

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②① **N° 79 27796**

⑤④ Procédé pour la préparation d'un catalyseur.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). B 01 J 23/88; C 01 B 3/14; C 10 K 3/04.

②② Date de dépôt..... 12 novembre 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 21 du 22-5-1981.

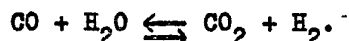
⑦① Déposant : SHELL FRANÇAISE, société anonyme, résidant en France.

⑦② Invention de : Michel Deflin, Jean-Claude Clément et Gilbert Germaine.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

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

La présente invention a pour objet un procédé pour la préparation d'un catalyseur pour effectuer la réaction du gaz à l'eau d'après l'équation:



5 Le catalyseur contient les composants suivants : 1) de l'alumine, et 2) au moins un métal de transition. Il est déjà connu de préparer de tels catalyseurs par impregnation avec des solutions de sels de métaux de transition sur des supports d'alumine.

10 Les catalyseurs ainsi préparés offrent le désavantage qu'ils sont sensibles au soufre, ça veut dire au H_2S contenu souvent dans les mélanges de CO , H_2O en CO_2 obtenus par gasification de houille ou de résidus lourds de pétrole brut, par exemple. De même, ils ne montrent pas une bonne efficacité à basse température, ce qui aurait été favorable du point de vue équilibre thermodynamique.

En outre, la préparation mentionnée est un peu laborieuse, surtout s'il faut préparer grandes quantités de catalyseur, et on ne sait jamais exactement, combien de métaux on va
20 déposer à partir d'une solution d'une concentration définie, ni si les métaux seront distribués de façon homogène dans l'alumine.

Or on a trouvé qu'on peut éviter ces désavantages, lorsqu'on fond un composé d'aluminium thermiquement décomposable, qu'on
25 y dissout le métal ou les métaux, sous forme d'élément(s) ou de composé(s), qu'on décompose par chauffage le composé d'aluminium et puis qu'on refroidit le mélange et qu'on le met en forme propre à la catalyse.

Donc l'invention se rapporte à un procédé pour la
30 préparation d'un catalyseur pour effectuer la réaction du gaz à l'eau, contenant 1) de l'alumine et 2) au moins un métal de transition, caractérisé en ce qu'on fond un composé d'aluminium thermiquement décomposable, qu'on y dissout le métal ou les métaux, sous forme d'élément(s) ou de
35 composé(s), qu'on décompose le mélange et qu'on le met en

forme propre à la catalyse.

En général, les catalyseurs ainsi préparés n'offrent plus les désavantages mentionnés, mais aussi ils possèdent plus de sites actifs (métaux) qui, en outre, sont mieux
5 distribués. La résistance au soufre est excellente, ainsi que la résistance mécanique. Si on veut améliorer cette dernière, on peut l'effectuer par addition de liants hydrauliques, du ciment par exemple.

On ne sait pas exactement en quel état les métaux sont
10 distribués dans le catalyseur, comme des atomes ou des ions, complexés ou non, etc., mais cela ne fait rien à l'invention. D'habitude on parle d'oxydes ou sulfures, mais surtout en présence des composants réactifs de la réaction du gaz à l'eau, des composés plus complexes sont possibles.

15 De préférence on fond le composé d'aluminium pendant 5 à 120 minutes à une température de 75 à 800°C, le cas échéant en atmosphère oxygénée, sous une pression de 0,2 à 20 bars. Décisive est la température de fusion, ainsi que la température de décomposition. Si on prend par exemple le
20 nitrate d'aluminium (point de fusion 73,5°C, point de décomposition 150°C) on chauffe pendant 10 - 20 minutes à 80 - 90°C.

Puis on dissout le métal ou les métaux de transition, et on continue à chauffer pendant 1 - 4 heures à 250 - 800°C,
25 de préférence à 450 - 550°C, pour décomposer le composé d'aluminium et les autres composés dissous en tant que décomposables.

De préférence on dissout aussi au moins un métal alcalin ou un composé d'un métal alcalin, parce que ceux-ci sont
30 efficaces comme en tant qu'activants, ça veut dire que des activants ne sont pas des catalyseurs eux-mêmes, mais, ajoutés à un catalyseur, ils augmentent l'efficacité de ce catalyseur. Presque toujours on dissout le métal alcalin sous forme de composé, notamment comme oxyde, ou comme sel,
35 thermiquement décomposable ou non. On préfère les composés

qui fondent à la température du composé d'aluminium fondu, au point de vue de leur distribution homogène optimale.

On peut utiliser p.e. des acetates, des formiates, des oxalates, des carbonates, des nitrates, des nitrites, qui se
5 décomposent en oxydes, parmi lesquelles les carbonates et les nitrates son préférés. Aussi bien on peut utiliser des autres sels, comme des halogénures ou des sulfures, ou des sels ou des oxides mixtes avec les métaux de transition, comme p.e. du permanganate, du molybdate, du dichromate, du
10 tungsténate, du manganate, du (meta)-aluminate, du oxalo-ferrate, du ruthenate, qui offrent l'avantage ajouté d'introduire en même temps un métal alcalin et un métal de transition, ou de l'aluminium. Mais pas dans tous les cas la proportion est déjà correcte d'avance. Essentiellement,
15 on peut prendre aussi des sels doubles, acides ou basiques. En utilisant des sels doubles, on peut introduire aussi des métaux de transition en même temps, p.e. au moyen de l'iridium ou de l'osmyloxalate de potassium. Des métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), le potassium donne les meilleurs
20 résultats.

De préférence on prend 0,01 - 12% de métal alcalin, calculé comme métal, rapporté au poids du catalyseur fini. Particulièrement on préfère des quantités de 0,1 - 1,0% et de 9 - 11%. L'efficacité d'un catalyseur à 2 - 8% environ
25 est inférieure d'un cinquième environ, mais tout de même pas inférieure à l'efficacité d'un catalyseur sans métal alcalin.

Quant au composé d'aluminium, il faut prendre un composé thermiquement décomposable, le produit de décomposi-
30 tion étant l'alumine.

Utilisables sont donc le bromate, le bromure, le perchlorate, le tristearate, etc., mais surtout le nitrate, à cause de sa température de fusion basse (73,5°C). Les observations générales, faites chez les composés du métal
35 alcalin, sont applicables aussi ici.

Les métaux de transition peuvent être ajoutés sous forme élémentaire, comme poudre, limaille, filets, laine, granules, etc., ou sous forme d'un composé. Un exemple d'un composé favorisé est le paramolybdate d'ammonium $((\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$, point de décomposition 190°C), le cas échéant dissout en ammoniacque concentrée. Il est déjà connu que les métaux du groupe VI B du Système Périodique (Cr, Mo, W) et du groupe de fer (Fe, Co, Ni) effectuent la réaction du gaz à l'eau. Parmi ceux-ci, le fer ($\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et spécialement le fer 5
10 pourvu d'une quantité activante de chrome ($\text{Cr}_2 \text{O}_3$) satisfont, pourvu qu'il n'y ait pas de soufre dans le gaz alimentaire.

En présence de soufre les catalyseurs connus s'émiettent. Cela ne se passera pas si on utilise un catalyseur préparé selon l'invention, de préférence contenant du molybdène avec 15
du cobalt ou avec du nickel sous forme d'oxydes ou de sulfures, et contenant aussi une quantité presque négligeable de métal alcalin. On peut prendre au lieu de molybdène aussi du tungstène, ou du chrome.

D'habitude on utilise 1 - 15% (rapportés au poids du 20 catalyseur fini) de métal de transition, en particulier 1-3% Co, ou 5-10% Ni et 4-15% Mo.

Après la décomposition du composé de l'aluminium, et des autres composés dissous en tant que décomposables, on continue à chauffer pour sécher le mélange, et le précalciner. 25
Finalement on laisse refroidir ou on refroidit le mélange. Comme d'habitude chez les préparations de catalyseurs, on peut calciner le catalyseur obtenu. De préférence on active le catalyseur par calcination pendant 1-3 heures à $450-550^\circ\text{C}$. On obtient un catalyseur pierreux, qu'on broie.

30 Par broyage et tamisage on obtient des particules catalytiques de dimension 0,2-0,6 mm de préférence (pour des installations à l'échelle industrielle 1,5-10 mm est la dimension préférée).

Les particules peuvent être mises en forme propre à la 35 catalyse par des opérations subséquentes, mais souvent elles sont

déjà utilisables telles quelles. On peut transformer le catalyseur en pastilles, corps extrudés, anneaux, billes ou autres corps.

Exemples

5 Exemple I

On prépare des catalyseurs par impregnation et selon l'invention (dissolution de Ni, Co et Mo métalliques dans $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ fondu) pour démontrer l'effet technique. Initialement les composants sont principalement sous forme

10 d'oxydes.

On charge 4 ml de particules de catalyseur (dimension 0,2 - 0,6 mm) dans un réacteur et on les soumet à un mélange de gaz comprenant 45% v CO , 5% v CO_2 , 49,6% v H_2 , et 0,4% v H_2S . On injecte de l'eau ou de la vapeur avec le gaz, et on
15 analyse la composition des gaz avant et après la réaction par chromatographie en phase gazeuse. Ainsi on calcule le degré de conversion du CO , en pourcents (volume, molaire, ou poids). On applique les conditions suivantes:

	pression	30 bars
20	vitesse spatiale	3300 NL/lh
	proportion molaire (gaz sec/vapeur)	1,35
	température	220°C
	prétraitement	aucun
	durée	20 heures.

25 Après 20 heures on mesure la proportion de CO converti.

- A. 2,5 CoO/9 MoO₃/88,5 Al₂O₃, ou contenant 2,0% p Co et 6,0% p Mo.

	préparation	calcination (°C)	surface (m ² /g)	conversion (%)
5	impregnation (produit de commerce)	-	279	29
	nitrate fondu	600	326	30
B.	4 CoO/12 MoO ₃ /84 Al ₂ O ₃ , ou contenant 3,2% p Co et 8,0% p Mo.			
10	impregnation	650	229	19
	nitrate fondu	500	449	38
	" "	650	284	26
C.	10 NiO/20 MoO ₃ /70 Al ₂ O ₃ , ou contenant 7,7% p Ni et 13,3% p Mo.			
15	impregnation	650	170	26
	nitrate fondu	500	463	68
	" "	650	226	46

On voit que les catalyseurs préparés selon l'invention sont plus efficaces.

20 Exemple II

Pour comparer la résistance au soufre on soumet des catalyseurs du type utilisé dans l'exemple I A aux différentes concentrations de soufre, chaque expérience exécutée en cinq étapes consécutives, correspondants à différentes concentrations de H₂S:

% v H ₂ S	0	0,4	1	3	0
durée d'étape (heures)	24	24	24	24	8

On maintient la concentration de (H₂ + H₂S) à 50 % v.

- 30 Les autres conditions sont identiques à celles de l'exemple I, sauf le volume du lit catalytique, comprenant maintenant 8,5 ml.

7

	préparation	surface (m ² /g)	conversion (%) dans les 5 étapes
	A. nitrate fondu	420	0-10-18-30-23
	B. " "	302	0-9-16-26-22
5	C. " " ,+ 8,3% p K ex KNO ₃	213	0-7-28-30-64
	D. " " ,+ 8,3% p K ex K ₂ CO ₃	237	1-23-33-38-76

On voit que tous les catalyseurs Co-Mo-Al₂O₃ doivent
 10 être sulfurés afin de convertir le CO. Après avoir été testé
 sous forme de sulfures, les catalyseurs A et B sont moins
 efficaces lorsqu'on supprime le contenant de H₂S. Mais
 l'addition de potassium (+ 10% K₂O rapportés au poids du
 catalyseur sans K) et la sulfuration consécutive sont très
 15 favorables: l'efficacité augmente lorsqu'on supprime la
 teneur en H₂S.

Exemple III

Pour déterminer la meilleure source du métal alcalin on
 prépare, selon l'invention des catalyseurs du type utilisé
 20 dans l'exemple IC en ajoutant 10% p K₂O, donc contenant
 7,1 % Ni, 12,1 % p Mo. et 8,3% p K, rapportés au poids du
 catalyseur fini. On fond Al (NO₃)₃ (80°C) et on y dissout
 du Ni métallique et un composé de potassium, et puis le
 paramolybdate d'ammonium en remuant continûment. On sèche
 25 ce mélange gélatineux à 200°C jusqu'à la sublimation complète
 du nitrate d'ammonium, et puis on calcine pendant deux
 heures à 500°C. Après refroidissement on broie et on tamise
 le catalyseur pierreux obtenu.
 L'expérience est identique à l'exemple I sauf qu'on soumet le
 30 catalyseur à un prétraitement.
 1) élévation de la température jusqu'à 220°C pendant une
 heure sous N₂
 2) injection du charge sèche à 220°C/30 min/30 bars
 3) commencement du test avec injection de vapeur d'eau à
 35 220°C.

	catalyseur	source de K	conversion de CO (%)
	Ni-Mo-Al ₂ O ₃	-	67
	Ni-Mo-Al ₂ O ₃ -K	KNO ₃	93
	"	K ₂ SO ₄	57
5	"	KCl	77
		KMnO ₄	76
		K ₂ MoO ₄	71
		K ₂ Cr ₂ O ₇	68
		K ₂ CO ₃	87
10		KOH	80

On voit que sauf le sulfate tous les composés de potassium améliorent l'efficacité du catalyseur de base. Le nitrate et le carbonate sont les plus favorables.

Exemple IV

- 15 Pour déterminer la teneur optimale de potassium ex KNO₃, on prépare selon l'exemple III plusieurs catalyseurs à différentes concentrations de potassium dans la même composition de base (10 NiO/20 MoO₃/70 Al₂O₃). Les conditions de l'expérience sont identiques à celles de l'exemple III.
- 20 Le poids du potassium ajouté est calculé en K₂O et se rapporte au poids du catalyseur de base.

	contenant de K ₂ O (%)	conversion de CO (%)
	0	67
	0,1	83
25	1,0	72
	2,0	72
	5,0	65
	10,0	93

- Donc il est favorable que le catalyseur contienne soit
- 30 une quantité minimale (0,1%) soit une quantité considérable (10%) de potassium.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un catalyseur pour effectuer la réaction du gaz à l'eau, contenant 1) de l'alumine et 2) au moins un métal de transition, caractérisé en ce qu'on fond un composé d'aluminium thermiquement décomposable, qu'on dissout le métal ou les métaux, sous forme d'élément(s) ou de composé(s), qu'on décompose par chauffage le composé d'aluminium et puis qu'on refroidit le mélange et qu'on le met en forme propre à la catalyse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dissout aussi au moins un métal alcalin ou un composé soluble d'un métal alcalin.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé soluble d'un métal alcalin est un carbonate et/ou un nitrate.
4. Procédé selon les revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que le composé soluble est au moins un sel de potassium.
5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1-4, caractérisé en ce qu'on utilise comme composé d'aluminium le nitrate d'aluminium.
6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1-5, caractérisé en ce qu'on utilise comme métal ou métaux l'un ou plusieurs des métaux du groupe comprenant du chrome, du molybdène, du tungstène, du fer, du cobalt, et du nickel.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise du molybdène avec du cobalt ou avec du nickel.
8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1-7, caractérisé en ce qu'on sulfure le catalyseur au moins partiellement.
9. Catalyseur pour effectuer la réaction du gaz à l'eau, contenant 1) de l'alumine, 2) au moins un métal de transition, caractérisé en ce qu'on le prépare selon l'une ou plusieurs des revendications 1-8.
10. Procédé pour la préparation de l'hydrogène et le dioxyde de carbone à partir du vapeur et le monoxyde de carbone

2469206

10

présence d'un catalyseur, caractérisé en ce qu'un catalyseur selon la revendication 9 est présent.