

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 15797

(54) Procédé de préparation d'hydrocarbures aromatiques en utilisant un mélange de deux catalyseurs et hydrocarbures.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 1/04.

(22) Date de dépôt..... 17 juillet 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Pays-bas, 20 juillet 1979, n° 7905643.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

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

(72) Invention de : Michael Adriaan Maria Boersma, Martin Franciscus Maria Post et Lambert Schaper.

(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 d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en utilisant un mélange de deux catalyseurs dont l'un est capable de catalyser la transformation d'un mélange H_2/CO en hydrocarbures acycliques contenant de l'oxygène et l'autre est un silicate cristallin ayant la capacité de catalyser la transformation d'hydrocarbures acycliques contenant de l'oxygène en hydrocarbures aromatiques. Ces silicates cristallins 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 - K α	Longueur d'onde 0,15418 nm
	2 θ	intensité relative
	7,8 - 8,2	S
20	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
25	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
30	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;

5 b) dans la formule qui donne la composition du silicate, exprimée en moles des oxydes et où, en plus d'oxydes d'hydrogène, de métaux alcalins et/ou de métaux alcalino-terreux, un oxyde d'un métal trivalent A est présent, le rapport molaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (appelé m ci-après pour abréger dans la présente demande de brevet) est inférieur à 0,1.

10 Dans une recherche effectuée par la demanderesse concernant le procédé mentionné ci-dessus en utilisant des mélanges de catalyseurs dans lesquels comme constituant silicate cristallin on a utilisé un silicate d'aluminium, on a trouvé que l'activité et la sélectivité de ces mélanges de catalyseurs dépendent beaucoup du m du silicate d'aluminium. On a
15 trouvé que les mélanges de catalyseurs dans lesquels un silicate d'aluminium d'une basse valeur de m est présent font montre d'une haute sélectivité et d'une faible activité, tandis que les mélanges de catalyseurs dans lesquels un silicate d'aluminium ayant une
20 valeur élevée pour m est présent ont un comportement exactement opposé. Pour application du procédé à une échelle industrielle, on a besoin d'un mélange de catalyseurs ayant à la fois une haute activité et une
25 haute sélectivité.

30 D'autres recherches effectuées par la demanderesse concernant le procédé mentionné ci-dessus ont montré que cette exigence peut être satisfaite en utilisant un silicate cristallin ayant les propriétés mentionnées sous a) - b) et qui contient du gallium en tant que métal trivalent. En effet, on a trouvé qu'avec des mélanges de catalyseurs dans lesquels le silicate d'aluminium cristallin a été remplacé par un silicate de gallium cristallin, le comportement catalytique dans le procédé mentionné ci-dessus est indé-
35

pendant du m du silicate de gallium. Tant avec les silicates de gallium ayant une basse valeur pour m qu'avec les silicates de gallium ayant une valeur élevée pour m, on peut préparer des mélanges de catalyseurs qui présentent, quand on utilise le procédé mentionné ci-dessus, la haute sélectivité d'un mélange de catalyseurs qui contient un silicate d'aluminium ayant une basse valeur pour m et, en même temps, la haute activité d'un mélange de catalyseurs qui contient un silicate d'aluminium ayant une valeur élevée pour m.

La présente demande de brevet concerne donc un procédé pour la préparation d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques dans lequel un mélange H_2/CO est mis en contact avec un mélange de deux catalyseurs dont l'un est capable de catalyser la transformation d'un mélange H_2/CO en hydrocarbures acycliques contenant de l'oxygène et l'autre est un silicate de gallium cristallin qui a les propriétés mentionnées sous a) - b).

Dans le procédé selon l'invention, la matière de départ est un mélange H_2/CO . Un tel mélange peut très bien être préparé par gazéification à la vapeur d'eau d'une matière contenant du carbone. Comme exemples de telles matières, on peut mentionner le lignite, l'anthracite, le coke, l'huile minérale brute et ses fractions et les 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 entre 10 et 50 bars. Dans le procédé selon l'invention, la matière de départ préférée est un mélange H_2/CO dont le rapport molaire est compris entre 0,25 et 1,0.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre de préférence à une température de 200-500°C et en

particulier de 300-450°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 3000 litres (TPN) de gaz par litre de catalyseur et par heure.

5 Dans le procédé selon l'invention, on utilise un mélange de deux catalyseurs que, pour abrégé, on appellera catalyseur X et catalyseur Y. Le catalyseur X est celui qui est capable de catalyser la transformation d'un mélange H_2/CO en hydrocarbures acycliques
10 contenant de l'oxygène et le catalyseur Y est le silicate de gallium cristallin. Des catalyseurs qui sont utilisés de préférence comme catalyseur X sont ceux qui sont capables de transformer un mélange H_2/CO essentiellement en méthanol et/ou en oxyde de méthyle.
15 Sont très utilisables pour la présente invention, des catalyseurs qui contiennent 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
20 et du chrome, est d'au moins 60% et en particulier de 60 à 80%. Le mélange de catalyseurs qui est utilisé dans le procédé selon l'invention peut être un macromélange ou un micromélange. Dans le premier cas, le mélange de catalyseurs est constitué de deux types de
25 macroparticules, un type étant constitué complètement de catalyseurs X et l'autre type complètement de catalyseurs Y. Dans le deuxième cas, le mélange de catalyseurs est constitué d'un seul type de macroparticules, chaque macroparticule étant constituée d'un
30 grand nombre de microparticules de chacun des catalyseurs X et Y. Des mélanges de catalyseurs sous la forme de macromélanges peuvent être préparés, par exemple, en mélangeant soigneusement une fine poudre de catalyseur X avec une fine poudre de catalyseur Y
35 et en mettant le mélange sous la forme de particules

plus grosses, par exemple par extrusion ou pastillage. Dans le procédé selon l'invention, il est préféré d'utiliser des mélanges de catalyseurs sous la forme de micromélanges. En vue de l'activité que l'on désire pour les mélanges de catalyseurs, des mélanges préférés sont ceux contenant par partie en volume de catalyseur Y de 1 à 5 parties en volume de catalyseur X.

Le silicate de gallium cristallin qui est présent en tant que catalyseur Y dans les mélanges de catalyseurs est défini, notamment, par référence au diagramme de diffraction des rayons X par la méthode des poudres. Ce diagramme de diffraction des rayons X par la méthode des poudres doit contenir, notamment, 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 de gallium utilisable selon l'invention est présenté dans le Tableau B. (Radiation : Cu - K α ; longueur d'onde : 0,15418 nm).

20

<u>Tableau B</u>		
2 θ	intensité relative (100. I/I_0)	description
8,00	55	SP
8,90	36	SP
25 9,10	20	SR
11,95	7	NL
12,55	3	NL
13,25	4	NL
13,95	10	NL
30 14,75	9	BD
15,55	7	BD
15,95	9	BD
17,75	5	BD
19,35	6	NL

* I_0 = intensité de la réflexion séparée la plus intense présente dans le diagramme.

Tableau B (suite)

	2 θ	intensité relative (100. I/I_0)	description
5	20,40	9	NL
	20,90	10	NL
	21,80	4	NL
	22,25	8	NL
	23,25	100 ^{*)}	SP
10	23,95	45	SP
	24,40	27	SP
	25,90	11	BD
	26,70	9	BD
	27,50	4	NL
15	29,30	7	NL
	29,90	11	BD
	31,25	2	NL
	32,75	4	NL
	34,40	4	NL
20	36,05	5	BD
	37,50	4	BD
	45,30	9	BD

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 gallium cristallins qui sont utilisés dans les mélanges de catalyseurs peuvent être préparés à partir d'un mélange aqueux de départ contenant les composés suivants :

un ou plusieurs composés de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux (M),

un ou plusieurs composés contenant un cation

organique (R) ou à partir desquels un tel cation est formé durant la préparation du silicate,

un ou plusieurs composés du silicium et
un ou plusieurs composés du gallium.

5 On effectue la préparation en maintenant le mélange à température élevée jusqu'à ce que le silicate soit formé, en séparant ensuite les cristaux de silicate de la liqueur-mère et en lavant, séchant et calcinant les cristaux. Dans le mélange aqueux à
10 partir duquel les silicates sont préparés, les divers composés doivent être présents dans les rapports suivants, exprimés en moles des oxydes :

$$(M)_{2/n}O : R_2O = 0,1 - 20$$

$$R_2O : SiO_2 = 0,01 - 0,5$$

$$15 \quad SiO_2 : Ga_2O_3 > 10, \text{ et}$$

$$H_2O : SiO_2 = 5 - 50; n \text{ est la valence de } M.$$

Dans la préparation des silicates, il est préféré de partir d'un mélange de départ dans lequel M est présent dans un composé du sodium et R dans un
20 composé de tétrapropylammonium.

Pour les silicates de gallium qui sont utilisables dans le procédé selon l'invention, la valeur de m doit être inférieure à 0,1. On préfère utiliser des silicates de gallium pour lesquels m est au moins
25 0,0015 et en particulier au moins 0,002.

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

Les silicates préparés de la manière décrite ci-dessus contiennent des ions de métaux alcalins et/ou des ions de métaux alcalino-terreux. En utilisant des méthodes d'échange d'ions appropriées, ces ions peuvent être remplacés par d'autres cations, tels que des ions hydrogène ou des ions ammonium. Les silicates de gallium cristallins qui sont utilisés dans les mélanges de catalyseurs ont de préférence une teneur en métal alcalin inférieure à 0,1% en poids et en particulier inférieure à 0,05% en poids. Si on le désire, une matière jouant le rôle de liant comme de la bentonite ou du kaolin peut être incorporée dans les mélanges de catalyseurs.

Le procédé selon l'invention peut très bien être mis en oeuvre en faisant passer la charge de bas en haut ou de haut en bas à travers un réacteur monté verticalement, dans lequel un lit fixe ou un lit mobile du mélange de catalyseurs concerné est présent. Le procédé peut être mis en oeuvre, par exemple, en faisant passer une charge de bas en haut à travers un lit de catalyseur monté verticalement, en utilisant une vitesse du gaz telle qu'une expansion du lit de catalyseur se produise. Si on le désire, le procédé peut aussi être mis en oeuvre en utilisant une suspension du mélange de catalyseurs dans une huile d'hydrocarbures. Suivant que le procédé est mis en oeuvre avec un lit fixe de catalyseur, un lit de catalyseur expansé ou une suspension de catalyseur, on préfère des particules de catalyseur d'un diamètre compris entre 1 et 5 mm, entre 0,5 et 2,5 mm et entre 20 et 150 μ , respectivement.

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

Exemple

On prépare neuf silicates cristallins (silica-

tes 1 à 9) en chauffant des mélanges de SiO_2 $\text{[(C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^7\text{OH}$ et soit NaAlO_2 soit $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ pendant 24 heures dans de l'eau dans un autoclave à 150°C sous la pression spontanée. Après refroidissement des mélanges de
 5 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 0 environ, séchés à 120°C et calcinés à 500°C . Les silicates 1 à 9 ont les propriétés suivantes :

10 (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 qui est sensiblement celui indiqué dans le Tableau B,

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

Tableau C		
Silicate No.	$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
20	1	0,0185
	2	0,0179
	3	0,0083
	4	0,0058
	5	0,0046
	6	0,0026
25	7	-
	8	0,0196
	9	0,0064
		0,0022

La composition molaire du mélange aqueux à partir duquel les silicates 1 à 9 sont préparés peut
 30 être représentée comme suit :
 $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.4,5 \text{ [(C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^7_2 \cdot y \text{ Ga}_2\text{O}_3 \cdot z \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 25 \text{ SiO}_2 \cdot 450 \text{ H}_2\text{O}$
 où x, y et z ont les valeurs indiquées dans le Tableau D.

Tableau D

Silicate No.		x	y	z
5	1	1	0,33	-
	2	3	0,33	-
	3	1	0,22	-
	4	1	0,125	-
	5	1	0,063	-
10	6	1	0,043	-
	7	1	-	0,33
	8	1	-	0,125
	9	1	-	0,042

On prépare les silicates 10 à 18 à partir des silicates 1 à 9, respectivement, en faisant bouillir les silicates 1 à 9 avec une solution de NH_4NO_3 de molarité 1,0, en les lavant avec de l'eau, en les faisant bouillir de nouveau avec une solution de NH_4NO_3 de molarité 1,0 et en les lavant, en les séchant à 120°C et en les calcinant à 500°C . Ensuite, on prépare neuf mélanges de catalyseurs (mélanges de catalyseurs A à I) en mélangeant une composition $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ avec chacun des silicates 10 à 18. Le pourcentage atomique de Zn de la composition $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ est de 70. Les mélanges de catalyseurs contiennent tous 10 parties en poids de la composition $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ par partie en poids de silicate.

On essaie les mélanges de catalyseurs A à I pour la préparation d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques à partir d'un mélange H_2/CO . On effectue l'essai dans un réacteur de 50 cm^3 contenant un lit fixe de catalyseur ayant un volume de $7,5\text{ cm}^3$. Dans neuf expériences, un mélange H_2/CO ayant un rapport molaire H_2/CO de 0,5 est passé sur chacun des mélanges de catalyseurs A à I 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^+ est constituée de plus de

50% d'hydrocarbures aromatiques. Les autres résultats des expériences sont indiqués dans le Tableau E.

Tableau E

	Exp. N°	Mélange de catalyseurs N°	Silicate N°	Conversion du gaz de synthè- se après 10 h, %	Sélectivité en C ₅ ⁺ , pour- centage en poids par rapport à C ₁ ⁺
5					

20 Parmi les expériences présentées dans le Tableau E, seules les expériences 1 à 6, dans lesquelles on utilise un mélange de catalyseurs contenant un silicate de gallium cristallin, sont des expériences selon l'invention. Les expériences 7 à 9, dans lesquelles on utilise un mélange de catalyseurs contenant un silicate d'aluminium cristallin, sont en dehors du cadre de l'invention. Elles ont été incluses pour comparaison.

25 Les résultats présentés dans le Tableau E montrent que dans la transformation d'un mélange H₂/CO en un mélange d'hydrocarbures aromatiques, en utilisant un mélange de catalyseurs qui contient un silicate d'aluminium cristallin, aussi bien l'activité que la sélec-
30 tivité du mélange de catalyseurs dépendent du m du silicate qui y est incorporé. Les résultats montrent encore que si dans le mélange de catalyseurs le silicate
35 d'aluminium est remplacé par un silicate de gallium,

on obtient des mélanges de catalyseurs dont l'activité et la sélectivité pour la transformation mentionnée sont indépendantes du m du silicate qui y est incorporé.

REVENDICATIONS

1) Un procédé pour la préparation d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques, caractérisé en ce qu'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène est mis en contact avec un mélange de deux catalyseurs dont l'un est capable de catalyser la transformation d'un mélange H_2/CO en hydrocarbures acycliques contenant de l'oxygène et l'autre est un silicate de gallium cristallin, qui a 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
2 θ		intensité relative
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;

5 b) dans la formule qui donne la composition du silicate, exprimée en moles des oxydes, et où, en plus d'oxydes d'hydrogène, de métaux alcalins et/ou de métaux alcalino-terreux et de silicium, de l'oxyde de gallium est présent, le rapport molaire $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (m) est inférieur à 0,1.

10 2) Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'hydrogène à l'oxyde de carbone dans la charge est compris entre 0,25 et 1,0.

15 3) Un procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une température de 200 à 500°C, à une pression de 1 à 150 bars et à une vitesse spatiale de 50 à 5000 litres (TPN) de gaz par litre de catalyseur et par heure.

20 4) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mélange de catalyseurs est constitué d'un catalyseur X et d'un catalyseur Y, le catalyseur X étant capable de transformer un mélange H_2/CO essentiellement en méthanol et/ou en oxyde de méthyle et le catalyseur Y étant le silicate de gallium cristallin.

25 5) Un procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que comme catalyseur X on utilise une composition contenant du zinc en même temps que du chrome.

30 6) Un procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le mélange de catalyseurs contient par partie en volume de catalyseur Y de 1 à 5 parties en volume de catalyseur X.

 7) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le mélange de catalyseurs contient un silicate de gallium cristallin dont le m est au moins 0,0015.

- 8) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le mélange de catalyseurs contient un silicate cristallin dont la teneur en métal alcalin est inférieure à 0,05% en poids.
- 5 9) Les hydrocarbures aromatiques préparés par un procédé selon l'une des revendications 1 à 8.