

ROYAUME DE BELGIQUE

# BREVET D'INVENTION



NUMERO DE PUBLICATION : 1001442A5

NUMERO DE DEPOT : 8800725

Classif. Internat.: B01J C10G

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 31 Octobre 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 24 Juin 1988 à 14h05  
à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : COLUMBIAN CHEMICALS COMPANY  
Parkwood Circle 1600 Suite 400 ATLANTA, GEORGIA 30339(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)s par : GRISAR Daniel, OFFICE KIRKPATRICK, Square de Meeûs,  
4 - 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PHASE DE FERRITE DE POTASSIUM  $K_2Fe_{22}O_{34}$  STABLE ET PROCEDE POUR LA PREPARER.

Priorité(s) 25.06.87 US USA 066232

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 31 Octobre 1989  
PAR DELEGATION SPECIALE :

D. VANDERGHEYNST  
Conseiller-adjoint à l'Office  
de la Propriété Industrielle

Phase de ferrite de potassium  $K_2Fe_{22}O_{34}$  stable et  
procédé pour la préparer

Résumé de l'invention

Le catalyseur idéal pour le styrène devrait avoir une sélectivité élevée (95+ moles %) en faveur du styrène à une activité élevée (capacité d'atteindre une conversion en passe unique souhaitée de 65-70%) à une température minimale ( $\leq 621^\circ C$ ) et devrait avoir une activité stable à un rapport molaire de la vapeur d'eau à l'hydrocarbure (V/H) faible ( $\leq 8:1$ ) pendant une durée d'usage de 18-24 mois. A cet effet, il doit être stable tant chimiquement (migration minimale du potassium) que physiquement (retrait et attrition). Un catalyseur propre à satisfaire simultanément à tous ces critères n'existe actuellement pas sur le marché.

Pour les besoins de l'illustration, deux cas réels peuvent être considérés comme représentant le dilemme de l'acheteur d'un catalyseur pour le styrène: A- acheter un catalyseur durable à haute activité capable d'un service stable à V/H faible et perdre de la sélectivité ou bien B- acquérir un catalyseur à haute sélectivité nécessitant un V/H accru pour un service stable et ayant une faible activité (requérant une élévation de température) étant entendu que la durée d'usage sera probablement raccourcie par une détérioration chimique et/ou physique.

Les principaux vendeurs de catalyseurs industriels peuvent offrir un catalyseur hautement sélectif, mais non pour le service à des rapports V/H faibles ou avec une activité adéquate. En outre, certains catalyseurs ont la réputation ancienne et persistante d'une médiocre stabilité physique et chimique conduisant à une fusion du lit, un retrait (menant à des contournements dans les réacteurs radiaux), un delta P accru et en général une désactivation prématurée qui abrège

la durée d'usage. Dans certains cas, il a été nécessaire d'extraire à la dynamite les catalyseurs fondus hors des réacteurs.

Les catalyseurs pour le styrène qui sont disponibles sont formés principalement d'oxydes de fer et de potassium avec parfois, mais pas toujours, des quantités plus faibles de promoteurs en supplément. La fonction du potassium est de favoriser la réaction du gaz à l'eau pour empêcher le dépôt de coke.

L'incorporation du potassium à la structure cristalline de l'oxyde de fer donne une structure plus stable que ce qui peut être obtenu avec un mélange physique. Bien que les catalyseurs actuellement en usage, tels qu'ils sont introduits dans une installation pour la production du styrène, puissent être convertis en un ferrite en cours de service, cela mène à un retrait du lit qui peut être évité en commençant avec un ferrite. De plus, une telle conversion in situ est susceptible d'avoir un effet défavorable sur l'intégrité physique. De surcroît, les inconvénients de la fusion observés avec les catalyseurs connus sont attribuables à l'efflorescence du potassium dans les espaces interstitiels entre les particules et à sa fusion sous la forme du carbonate ou de l'hydroxyde, ce qui est également un phénomène contre lequel le ferrite procure de la résistance.

La désactivation des catalyseurs pour le styrène est attribuable au moins pour partie à une migration lente du promoteur pour le gaz à l'eau (K) vers l'aval et à l'augmentation résultante de la quantité de coke sur le catalyseur en état de régime. Cette migration se fait, croit-on, par l'intermédiaire du KOH relativement volatil qui existe à l'équilibre avec  $K_2CO_3$  dans le système de déshydrogénation. L'incorporation du potassium à la structure cristalline de

l'oxyde de fer devrait éviter l'équilibre carbonate-hydroxyde et offrir ainsi de la résistance à la désactivation lors de l'admission de vapeur d'eau qui est parfois inévitablement associée à des perturbations de fonctionnement.

L'utilisation du ferrite de potassium procure une combinaison de caractéristiques qui est restée un idéal inaccessible pour les producteurs de styrène. La haute sélectivité du ferrite de potassium stable servant de catalyseur assure une combustion moindre et une pression partielle de  $\text{CO}_2$  plus faible dans le système. Un ferrite de potassium catalytique stable procure aussi une résistance accrue contre l'effet nuisible d'une plus faible pression partielle de  $\text{CO}_2$  qui, en présence des oxydes simples, conduirait à une augmentation du déplacement de l'équilibre  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KOH}$  en faveur du composant le plus volatil et à une accélération de la perte de potassium, laquelle, à son tour, nécessite d'augmenter le V/H pour maintenir sur la surface du catalyseur un taux de coke donné en état de régime et dès lors une activité constante. Du fait que le ferrite de potassium désensibilise le système à l'égard de la pression partielle du  $\text{CO}_2$ , il permet le développement d'un catalyseur à haute sélectivité stable à l'égard d'un V/H faible.

Les oxydes de fer et de potassium qui ont réagi au préalable sous forme de ferrite constituent un lit catalytique mécaniquement stable exempt du retrait que manifestent les catalyseurs traditionnels.

La présente invention a pour objet un catalyseur qui satisfait aux critères d'un catalyseur idéal pour la production du styrène. La matière catalytique est  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  sous la forme de plaquettes lamellaires. Cette matière est produite par mélange intime d'oxyde de fer avec un composé du potassium, comme le carbonate

de potassium anhydre, dans un rapport molaire préféré de Fe à K de 2 à 11 et plus avantageusement d'environ 3 à 6, et par calcination du mélange à une température de 900°C ou davantage pendant au moins 15 minutes.

La description ci-après et les revendications donnent une meilleure compréhension de l'invention.

#### Description du dessin

La figure au dessin annexé est une photographie au microscope électronique montrant, au grossissement de 10.000 x, du  $K_2Fe_{22}O_{34}$  stable ayant subi une extraction par l'eau.

#### Description de la forme de réalisation préférée

Les oxydes de fer sont utilisés conjointement avec des composés du potassium comme catalyseurs de déshydrogénation dans la production du styrène. Le pourcentage de composé du potassium est de 5 à 30% dans le catalyseur. L'objet du présent mémoire est fondé sur l'hypothèse qu'un composé du fer et du potassium ayant déjà réagi, comme un nouveau ferrite de potassium, procure une forme plus stable du potassium dans le catalyseur menant à une plus grande stabilité et à des améliorations de la sélectivité et du rapport V/H. De plus, le ferrite de potassium qui a préalablement réagi résiste mieux au retrait et confère une intégrité physique améliorée au catalyseur.

Suivant le procédé préféré pour préparer le  $K_2Fe_{22}O_{34}$  conforme à l'invention, de l'oxyde de fer est mélangé intimement avec un composé du potassium, comme le carbonate de potassium, dans un rapport molaire de Fe à K de 2 à 11 et de préférence de 3 à 6. Ce mélange est ensuite calciné dans l'atmosphère ambiante et sous la pression ambiante, par exemple dans un four rotatif, à une température d'au moins environ 900°C pendant au moins environ 15 minutes. La calcination se traduit par la formation du ferrite de

potassium sous la forme de plaquettes lamellaires, en présence de composés inchangés du fer et/ou du potassium comme impuretés.

Le produit de calcination est ensuite de préférence lavé. De préférence, le lavage est exécuté en dispersant le ferrite de potassium dans de l'eau à une teneur en solides de 3-20% (de préférence 10%) à une température de 20°C-75°C (de préférence la température ambiante) par barbotage d'air ou par agitation mécanique. A ce stade, une opération de broyage humide peut être exécutée avantageusement pour rompre les agrégats grossiers formés pendant la calcination.

Le produit lavé est ensuite filtré, par exemple dans un filtre rotatif sous vide ou dans un filtre-pressé à plateaux et cadres, avec lavage à l'eau, et est séché suivant des techniques classiques, par exemple dans un four rotatif ou un séchoir tunnel à bande continue.

Le produit séché après lavage est un ferrite de potassium  $K_2Fe_{22}O_{34}$  stable dont la morphologie est caractérisée par des plaquettes lamellaires, avec des diamètres d'environ 0,5 à 5  $\mu m$  et une épaisseur d'environ 0,1 à 0,5  $\mu m$ .

La préparation expérimentale du ferrite de potassium a été exécutée en mélangeant de l'oxyde de fer et du carbonate de potassium dans différents rapports tels que détaillés ci-après. Les mélanges ont ensuite été calcinés à différentes températures. Le produit calciné a ensuite été traité de diverses façons, notamment par lavage à l'eau pour éliminer les composants solubles. Plus spécifiquement, des mélanges d'oxyde de fer jaune (goethite) et de carbonate de potassium dans des rapports molaires Fe/K de 1, 3, 6 et 11 ont été calcinés à diverses températures, notamment 800°C, 900°C et 1000°C.

Le travail expérimental a été limité à l'oxyde de fer jaune et au carbonate de potassium, mais il est évident pour les spécialistes en la matière que d'autres oxydes de fer, comme l'hématite et la magnétite, ou divers composés du fer pourraient remplacer aisément l'oxyde de fer jaune et que des composés du potassium tels que l'hydroxyde de potassium et le sulfate de potassium pourraient remplacer le carbonate de potassium.

La composition chimique et la structure cristalline des produits expérimentaux ont été caractérisées par analyse de diffraction des rayons X. Les caractéristiques morphologiques ont été déterminées au microscope électronique à balayage.

Un test pour déceler la présence d'un composé stable du potassium dans le produit calciné a été mis au point. Il revient à mélanger l'échantillon (10% en poids) avec de l'eau et à faire bouillir le mélange pendant 15 minutes, puis à filtrer et sécher le produit. La teneur en potassium du produit lavé est ensuite déterminée par spectroscopie d'émission de flamme et le rapport molaire Fe:K est déterminé. Du fait que la plupart des composés du potassium sont solubles dans l'eau, un rapport molaire Fe:K faible après lavage à l'eau suggère la formation d'une phase stable.

Les exemples ci-après sont donnés à titre d'illustration uniquement et ne limitent en rien l'invention.

#### EXEMPLES DE COMPARAISON 1 - 3

On prépare des échantillons en prenant un rapport molaire Fe:K de un (1) et on les calcine à diverses températures. Le tableau ci-après indique la composition des produits, déterminée par diffraction des rayons X et analyse chimique.

N°	Temp. °C	Héma- tite %	$K_2Fe_2O_4$ %	$K_2Fe_{22}O_{34}$ %	Echantillon extrait à l'eau	
					Rapport molaire Fe:K	$K_2Fe_{22}O_{34}$ %
1	800	32	62	6	18	-*
2	900	8	79	13	10	0
3	1000	12	68	19	9	0

\* Non déterminé

Le produit majeur dans ces conditions est un ferrite de potassium vert ( $K_2Fe_2O_4$ ) qui est instable à l'égard de l'extraction à l'eau. Lors de l'exposition à l'atmosphère, ce produit vire au brun. Les échantillons ayant subi l'extraction à l'eau sont amorphes.

On examine les produits des exemples 1 à 3 au microscope électronique à balayage (SEM). Celui de l'exemple 1 contient des particules arrondies et agrégées. Ceux des exemples 2 et 3 contiennent des particules arrondies semblables, avec augmentation de la fusion des particules et augmentation de la granulométrie aux températures supérieures.

#### EXEMPLES 4 - 6

On exécute les présents exemples en prenant un rapport molaire Fe:K de trois (3). Les résultats obtenus sont:

N°	Temp. °C	Héma- tite %	$K_2Fe_2O_4$ %	$K_2Fe_{22}O_{34}$ %	Echantillon extrait à l'eau	
					Rapport molaire Fe:K	$K_2Fe_{22}O_{34}$ %
4	800	81	--	19	26	-
5	900	77	5	17	18	-*
6	1000	--	--	100	10	100

\* Non déterminé

Ces exemples démontrent clairement la formation

du  $K_2Fe_{22}O_{34}$  aux températures de réaction supérieures, ainsi que la stabilité de cette phase à l'égard de l'extraction à l'eau.

A 800°C (exemple 4) et 900°C (exemple 5), l'examen au microscope électronique à balayage montre que les particules conservent la forme oblongue de l'oxyde de fer jaune aciculaire de départ, avec un certain arrondissement et une certaine fusion des particules. Des plaquettes sont également présentes en faible pourcentage.

Le produit de l'exemple 6 (1000°C) comprend une majorité de particules en forme de plaquettes, ces particules ayant des diamètres de 0,5-5,0  $\mu m$  et une épaisseur de 0,1-0,5  $\mu m$ .

#### EXEMPLES 7 - 9

On exécute les présents exemples comme les exemples 4-6, sauf qu'on prend un rapport molaire Fe:K de 6:1. Les résultats sont:

N°	Temp. °C	Héma- tite %	$K_2Fe_2O_4$ %	$K_2Fe_{22}O_{34}$ %	Echantillon extrait à l'eau	
					Rapport molaire Fe:K	$K_2Fe_{22}O_{34}$ %
7	800	100	0	0	37	-*
8	900	42	0	57	38	-*
9	1000	19	0	81	10,5	73

\* Non déterminé

Le produit de l'exemple 7 contient des particules aciculaires arrondies typiques de l'oxyde de fer jaune déshydraté. Celui de l'exemple 8 révèle un mélange de formes des particules. Celui de l'exemple 9 contient des particules en plaquettes bien formées de dimensions semblables à celles observées dans l'exemple 6. Une photographie au microscope du produit de l'exemple 9 après lavage à l'eau est jointe en annexe.

EXEMPLE 10

On exécute l'exemple 10 d'une façon semblable à celle des exemples 4-6 en prenant un rapport molaire Fe:K de 11 et une température de calcination de 1000°C.

La diffraction des rayons X révèle que ce produit contient 36% de  $K_2Fe_{22}O_{34}$  et 64% d'hématite après extraction à l'eau.

L'examen au microscope électronique à balayage montre que le produit contient un mélange des particules en plaquettes observées dans les exemples 6 et 9 et des particules aciculaires arrondies typiques de l'hématite préparée à partir de l'oxyde de fer jaune.

Les exemples 1 - 10 illustrent clairement les intervalles de compositions et de températures nécessaires pour former ce ferrite de potassium  $K_2Fe_{22}O_{34}$  de forme lamellaire.

Il est à prévoir que les spécialistes en la matière puissent concevoir des perfectionnements à la production du  $K_2Fe_{22}O_{34}$  aux rapports Fe:K supérieurs (6-11), mais les conditions essentielles pour sa formation ont été définies.

Des essais supplémentaires ont été exécutés sur des échantillons des exemples 6, 9 et 10 après extraction à l'eau.

On a exposé les échantillons à une atmosphère de vapeur d'eau pendant 24 heures à 650°C et on les a analysés par microscopie électronique de balayage et diffraction des rayons X.

L'échantillon de l'exemple 6 traité par la vapeur d'eau n'a manifesté aucune modification de la morphologie des particules, bien qu'une conversion de 52% du  $K_2Fe_{22}O_{34}$  en hématite ait été observée.

L'échantillon de l'exemple 9 n'a révélé non plus aucune modification de morphologie et une baisse de la teneur en  $K_2Fe_{22}O_{34}$  jusqu'à 42% a été observée.

L'échantillon de l'exemple 10 n'a révélé aucune modification des propriétés morphologiques ni de la teneur en  $K_2F_{22}O_{34}$  comme indiqué par diffraction des rayons X.

La stabilité de la morphologie des particules dans ces conditions indique une bonne probabilité de stabilité dans les conditions régnant dans un réacteur catalytique, ce qui suggère une bonne intégrité du catalyseur et un retrait plus faible de celui-ci.

Les revendications annexées au mémoire décrivent l'invention et les termes qui sont utilisés dans ces revendications tirent leur signification de l'usage de ces mêmes termes dans le mémoire. Les mêmes termes utilisés dans l'état connu de la technique peuvent avoir une signification plus large que celle spécifiquement attribuée ici. En cas de doute entre la définition plus large de ces termes utilisée dans l'état connu de la technique et l'application plus spécifique de ces termes ici, la signification spécifique est à retenir.

L'invention a été décrite avec quelques particularités, mais il est évident que de nombreuses modifications peuvent être apportées aux détails des formes de réalisation sans sortir de son cadre.

## R E V E N D I C A T I O N S

- 1 - Composition de matière consistant essentiellement en  $K_2Fe_{22}O_{34}$ , caractérisée en ce que le
- 5  $K_2Fe_{22}O_{34}$  est sous la forme de plaquettes lamellaires.
- 2 - Composition de matière suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les plaquettes lamellaires ont des diamètres de l'intervalle de 0,5 à 5  $\mu m$  et une épaisseur de l'intervalle de 0,1 à 0,5  $\mu m$ .
- 10 3 - Procédé de préparation d'une composition consistant essentiellement en plaquettes lamellaires de  $K_2Fe_{22}O_{34}$  qui sont insolubles dans l'eau à des températures de l'intervalle de 20°C à 75°C, caractérisé en ce qu'il comprend:
- 15 (A) le stade de mélanger de l'oxyde de fer et un composé du potassium choisi dans la classe formée par le carbonate de potassium, l'hydroxyde de potassium et le sulfate de potassium, le rapport molaire de l'oxyde de fer au composé du potassium se situant dans l'intervalle de 3:1 à 6:1;
- 20 (B) le stade de calciner le mélange du stade (A) à une température d'au moins 900°C pendant au moins 15 minutes;
- (C) le stade de laver le produit du stade
- 25 (B) avec de l'eau pour dissoudre les matières solubles dans l'eau présentes dans les produits; et
- (D) le stade de séparer l'eau contenant les matières solubles des composants insolubles pour obtenir la composition de  $K_2Fe_{22}O_{34}$ .
- 30 4 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'au stade (A), l'oxyde de fer est choisi dans la classe formée par l'oxyde de fer jaune, l'hématite et la magnétite.
- 35 5 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce qu'au stade

(A), l'oxyde de fer est l'oxyde de fer jaune et le composé du potassium est le carbonate de potassium.

5 6 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le stade (C) est exécuté à une température de l'intervalle de 20°C à 75°C.

10 7 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que le stade (C) est exécuté dans une dispersion d'une teneur en solides de 3% à 20%.

15 8 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que le produit obtenu après le lavage contient environ 3 à 5% de potassium.

20 9 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que la majorité des plaquettes insolubles dans l'eau ont des diamètres de l'intervalle de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de l'intervalle de 0,1 à 0,5  $\mu\text{m}$ .

10 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisé en ce que le produit obtenu se présente sous la forme de plaquettes lamellaires ayant des diamètres de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$  et des épaisseurs de 0,1 à 0,5  $\mu\text{m}$ .

08800725

13





Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BE 8800725  
BO 1320

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	US-A-4 460 706 (IMANARI et al.) ---		B 01 J 23/78 C 10 G 49/00
A	GB-A- 785 116 (COUNCIL SCIENTIFIC) ---		
A	GB-A- 832 296 (BATAAFSCHE PET.) ---		
A	DE-A-3 537 624 (BAYER) ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 9, 2 mars 1987, page 549, résumé no. 66605q, Columbus, Ohio, US; T. HIRANO: "Roles of potassium in potassium-promoted iron oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene", & APPL. CATAL. 1986, 26(1-2), 65-79 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			B 01 J C 10 G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
01-06-1989		LO CONTE C.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (F04-68)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8800725  
BO 1320

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12/06/89  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 4460706	17-07-84	JP-A- 58177148	17-10-83
GB-A- 785116		Aucun	
GB-A- 832296		Aucun	
DE-A- 3537624	23-04-87	EP-A- 0223050 JP-A- 62100417	27-05-87 09-05-87

EPO FORM P043

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82