

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28 décembre 1984.

③⑦ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 4 juillet 1986.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *Société Française de Produits pour Ca-
talyse : PRO-CATALYSE, Société Anonyme. — FR.*

⑦② Inventeur(s) : Guy-Noël Sauvion et Jack Caillod.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Jacques Savina, Rhône-Poulenc Recher-
ches.

⑤④ Procédé de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau à l'aide d'un catalyseur thiorésistant.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de conversion du mo-
noxyde de carbone par la vapeur d'eau à l'aide d'un catalyseur
thiorésistant.

Selon ce procédé, on met en contact un mélange compren-
ant notamment du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, de
l'eau et des composés soufrés avec un catalyseur thiorésistant
comprenant un métal choisi parmi le molybdène, le vanadium
ou le tungstène combiné avec du cobalt et/ou du nickel et
déposé sur un support d'oxyde de cérium ou d'oxyde de
zirconium, la réaction s'effectuant à une température comprise
entre environ 200 et 350 °C et à une pression comprise entre
environ 5 et 140 bars.

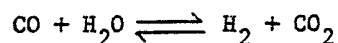
Le procédé utilisant un tel catalyseur est particulièrement
utile pour réaliser la synthèse de l'hydrogène et permet d'obte-
nir une sélectivité très améliorée dans ce produit.

FR 2 575 453 - A1

PROCEDE DE CONVERSION DU MONOXYDE DE CARBONE PAR LA
VAPEUR D'EAU A L'AIDE D'UN CATALYSEUR THIORESISTANT

La présente invention a essentiellement pour objet un procédé de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau à l'aide d'un catalyseur résistant au soufre ou thiorésistant.

Il est déjà connu de réaliser la conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau pour préparer l'hydrogène. Cette conversion peut être effectuée en présence d'un catalyseur notamment selon la réaction suivante :



Dans ce but, divers catalyseurs ont été proposés, mais on a constaté que ces catalyseurs sont loin d'être très satisfaisants sur le plan de leur activité ainsi que de leur stabilité au cours du temps.

C'est ainsi que selon le FR-A-2 011 150 on a proposé des catalyseurs pour la réaction de conversion qui sont à base de molybdène et/ou de cobalt et, éventuellement de métaux alcalins, déposés sur un support d'alumine.

Aussi, la présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients en proposant un procédé de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau à l'aide de catalyseurs thiorésistants très stables qui donnent d'excellents résultats tant sur le plan de la conversion du monoxyde de carbone que sur celui de la sélectivité de l'hydrogène produit.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau caractérisé en ce que l'on opère à une température comprise entre 200 et 350°C et à une pression comprise entre environ 5 et 140 bars avec un catalyseur thiorésistant comprenant une phase active comportant un métal choisi parmi le molybdène, le vanadium ou le tungstène et un promoteur d'activité constitué par du cobalt et/ou du nickel, ladite phase active étant déposée sur un support d'oxyde de cérium ou d'oxyde de zirconium.

Comme on le verra plus loin, la productivité en hydrogène produit par ce procédé est très supérieure à celle obtenue avec les procédés antérieurs, en raison du fait essentiel que l'on utilise, selon la présente invention, un catalyseur ayant l'oxyde de cérium ou l'oxyde de zirconium comme support.

Suivant une autre caractéristique du procédé selon l'invention, la réaction est effectuée à une vitesse spatiale comprise entre environ 100 et 10 000 heures⁻¹ et pour un rapport molaire eau/monoxyde de carbone compris entre 0,5 et 1,5. Le gaz traité selon le procédé de l'invention peut, par exemple, contenir en outre de l'hydrogène, en particulier il peut être issu de la vapogazéification du charbon.

Suivant un mode de réalisation préféré, la réaction est effectuée à une vitesse spatiale égale à 4 750 heures⁻¹ et pour un rapport molaire eau/monoxyde de carbone égal à 1, à une pression égale à 30 bars et à une température comprise entre 250 et 300°C et plus particulièrement égale à 275°C.

Selon l'invention, le catalyseur pour la mise en oeuvre du procédé est caractérisé en ce qu'il est représenté par la formule XYZ dans laquelle X représente le molybdène, le vanadium ou le tungstène, Y représente le cobalt et/ou le nickel et Z l'oxyde de cérium ou l'oxyde de zirconium et en ce qu'il est défini par les caractéristiques suivantes :

- surface spécifique BET du support de CeO_2 ou de ZrO_2 supérieure à 10m²/g,
- volume poreux total compris entre environ 0,15 et 0,5cm³/g,
- densité de remplissage tassé comprise entre environ 0,5 et 2,5,
- rapport atomique du métal X au cérium ou au zirconium compris entre environ 1/50 et 1/4, et
- rapport atomique du métal promoteur d'activité Y (cobalt et/ou nickel) au métal X compris entre 0 et 1.

Selon un mode de réalisation préféré, la surface spécifique BET du catalyseur ci-dessus est égale à 50m²/g, son volume poreux total est compris entre 0,3 et 0,4cm³/g, la densité de remplissage tassé est comprise entre 1 et 2, le rapport atomique X/cérium ou zirconium est compris entre 1/20 et 1/7, et le rapport atomique Y/X est compris entre 0,1 et 0,5.

Le catalyseur de l'invention est préparé par les techniques courantes de l'homme de métier et en particulier par imprégnation à sec du support d'oxyde de cérium ou d'oxyde de zirconium :

- soit par les solutions d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, ou tout autre précurseur de molybdène ou de cobalt,

- soit par des solutions d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de nickel, ou tout autre précurseur de molybdène ou de nickel,

- soit par des solutions d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et de nitrate de cobalt, ou tout autre précurseur de molybdène, de nickel ou de cobalt.

Selon une variante du procédé l'heptamolybdate d'ammonium peut être remplacé par le métavanadate ou le métatungstate d'ammonium ou tout autre précurseur du vanadium ou du tungstène.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux dans les exemples ci-après qui ne doivent pas être interprétés comme limitant la présente invention.

EXEMPLES N°1 - CATALYSEUR DE L'ART ANTERIEUR

Préparation du catalyseur Co/Mo/Al₂O₃ :

Le support utilisé est constitué d'alumine γ présentant les caractéristiques suivantes :

- la densité de remplissage tassé est de 0,64,
- le volume poreux est de 0,57cm³ g⁻¹
- la surface spécifique BET est de 250m² g⁻¹

Ce support se présente sous la forme d'extrudés de diamètre égal à 1,2mm.

100 cm³ de ce support sont imprégnés au drageoir à température ambiante par 36,5cm³ d'une solution contenant 13,5g d'heptamolybdate d'ammonium.

La préparation obtenue est séchée à 150°C pendant 16heures, puis calcinée à 350°C pendant 1 heure. Le produit est ensuite imprégné au drageoir par 25,7cm³ d'une solution contenant 9,1g de nitrate de cobalt, puis séché à 150°C pendant 16 heures et, enfin, calciné à 520°C pendant 5 heures.

Le catalyseur ainsi préparé contient 9,3% Mo et 2,1% Co en poids par rapport au support d'alumine (Co/Mo = 0,37) et présente les caractéristiques suivantes :

- la densité de remplissage tassé est de 0,71,
- le volume poreux est de 0,45cm³ g⁻¹

- la surface spécifique BET est de $161\text{m}^2\text{ g}^{-1}$

EXEMPLE N° 2 - CATALYSEUR REPRESENTATIF DE L'INVENTION

Préparation du catalyseur Co/Mo/CeO₂ par imprégnation d'oxyde de cérium par les précurseurs heptamolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt (0,9% de Co et 3,6% Mo en poids) (Co/Mo = 0,41)

Le support utilisé est constitué d'oxyde de cérium CeO₂ présentant les caractéristiques suivantes :

- la densité de remplissage tassé est de 1,71
- le volume poreux est de $0,17\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$
- la surface spécifique BET est de $68\text{m}^2\text{ g}^{-1}$

Le support se présente sous la forme de concassés dont la taille moyenne est comprise entre 1 et 2mm.

100cm³ de ce support sont imprégnés au drageoir par 29,0cm³ d'une solution de nitrate de cobalt contenant 7,8g de ce sel. Ce produit est séché à 150°C pendant 16 heures, puis calciné à 550°C pendant 2 heures.

Le catalyseur obtenu présente les caractéristiques suivantes:

- la densité de remplissage tassé est de 1,92,
- le volume poreux est de $0,11\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$
- la surface spécifique BET est de $39\text{m}^2\text{ g}^{-1}$

EXEMPLE N° 3 - CATALYSEUR REPRESENTATIF DE L'INVENTION

Préparation du catalyseur Ni/Mo/CeO₂ par imprégnations successives d'oxyde de cérium par les précurseurs heptamolybdate d'ammonium et nitrate de nickel (1,1% de Ni et 3,6% Mo en poids) (Ni/Mo = 0,50) :

Le support utilisé est identique à celui décrit dans l'exemple n° 2.

100cm³ de ce support sont imprégnés au drageoir par 20cm³ d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium contenant 11,6g de ce sel. La préparation obtenue est séchée à 150°C pendant 16 heures, puis calcinée à 550°C pendant 0,5 heure.

Le produit ainsi préparé est imprégné au drageoir par 23,9cm³ d'une solution de nitrate de nickel contenant 9,5g de ce sel. Ce produit est séché à 150°C pendant 16 heures, puis calciné à 550°C pendant 2 heures.

Le catalyseur obtenu présente les caractéristiques suivantes:

- la densité de remplissage tassé est de 1,95

- le volume poreux est de $0,11\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
- la surface spécifique BET est de $37\text{m}^2\text{g}^{-1}$

EXEMPLE N° 4 - CATALYSEUR REPRESENTATIF DE L'INVENTION

Préparation du catalyseur Co/Mo/ZrO_2 par imprégnation d'oxyde de zirconium par les précurseurs heptamolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt (1,5% de Co et 8,3%Mo en poids :

Le support utilisé est constitué d'oxyde de zirconium ZrO_2 présentant les caractéristiques suivantes :

- la densité de remplissage tassé est de 1,34
- le volume poreux est de $0,17\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
- la surface spécifique BET est de $80\text{m}^2\text{g}^{-1}$.

Le support se présente sous la forme de concassés dont la taille moyenne est comprise entre 2 et 3mm.

100 cm^3 de ce support sont imprégnés en deux fois au drageoir par 45,6 cm^3 d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium contenant 20,6g de ce sel. La préparation obtenue est séchée à 150°C pendant 16 heures, puis calcinée à 550°C pendant 0,5 heure.

Le produit ainsi préparé est imprégné au drageoir par 22,8 cm^3 d'une solution de nitrate de cobalt contenant 10,2g de ce sel. Ce produit est séché à 150°C pendant 16heures, puis calciné à 550°C pendant 2 heures.

Le catalyseur obtenu présente les caractéristiques suivantes:

- la densité de remplissage tassé est de 1,54
- le volume poreux est de $0,15\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
- la surface spécifique BET est de $52\text{m}^2\text{g}^{-1}$

EXEMPLE N° 5 - CATALYSEUR REPRESENTATIF DE L'INVENTION

Préparation du catalyseur Ni/Mo/ZrO_2 par imprégnations successives d'oxyde de zirconium par les précurseurs heptamolybdate d'ammonium et nitrate de nickel (1,7% de Ni et 8,3% Mo en poids)

Le support utilisé est identique à celui décrit dans l'exemple n° 4.

100 cm^3 de ce support sont imprégnés en deux fois au drageoir par 45,6 cm^3 d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium contenant 20,6g de ce sel. La préparation obtenue est séchée à 150°C pendant 16 heures, puis calcinée à 550°C pendant 0,5 heure.

Le produit ainsi préparé est imprégné au drageoir par 22,8cm³ d'une solution de nitrate de nickel contenant 12,6g de ce sel. Ce produit est séché à 150°C pendant 16heures, puis calciné à 550°C pendant 2 heures.

Le catalyseur obtenu présente les caractéristiques suivantes:

- la densité de remplissage tassé est de 1,57
- le volume poreux est de 0,14cm³ g⁻¹
- la surface spécifique BET est de 50m² g⁻¹

EXEMPLE N° 6 -

Test catalytique :

Ce test catalytique, qui avait pour but de comparer les performances de tous les catalyseurs ci-dessus en termes d'activité et de sélectivité dans la préparation de l'hydrogène, a consisté à mettre en contact tous ces catalyseurs avec un mélange de réactifs comprenant 37,5% en volume de CO (monoxyde de carbone), 37,0% en volume de H₂, 25% en volume de H₂O et 0,5% en volume de H₂S.

La réaction a été effectuée à une vitesse spatiale de 4750h⁻¹, sous une pression de 30 bars et une température comprise entre 250 et 350°C, après que les catalyseurs eurent subi un traitement de présulfuration à 350°C pendant 6 heures sous un courant de 10 litres/h d'un mélange de 1,3% de H₂S dans l'hydrogène.

Après séparation de l'eau par un condenseur, on a analysé les gaz de sortie par chromatographie en phase gazeuse, ce qui a permis de doser CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ et C₃H₈.

Cette analyse a permis de calculer d'une part le taux de conversion t_{CO} du monoxyde de carbone (%), défini par le rapport :

$$t_{CO} = \frac{\text{moles de CO consommées}}{\text{moles de CO introduites}} \times 100,$$

et d'autre part, la sélectivité S_X en CO₂ et C_nH_{2n+2} (%) définie par le rapport :

$$S_X = \frac{\text{moles de X formées}}{\text{moles de CO consommées}} \times 100$$

Les tableaux ci-dessous illustrent les résultats obtenus sur tous les catalyseurs décrits précédemment.

CATALYSEUR DE L'ART ANTERIEUR
Co/Mo/Al₂O₃

Température °C	t _{CO} %	S _{CO2} %	S _{Cn H_{2n} + 2} %
250	52,5	99,8	0,2
275	55,5	99	1,0
300	55,9	98,1	1,9
325	56,1	97,9	2,1
350	58,3	90,8	9,2

CATALYSEUR DE L'INVENTION
Co/Mo/CeO₂

Température °C	t _{CO} %	S _{CO2} %	S _{Cn H_{2n} + 2} %
250	64,3	100	0
275	67,6	100	0
300	69,0	99,8	0,2
325	70,3	99,2	0,8
350	74,0	97,0	3,0

CATALYSEUR DE L'INVENTIONNi/Mo/CeO₂

Température °C	t _{CO} %	S _{CO2} %	S _{Cn H_{2n} + 2} %
250	65,7	100	0
275	69,1	100	0
300	69,2	99,7	0,3
325	70,4	99,1	0,9
350	73,9	96,7	3,3

CATALYSEUR DE L'INVENTIONCo/Mo/ZrO₂

Température °C	t _{CO} %	S _{CO2} %	S _{Cn H_{2n} + 2} %
250	61,5	100	0
275	68,5	99,9	0,1
300	70,2	99,7	0,3

CATALYSEUR DE L'INVENTIONMo/Ni/ZrO₂

Température °C	t _{CO} %	S _{CO2} %	S _{Cn H_{2n} + 2} %
250	62,5	100	0
275	68,9	100	0
300	72,6	99,6	0,4

L'examen des résultats reportés dans les tableaux met en évidence les performances particulièrement intéressantes obtenues par les catalyseurs représentatifs de l'invention décrits dans les exemples 2 à 5.

D'une manière générale, les résultats donnés dans le tableau mettent clairement en évidence la supériorité des catalyseurs selon l'invention par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur pour ce qui est du taux de conversion du monoxyde de carbone.

On a donc réalisé suivant l'invention un procédé de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau qui permet de récupérer des quantités importantes d'hydrogène en utilisant un catalyseur à base d'oxyde de cérium ou d'oxyde de zirconium particulièrement stable et résistant efficacement aux composés soufrés tels que H_2S , COS , CS_2 , CH_3S , etc.. dont la teneur peut dépasser 4% molaire.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau caractérisé en ce que l'on opère à une température comprise entre environ 200 et 350°C et à une pression comprise entre environ 5 et 140 bars, avec un catalyseur thiorésistant comprenant une phase active comprenant un métal choisi parmi le molybdène, le vanadium ou le tungstène et un promoteur d'activité constitué par du cobalt et/ou du nickel ladite phase active étant déposée sur un support d'oxyde de cérium ou d'oxyde de zirconium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une vitesse spatiale comprise entre environ 100 et 10 000 heures⁻¹ et pour un rapport molaire eau/monoxyde de carbone compris entre 0,5 et 1,5.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une vitesse spatiale égale à 4 750 heures⁻¹ et pour un rapport molaire hydrogène/monoxyde de carbone égal à 1, à une pression égale à 30 bars et à une température égale à 500°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur répond à la formule XYZ dans laquelle X représente le molybdène, le vanadium ou le tungstène, Y représente le cobalt et/ou le nickel et Z l'oxyde de cérium ou de zirconium et en ce que ledit catalyseur est défini par la formulation suivante :

- surface spécifique BET du support de CeO_2 ou ZrO_2 supérieur à 10m²/g ;
- volume poreux total compris entre environ 0,15 et 0,5cm³/g;
- densité de remplissage tassé comprise entre environ 0,2 et 2,5 ;
- rapport atomique du métal X précité au cérium ou au zirconium compris entre environ 1/50 et 1/4, et
- rapport atomique du métal promoteur d'activité Y au métal X compris entre 0 et 1.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la surface spécifique BET du catalyseur est égale à $50\text{m}^2/\text{g}$, le volume poreux total est compris entre 0,3 et $0,4\text{cm}^3/\text{g}$, la densité de remplissage tassé est comprise entre 1 et 2, le rapport atomique X/cérium ou zirconium est compris entre 1/20 et 1/7, et le rapport atomique Y/X est compris entre 0,1 et 0,5.