

BREVET D'INVENTION.

3815

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 815.351

Catalyseur pour la conversion d'oxyde de carbone en hydrogène au moyen de vapeur d'eau et procédé de fabrication de ce catalyseur.

Société dite : VERGASUNGS INDUSTRIE A. G. résidant en Autriche.

Demandé le 22 décembre 1936, à 14<sup>h</sup> 26<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 5 avril 1937. — Publié le 10 juillet 1937.

Le catalyseur qui fait l'objet de la présente invention est caractérisé tout d'abord par le fait qu'il contient un mélange d'oxydes de fer ou de l'oxyde ferreux  $Fe_2O_3$ . A ces composés du fer on peut ajouter encore comme activant l'hydroxyde d'aluminium et notamment  $AlO(OH)$  ainsi qu'un silicate acide d'aluminium, tel que le kaolin, comme liant, et enfin un alcali, tel que la potasse caustique pour l'alcalinisation.

La présente invention se fonde sur un certain nombre d'observations faites par l'inventeur; ce sont les suivantes :

1° Le catalyseur de fer le plus actif est celui qui contient un mélange d'oxydes de fer ou de l'oxyde ferreux ( $Fe_2O_3$ ), ce mélange étant obtenu par exemple par précipitation au moyen d'une solution alcaline, par exemple d'une solution ammoniacale, à la température de 80° C environ, à partir d'une solution d'un sel ferreux et d'un sel ferrique, comme le sulfate ferreux et le sulfate ferrique, les deux sels se trouvant dans la solution en proportion moléculaire 1 : 1;

2° Comme activant pour le catalyseur convient l'hydroxyde d'aluminium et surtout  $AlO(OH)$ , tel qu'il est obtenu par hydrolyse à partir de l'aluminat de potassium;

3° Le silicate acide d'aluminium sous forme de kaolin lavé convient particulièrement comme liant pour le catalyseur, étant donné qu'entre son pouvoir d'adhésion, il présente aussi un pouvoir catalysant important;

4° L'alcalinité du catalyseur, exprimée en teneur en potasse caustique, ne doit pas dépasser 0.5-0.6 %. Une concentration supérieure à celle-ci aurait un effet nuisible.

Le procédé de fabrication du catalyseur peut être mis en œuvre comme suit :

A partir d'une solution qui contient aussi bien des sels ferriques que des sels ferreux on précipite à l'aide d'un alcali, et de préférence à l'aide d'ammoniaque, un mélange d'hydrates d'oxydes de fer du type ferrique et du type ferreux. Pour cette précipitation on se sert en particulier d'une solution qui contient des sulfates ferreux et ferrique dans le rapport moléculaire 1 : 1. Il convient de maintenir une température de 80° en effectuant la précipitation. De cette façon, on obtient un mélange d'oxydes ferriques et de  $Fe_2O_3$ . On y mélange de l'hydroxyde d'aluminium, et plus particulièrement  $AlO(OH)$  et du kaolin, en ajoutant un alcali, et notamment de la potasse caustique. La masse est séchée à une température de 35-40° environ et

Prix du fascicule : 6 francs.

réduite en petits morceaux dès qu'elle a atteint une solidité suffisante.

On peut aussi obtenir le mélange nécessaire d'oxydes ferrique et ferreux, ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en réduisant, pendant 2 heures à 2 heures et demie, par l'hydrogène, l'hydroxyde ferrique, résultant de la précipitation d'une solution d'un sel ferrique, comme le sulfate ferrique, à une température de 70° environ.

D'autre part, cependant, on peut aussi appliquer le procédé suivant pour l'obtention du catalyseur. On remplace dans le mélange d'oxydes de fer l'hydrate ferrique précipité par du sulfate ferrique et on réduit alors avant emploi le mélange obtenu au moyen d'hydrogène, à une température de 300° environ et pendant une durée de 2 - 2 1/2 heures.

Le catalyseur préparé suivant l'invention peut avoir par exemple la composition suivante :

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 84,5 0/0;  
 $\text{Al O (OH)}$  : 10 0/0;  
 $\text{KOH}$  : 0,5 0/0;  
 Kaolin : 5 0/0.

L'équilibre de conversion est atteint à une température de 340-360° et à une vitesse spatiale de 300, mesurée à pression normale, de sorte que 300 parties en volume de gaz par heure peuvent être converties par 1 partie en volume du catalyseur ajouté.

A l'aide du catalyseur susdit il sera facile de débarrasser le gaz des produits toxiques jusqu'à une teneur à 2 0/0 d'oxyde de carbone.

Une élimination totale du soufre contenu dans le catalyseur peut s'effectuer en faisant passer sur le catalyseur de l'hydrogène ou du gaz à l'eau exempt de soufre à une température de 350° jusqu'à disparition de l'hydrogène sulfuré. Ce traitement permet de restituer au catalyseur ses qualités originales.

**RÉSUMÉ :**

1° Catalyseur pour la transformation de l'oxyde de carbone en hydrogène au moyen de vapeur d'eau, caractérisé par le fait qu'il consiste en un mélange d'oxydes de fer ou en oxyde ferreux  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

2° Mode d'exécution de ce catalyseur caractérisé par le fait que le mélange d'oxydes de fer ou l'oxyde ferreux est mélangé avec de l'hydroxyde d'aluminium et notamment  $\text{Al O (OH)}$ , ainsi qu'avec un liant, comme le kaolin ou l'argile, le mélange étant alcalinisé par addition d'un alcali, par exemple de potasse caustique ayant une teneur de 0,5-0,6 0/0;

3° Procédé pour la préparation du catalyseur suivant 1°, caractérisé par le fait que le précipité d'hydrate d'oxyde de fer, qui a été obtenu à partir d'une solution de sels ferriques et de sels ferreux, et notamment de sulfates ferriques et ferreux dans le rapport moléculaire 1 : 1, au moyen de réactifs alcalins, comme l'ammoniaque, et à une température de 80°, est filtré et mélangé à l'hydroxyde d'aluminium et à un liant minéral, comme le kaolin, toute la mixture étant alors alcalinisée par exemple au moyen de potasse caustique, puis séchée à une température de 35-40° et finalement réduite en petits morceaux;

4° Modes d'exécution divers de ce procédé, comportant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

a. Comme hydroxyde d'aluminium, on emploie le composé  $\text{Al O (OH)}$ ;

b. Le mélange des oxydes de fer est obtenu en réduisant l'hydroxyde ferrique résultant de la précipitation d'une solution d'un sel ferrique, comme du sulfate ferrique, de préférence à une température de 70°, à l'aide d'hydrogène et pendant un temps relativement long, par exemple pendant une durée de 2 - 2 1/2 heures environ;

c. Dans le mélange d'oxydes de fer, on remplace l'hydroxyde ferrique précipité par le sulfate ferrique et la réduction du mélange se fait avant emploi au moyen d'hydrogène pendant un temps assez long, par exemple 2 - 2 1/2 heures environ, à une température de 300°.

Société dite :

VERGASUNGS INDUSTRIE A. G.

Par procuration :

P. ROEMER.