sont spécialement utilisables pour améliorer la qualité de produits de reformage. La transformation du produit de reformage sur le silicate de fer cristallin est effectuée de préférence à une température de 250 à 550°C et en particulier de 250 à 450°C, sous une pression de 5 à 225 bars et en particulier de 10 à 150 bars et à une vitesse spatiale de 0,1 à 250 l.l⁻¹.h⁻¹ et en particulier de 1 à 100 l.l⁻¹.h⁻¹. La transformation est effectuée de préférence en présence d'hydrogène. De plus, il est préféré d'utiliser comme catalyseur un silicate de fer cristallin contenant un ou plusieurs métaux possédant une activité d'hydrogénation, tels que le nickel ou le palladium. Les silicates de fer cristallins préparés selon l'invention sont utilisables aussi comme catalyseur pour la transformation de méthanol en essence aromatique. Un inconvénient de la transformation mentionnée en dernier lieu est que l'on doit prendre des mesures spéciales pour évacuer la grande quantité de chaleur qui est libérée. On a trouvé que l'on peut éviter cet inconvénient en utilisant comme charge un mélange de méthanol et de l'une des fractions d'essence mentionnées ci-dessus comme diluant. Par mise en contact d'un tel mélange à température élevée avec un sili-

cate de fer cristallin préparé selon l'invention comme catalyseur, non seulement le méthanol est transformé en essence aromatique, sans que le caractère fortement exothermique de cette réaction pose un problème, mais encore la qualité de la fraction d'essence utilisée comme diluant est améliorée. La transformation catalytique décrite ci-dessus d'un mélange de méthanol et d'une fraction d'essence n'est nullement limitée à l'utilisation d'un silicate de fer cristallin préparé selon l'invention comme catalyseur. En général, les silicates cristallins de fer ou d'aluminium ayant les propriétés mentionnées sous (a)-(c) sont des catalyseurs utilisables à cet effet.

L'invention va maintenant être expliquée avec référence à l'exemple suivant.

Exemple

On prépare six silicates cristallins (silicates 1 à 6) en chauffant des mélanges de SiO_2 , NaOH , $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ et soit NaAlO_2 soit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pendant 24 heures dans de l'eau dans un autoclave à 150°C sous la pression spontanée. Après refroidissement des mélanges de réaction, les silicates formés sont séparés par filtration, lavés à l'eau jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit de 8 environ, séchés à 120°C et calcinés à 500°C .

Les silicates 1 à 6 ont les propriétés suivantes :

(a) ils sont thermiquement stables jusqu'à une température de plus de 800°C ,

(b) ils ont un diagramme de diffraction des rayons X par la méthode des poudres sensiblement tel qu'indiqué dans le Tableau B, et

(c) ils ont pour m une valeur telle qu'indiquée dans le Tableau C.

TABLEAU C

Silicate N°	Al_2O_3/SiO_2	Fe_2O_3/SiO_2
5	1	0,0035
	2	0,0034
	3	--
	4	--
	5	--
10	6	--

La composition molaire des mélanges aqueux
à partir desquels on prépare les silicates 1 à 6
peut être représentée comme suit :

$x Na_2O.4.5[(C_3H_7)_4N]_2O.y Al_2O_3.z Fe_2O_3.25 SiO_2.450 H_2O$
où x, y et z ont les valeurs indiquées dans le Tableau
D.

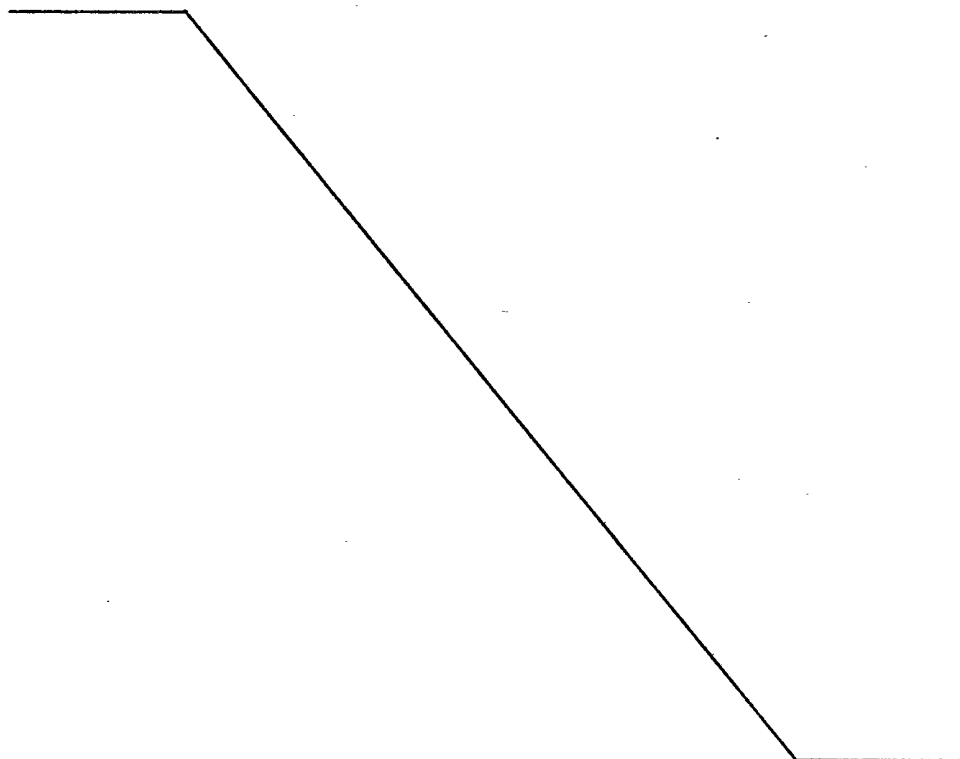


TABLEAU D

Silicate N°	x	y	z	$\text{Na}_2\text{O} / [(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2\text{O} \left\{ \text{Na}_2\text{O} + [(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2\text{O} \right\} / \text{SiO}_2$ rapport molaire	$\text{Na}_2\text{O} / [(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2\text{O}$ rapport molaire
1	3	0,039	--	0,67	0,38
2	1	0,063	--	0,22	0,22
3	3	--	0,040	0,67	0,38
4	1	--	0,063	0,22	0,22
5	3	--	0,063	0,67	0,38
6	3	--	0,125	0,67	0,38

On prépare des silicates 7 à 12 à partir des silicates 1 à 6, respectivement, en faisant bouillir les silicates 1 à 6 avec une solution 1,0 M de NH_4NO_3 , en les lavant à l'eau, en les faisant bouillir de nouveau avec une solution 1,0 M de NH_4NO_3 et en les lavant, 5 en les séchant à 120°C et en les calcinant à 500°C . Ensuite, on prépare quatre mélanges de catalyseurs (mélanges de catalyseurs A à D) en mélangeant une composition $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ avec chacun des silicates 7 à 10. Le pourcentage atomique de Zn dans la composition $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ est 10 de 70%, par rapport à la somme de Zn et de Cr. Les mélanges de catalyseurs contiennent tous 10 parties en poids de la composition $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ par partie en poids de silicate. Finalement, on prépare un catalyseur E 15 contenant 0,88% de zinc en imprégnant le silicate 11 d'une solution aqueuse de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, puis en séchant et en calcinant la composition.

On essaie les mélanges de catalyseurs A à D pour la préparation d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques à partir d'un mélange H_2/CO . On effectue l'essai 20 dans un réacteur de 50 cm^3 contenant un lit fixe de catalyseur ayant un volume de $7,5\text{ cm}^3$. Dans quatre expériences, un mélange H_2/CO d'un rapport molaire H_2/CO de 0,5 est conduit sur chacun des mélanges de catalyseurs 25 A à D à une température de 375°C , une pression de 60 bars et une vitesse spatiale de 1000 litres (TPN) par litre et par heure. Dans tous les cas, on obtient un produit dont la fraction C_5^+ comprend plus de 50% en poids d'hydrocarbures aromatiques. Les autres résultats 30 des expériences sont indiqués dans le Tableau E.

TABLEAU E

Exp N°	Mélange de catalyseurs N°	Silicate N°	Conversion du gaz de synthèse après 10 heures, %
1	A	7	50
2	B	8	50
3	C	9	49
4	D	10	43

On essaie le catalyseur E pour la préparation d'hydrocarbures aromatiques et d'hydrogène à partir d'isobutane. On conduit l'essai dans un réacteur de 50 cm³ contenant un lit fixe de catalyseur de 5 cm³ de catalyseur E. On fait passer l'isobutane sur le catalyseur E à une température de 500°C, une pression de 1,5 bars et une vitesse spatiale de 2 g d'isobutane par g de catalyseur et par heure. Les résultats de cette expérience (expérience 5) sont indiqués dans le Tableau F.

Le tableau indique :

(a) l'activité =

parties en poids

(produit total - hydrocarbures en C₄ dans le produit)

x 100

parties en poids de produit total

(b) la sélectivité en hydrocarbures aromatiques =

parties en poids d'hydrocarbures aromatiques

dans le produit

x 100

parties en poids (produit total - hydro-

carbures en C₄ dans le produit)

(c) la sélectivité en hydrogène =

parties en poids d'hydrogène dans le produit

x 100

parties en poids (produit total - hydro-

carbures en C₄ dans le produit)

On essaie le silicate 11 comme catalyseur pour

la préparation d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques à partir d'isobutène. On conduit l'essai dans un réacteur de 50 cm³ contenant un lit fixe de catalyseur de 5 cm³ de silicate 11. On fait passer l'isobutène sur le catalyseur à 400°C, à une pression de 10 bars, à une vitesse spatiale de 3,4 g d'isobutène par g de silicate et par heure et avec un rapport molaire H₂/isobutène de 5:1. Les résultats de cette expérience (expérience 6) sont indiqués dans le Tableau F. Le tableau indique la sélectivité en hydrocarbures aromatiques (exprimée sous la forme du rendement en hydrocarbures aromatiques en % par rapport à la charge d'isobutène) après 1 jour et après 10 jours.

On essaie le silicate 12 comme catalyseur pour améliorer une fraction d'essence C₅⁺ qui a été obtenue par reformage catalytique. On effectue l'amélioration de la qualité de cette fraction d'essence en mettant en contact le produit de reformage C₅⁺ avec le silicate 12 à une température de 320°C, une pression de 28 bars, une vitesse spatiale de 5 l.l⁻¹.h⁻¹ et un rapport molaire H₂/huile de 2:1. Les résultats de cette expérience (expérience 7) sont indiqués dans le Tableau F. Le Tableau indique l'indice d'octane et la composition du produit de reformage C₅⁺ et du produit C₅⁺.

TABLEAU F

Expérience 5

activité, %	54,5
sélectivité en hydrocarbures aromatiques, %	50,4
sélectivité en hydrogène, %	2,99

Expérience 6

sélectivité en hydrocarbures aromatiques après 1 jour, %	23
sélectivité en hydrocarbures aromatiques après 10 jours, %	19

Expérience 7

		produit de reformage en C_5^+	produit en C_5^+
5	indice d'octane (RON-O)	88,9	95,3
	teneur en hydrocarbures aromatiques, % en poids	54,5	66,0
	teneur en naphthènes, % en poids	3,5	3,6
	teneur en paraffines, % en poids	42,0	30,4
10	Des silicates indiqués dans le Tableau D, seulement les silicates 3, 5 et 6 ont été préparés selon l'invention. Les silicates 1, 2 et 4 sont en dehors du cadre général de l'invention. Ils ont été inclus dans la demande de brevet pour comparaison. Parmi les		
15	expériences indiquées dans les Tableaux E et F, seulement les expériences 3 et 5-7 ont été conduites en utilisant un catalyseur qui contenait un silicate cristallin préparé selon l'invention. Les expériences 1, 2 et 4 sont en dehors du cadre général de l'invention.		
20	Elles ont été incluses dans la demande de brevet pour comparaison.		
	Les résultats indiqués dans le Tableau E		
	montrent que dans la transformation d'un mélange H_2/CO		
25	d'un rapport molaire H_2/CO inférieur à 1 en un mélange d'hydrocarbures aromatiques en utilisant un mélange de catalyseurs contenant un silicate d'aluminium cristallin, l'activité du mélange de catalyseurs est indépendante des rapports molaires $Na_2O/[(CH_3)_4N]_2O$ et		
30	$Na_2O + [(CH_3)_4N]_2O / SiO_2$ dans le mélange de base à partir duquel le silicate concerné a été préparé. Les résultats		
	montrent aussi que, quand on utilise un mélange de catalyseurs contenant un silicate de fer cristallin,		
	l'activité du mélange de catalyseurs pour cette transformation dépend dans une large mesure de ces rapports dans		
35	le mélange de base et que par un choix approprié de ces		

rapports molaires on peut préparer des mélanges de catalyseurs d'une haute activité pour cette transformation.

5 Les résultats des expériences 5 à 7 montrent que les silicates de fer cristallins préparés selon l'invention sont aussi très utilisables comme catalyseur dans :

(a) la préparation d'hydrocarbures aromatiques et d'hydrogène à partir de paraffines inférieures,

10 (b) la préparation d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques à partir d'oléfines inférieures et

(c) l'amélioration de la qualité d'essences préparées par reformage catalytique.

REVENDICATIONS

1 - Un procédé pour la préparation de silicates de fer cristallins avant les propriétés suivantes :

(a) un diagramme de diffraction des rayons X par la méthode des poudres présentant, entre autres, les réflexions indiquées dans le Tableau A,

TABLEAU A

<u>Radiation : Cu - K alpha</u>		<u>Longueur d'onde 0,15418 nm</u>
<u>2 θ</u>		<u>intensité relative</u>
7,8 - 8,2		S
8,7 - 9,1		M
11,8 - 12,1		W
12,4 - 12,7		W
14,6 - 14,9		W
15,4 - 15,7		W
15,8 - 16,1		W
17,6 - 17,9		W
19,2 - 19,5		W
20,2 - 20,6		W
20,7 - 21,1		W
23,1 - 23,4		VS
23,8 - 24,1		VS
24,2 - 24,8		S
29,7 - 30,1		M

où les lettres utilisées ont les significations suivantes :

VS = très forte ; S = forte ; M = modérée ; W = faible ;
 θ = angle selon Bragg ;

(b) dans la formule qui donne la composition du silicate, exprimée en moles des oxydes, et dans laquelle, en plus d'oxydes d'hydrogène, de métal alcalin et de silicium, de l'oxyde de fer est présent, le rapport molaire $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (m) est inférieur à 1,0,

caractérisé en ce qu'un mélange aqueux qui contient les composés suivants : un ou plusieurs composés d'un métal alcalin (M), un ou plusieurs composés d'alcoyl-ammonium quaternaire (R_4NX), un ou plusieurs composés du silicium et un ou plusieurs composés du fer, mélange dans lequel les composés sont présents dans les rapports suivants, exprimés en moles des oxydes :

$$\begin{aligned} M_2O : (R_4N)_2O &= 0,4 - 1,0, \\ \frac{M_2O + (R_4N)_2O}{SiO_2} : SiO_2 &= 0,24 - 0,40, \\ SiO_2 : Fe_2O_3 &> 10, \text{ et} \\ H_2O : SiO_2 &= 5 - 50, \end{aligned}$$

est maintenu à température élevée jusqu'à ce que le silicate cristallin soit formé et en ce que ce silicate est séparé de la liqueur-mère et est séché et calciné.

2 - Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que comme composé R_4NX on utilise un composé de tétrapropylammonium et comme composé de métal alcalin on utilise un composé du sodium.

3 - Un procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on maintient le mélange à une température comprise entre 90 et 300°C pendant au moins quatre heures.

4 - Un procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on maintient le mélange à une température comprise entre 125 et 175°C.

5 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la matière de départ est un mélange aqueux dans lequel les composés du silicium et du fer sont présents dans un rapport inférieur à 650, exprimé en moles des oxydes.

6 - Les silicates de fer cristallins préparés par un procédé selon l'une des revendications 1 à 5.

7 - Un procédé pour l'exécution de transformations catalytiques, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur qui contient un silicate de fer cristallin selon la revendication 6.

8 - Les mélanges d'hydrocarbures préparés par un procédé selon la revendication 7.