

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 859.198



Perfectionnements aux procédés de préparation des catalyseurs.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY) résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 19 août 1939, à 14^h 35^m, à Paris.

Délivré le 3 juin 1940. — Publié le 12 décembre 1940.

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer un catalyseur et plus particulièrement un catalyseur destiné à servir dans la transformation catalytique d'hydrocarbures, par exemple la transformation d'hydrocarbures peu volatils en hydrocarbures volatils, ou la synthèse d'hydrocarbures à partir de mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

5 Des catalyseurs convenables pour ces opérations sont des métaux finement divisés comme le cobalt, le nickel, le fer, etc., déposés sur une substance appropriée comme la terre d'infusoires, la silice, etc.

15 A poids égal, un catalyseur au nickel est moins coûteux qu'un catalyseur au cobalt, mais il en faut davantage. Tous les catalyseurs subissent après un certain temps de service un déclin d'activité et doivent être réactivés. En ce qui concerne un catalyseur au nickel, comme il en faut de plus grandes quantités pour une opération donnée et comme sa durée n'est pas aussi longue que celle d'un catalyseur au cobalt, le coût de sa réactivation est supérieur.

25 On a constaté que, du point de vue économique et compte tenu des frais de réactivation, un catalyseur au cobalt ayant la composition indiquée ci-après donne toute satisfaction. Il va sans dire que cette com-

position est donnée à titre d'exemple et non de limitation, car le procédé est applicable à n'importe quel métal catalytique convenable.

Cobalt	32,80 % en poids,	35
Oxyde de thorium.	5,64 % en poids,	
Terre d'infusoires.	61,56 % en poids.	

La présente invention a pour objet un procédé économique et expéditif pour préparer une substance catalytique par voie d'hydrolyse. D'autres détails de l'invention seront d'ailleurs exposés au cours de la description qui en est faite dans ce qui suit à la lumière des dessins ci-annexés où les mêmes numéros de référence ont été utilisés pour indiquer les éléments analogues sur les diverses figures.

La fig. 1 est une vue schématique d'une partie de l'appareillage propre à la mise en œuvre de la présente invention.

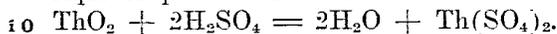
La fig. 2 est une vue schématique de la partie restante de ce même appareillage.

En référence aux dessins, de l'oxyde de thorium est introduit d'une trémie 1 par une vanne 2 dans un digesteur 3. Une pompe 6 refoule par la conduite 7 dans le digesteur 3 de l'acide sulfurique provenant d'un réservoir 4 et dilué au moyen d'eau provenant d'un réservoir 5. On emploie un excès de 10 % d'acide sulfurique dilué. La

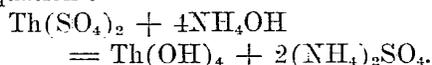
Prix du fascicule : 10 francs.

dilution est réglée au moyen de la pompe 8 qui refoule de l'eau par la conduite 9 dans la conduite 10 à laquelle l'acide sulfurique arrive du réservoir 4 par la conduite 11.

5 Le digesteur est pourvu d'un organe agitateur 12 actionné par un moteur convenable quelconque tel que le moteur électrique 13. Entre l'oxyde de thorium et l'acide sulfurique se produit la réaction suivante :

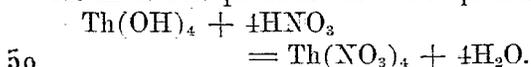


Lorsque la solution est terminée, on envoie de la cuve 14 par la conduite 15 au moyen de la pompe 16 une solution acquise à 15 % d'ammoniaque et l'on poursuit 15 l'agitation de manière à provoquer la précipitation de l'hydroxyde de thorium suivant l'équation :



20 On soutire ensuite la suspension du digesteur 3 par la conduite 17 commandée par la vanne 18 et on la fait passer au moyen de la pompe 19 et par la conduite 20 à travers un filtre-pressé à plaques et 25 cadres 21. Si l'on veut, on peut diluer la suspension au moyen d'eau à l'effet de la laver tandis qu'on l'introduit dans le filtre. A cet effet, la pompe 8 permet de refouler de l'eau par la conduite 9, la vanne 24, la 30 conduite 23 et la conduite 22 dans la conduite 20.

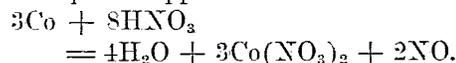
Le sulfate d'ammoniaque en solution est retiré du filtre par la conduite 25. L'hydroxyde de thorium est retiré du filtre et amené dans un digesteur 28 par un transporteur 26 actionné par un moteur 27. De l'acide nitrique conservé dans le réservoir 29 s'écoule par la conduite 30 commandée par la vanne 31, est dilué au moyen d'eau 40 amenée par la conduite 32 commandée par la vanne 33 et se rend par la conduite 34 dans le digesteur 28, l'acide nitrique dilué étant employé en un excès d'environ 10 %. L'hydroxyde de thorium et l'acide nitrique 45 dilué sont agités dans le digesteur 28 au moyen d'un organe agitateur 35 actionné par un moteur 36 jusqu'à ce que la dissolution se soit produite suivant l'équation :



En même temps que la solution d'oxyde de thorium, du cobalt métallique provenant

de la trémie 37 est introduit par delà la vanne 38 dans le digesteur 39 dans lequel est également introduit en proportion de 55 10 % de l'acide nitrique à 25 % amené par la conduite 40, l'acide nitrique provenant du réservoir 29 y affecté et étant dilué au moyen d'eau amenée par la conduite 32, la vanne 41 étant ouverte et la 60 vanne 42 fermée. Le digesteur 39 est pourvu d'un dispositif agitateur 43 actionné par un moteur 44.

Dans le digesteur 39 se produit une réaction qu'on suppose être la suivante : 65

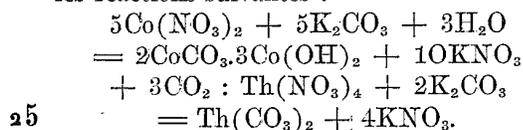


Il est impossible d'écrire l'équation exacte parce que d'autres oxydes de l'azote peuvent être dégagés. Ces oxydes d'azote peuvent être évacués par la conduite 44 commandée par la vanne 45. On peut au besoin les utiliser pour former de l'acide nitrique. 70

On neutralise au moyen de carbonate de potassium l'excès d'acide présent dans les 75 solutions tant de nitrate de cobalt que de nitrate de thorium formées dans les digesteurs 39 et 28, respectivement. La solution de nitrate de cobalt est retirée du digesteur 39 par la conduite 46 commandée par 80 la vanne 47, et on l'introduit dans un réservoir 48. Quant à la solution de nitrate de thorium formée dans le digesteur 28, on la soutire par la conduite 49 commandée 85 par la vanne 50 et on l'amène par la conduite 51 dans le réservoir 48. Dans la cuve 52 on forme une solution aqueuse de carbonate de potassium, le carbonate étant introduit d'une trémie 53 par une vanne 54 et l'eau étant amenée par une conduite 55 90 commandée par la vanne 56. La cuve 52 est munie d'un dispositif agitateur 57 actionné par un moteur électrique 58. La solution de carbonate de potassium est retirée de la cuve de mélange 52 par la conduite 59 que commande la vanne 60 et est introduite en proportions désirées dans le réservoir 48. De la terre d'infusoires provenant de la trémie 61 est introduite dans la cuve 48 par la vanne 62. La cuve 48 est 95 pourvue d'un dispositif agitateur 63 actionné par un moteur électrique 64. Il va sans dire qu'on peut employer toute autre substance convenable pour supporter la sub-

stance catalytique, telle que des argiles finement divisées, de la silice, etc., qu'on introduirait de la trémie 61 au lieu de la terre d'infusoires.

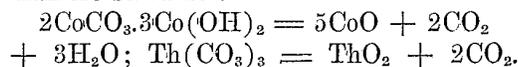
5 Pendant la précipitation, on entretiendra très soigneusement l'agitation afin d'obtenir un produit homogène. Comme on s'en rendra compte d'après le mode opératoire décrit ci-après, on peut employer du carbonate
10 de potassium pour la précipitation tout en ne consommant que du carbonate de sodium qui est moins coûteux. Le carbonate de potassium donne de meilleurs résultats que le carbonate de sodium et produit un catalyseur plus actif. On ignore pourquoi il en est ainsi. Ce peut être parce que les ions de sodium sont adsorbés et diminuent par la suite l'activité du catalyseur; l'invention ne se limite cependant pas à une théorie
20 quelconque. Dans la cuve 48 se produisent les réactions suivantes :



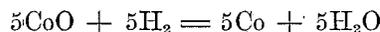
La suspension formée dans la cuve 48 est ssoutirée par la conduite 65 commandée par la vanne 66 et refoulée par la pompe 67 à travers un filtre-pressé à plaques et
30 cadres 68. Le filtrat contenant une solution de nitrate de potassium et de carbonate de potassium est retiré du filtre 68 par la conduite 69 pour être amené aux opérations de récupération d'acide nitrique et de carbonate de potassium dont il sera question à propos de la fig. 2. Le pain de filtrage, constitué par un mélange de carbonate basique de cobalt ($2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$) et de carbonate de thorium précipité sur la
40 terre d'infusoires jouant le rôle de support, est retiré du filtre et amené par la conduite 70, pourvue d'une vis transporteuse 71 actionnée par un moteur 72, à un laveur 73 avec chambre de mélange 75 à laquelle on amène de l'eau par une conduite 74. Ce laveur peut être d'un type convenable quelconque.

La suspension est retirée du laveur par la conduite 76 et refoulée au moyen d'une
50 pompe 77 par la conduite 78 dans un décanteur 79 d'où l'eau de lavage est retirée par la conduite 80. La substance lavée est

retirée du décanteur 79 et amenée par la conduite 80a au moyen de la vis transporteuse 81, actionnée par le moteur 82, à un
55 dessiccateur 83 qui peut être d'une construction convenable quelconque. De l'air provenant d'une source quelconque se rend, par la conduite 84 et par la conduite 85 commandée par la vanne 86, dans un brû-
60 leur 87 qui est alimenté en combustible gazeux par la conduite 88. Le combustible et l'air brûlent dans la chambre 89 et les produits de combustion traversent la conduite 90 et le dessiccateur et en sont évacués par la conduite 91. Une conduite 92 commandée par la vanne 93 permet d'introduire un excès d'air destiné à régler la température. On peut en outre modifier ce réglage en recyclant, par la conduite 94
70 commandée par le registre 95, les gaz d'échappement provenant du dessiccateur. La substance sèche quitte le dessiccateur et se rend au crible à secousses 96, les fines étant évacuées par la conduite 97 commandée par la vanne 98. Les particules desséchées sont retirées par le déversoir 99. Ces particules sont ensuite introduites dans les chambres de catalyse où les carbonates sont décomposés au moyen d'air chaud de la
80 manière suivante :



On réduit ensuite l'oxyde de cobalt au moyen d'hydrogène à une température de
425° C. de la manière suivante :



Quant à l'oxyde de thorium, il n'est pas réductible à cette température, si bien que le catalyseur résultant est de la terre d'infusoires chargée de cobalt métallique et d'oxyde de thorium qui semble favoriser l'action du catalyseur au cobalt.

Ainsi qu'il a été dit ci-dessus, ce catalyseur convient tout particulièrement pour
95 la synthèse d'hydrocarbures à partir de mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène, quoiqu'il doive être entendu qu'on peut l'employer pour une opération convenable quelconque dans laquelle on désire
100 un métal finement divisé déposé sur un support. Au lieu de cobalt on peut employer du nickel, du fer ou tout autre métal approprié dont il est possible de former le ni-

trate par interaction avec l'acide nitrique et qui d'autre part convient comme catalyseur, les réactions utilisées étant analogues à celles qui ont été exposées dans ce qui précède comme le comprendront facilement les techniciens.

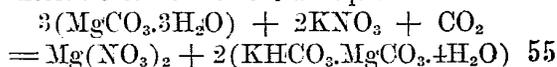
Il sera d'ailleurs évident aux yeux de ceux-ci que d'autres acides peuvent être employés au lieu d'acide nitrique. Il suffit que l'acide utilisé forme un sel métallique apte à réagir avec un carbonate pour former le carbonate métallique en vue de la décomposition de ce dernier avec formation d'oxyde, puis de la réduction de celui-ci à l'état métallique.

C'est l'acide nitrique qu'il est préférable d'employer pour la préparation d'un catalyseur au cobalt, parce que le cobalt ne se dissout pas facilement dans l'acide sulfurique, par exemple, et qu'en outre la présence du soufre tend à empoisonner le catalyseur dans une réaction de synthèse.

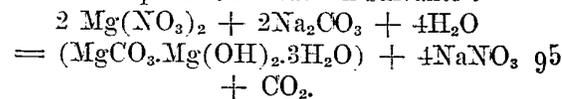
L'acide nitrique est beaucoup plus coûteux que l'acide sulfurique, et le carbonate de potassium l'est plus que le carbonate de sodium. L'acide nitrique et le carbonate de potassium sont utilisés pour former des produits intermédiaires et il est avantageux de les récupérer à l'effet de les réutiliser.

Le filtrat retiré du filtre 68 par la conduite 69 contient en solution un excès de carbonate de potassium et du nitrate de potassium. Ce filtrat s'écoule par la conduite 69 dans le réservoir 100. La suspension de carbonate de magnésium, antérieurement isolée dans le procédé ainsi qu'il sera mis en lumière, est introduite dans le réservoir 100 par la conduite 101. Le mélange de carbonate de magnésium, de carbonate de potassium et de nitrate de potassium est soutiré du réservoir 100 par la conduite 102 et refoulé au moyen de la pompe 103 par la conduite 104 dans un mélangeur 105 muni d'un dispositif agitateur 106 actionné par un moteur électrique 107. De l'anhydride carbonique provenant du réservoir 108 est refoulé au moyen de la pompe 109 par la conduite 110 et introduit dans la chambre de mélange 105 qui est maintenue sous une pression modérée par la soupape 111 réagissant à la contre-pression. Le potassium est précipité sous forme d'un sel

insoluble conformément à l'équation.

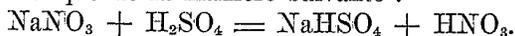


La suspension formée dans la chambre de mélange 105 en est retirée par la conduite 112 et refoulée au moyen de la pompe 113 à travers le filtre-presse 114, le filtrat contenant en solution du nitrate de magnésium étant évacué par la conduite 115 et envoyé dans la chambre de mélange 116. Le pain de filtrage contenant du carbonate acide de potassium et du carbonate de magnésium est amené au moyen de la vis transporteuse 117 par la conduite 118 dans la cuve 119 dans laquelle on introduit de l'eau par la conduite 120. La solution est chauffée au moyen de vapeur d'eau introduite par la conduite 121 à l'effet de doubler le sel et de faire passer le carbonate de potassium en solution. La suspension est retirée de la cuve 119 par la conduite 122 et refoulée par la pompe 123 à travers le filtre-presse 124, le filtrat contenant en solution du carbonate de potassium étant retiré par la conduite 125 pour être refoulé au moyen de la pompe 126 par la conduite 127 en vue de son transfert dans le réservoir 100 par la conduite 69. Le pain de filtrage contenant le carbonate de magnésium est retiré du filtre 124 par la conduite 128 et acheminé au moyen de la vis transporteuse 130 par la conduite 129 jusqu'au mélangeur 131. A la solution de nitrate de magnésium qui pénètre dans la cuve 116 on ajoute une solution de carbonate de sodium retirée du réservoir 132 par la conduite 133 commandée par la vanne 134. Le nitrate de magnésium et la solution de carbonate de sodium sont agités par un mélangeur 135 actionné par un moteur 136. Il se produit la réaction suivante :



La suspension est soutirée de la cuve 116 par la conduite 137 et est refoulée au moyen de la pompe 138 par la conduite 139 jusqu'au filtre-presse 140, le filtrat contenant du nitrate de sodium étant évacué par la conduite 141 pour passer dans l'évaporateur 142 dans lequel l'eau est évaporée par de la chaleur fournie au moyen d'un

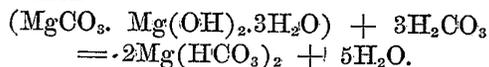
serpentin 143 par de la vapeur d'eau amenée par la conduite 144. Le nitrate de sodium desséché est amené par la conduite 145, au moyen d'un transporteur à vis 146 actionné par un moteur 147, dans une cornue 148 dans laquelle une conduite 150 commandée par une vanne 151 amène d'une cuve 149 de l'acide sulfurique à 95 %. Le nitrate de sodium et l'acide sulfurique réagissent pour former de l'acide nitrique de la manière suivante :



Cette réaction est bien connue et possède une large base industrielle. L'acide nitrique est chassé par distillation de la cornue 148 par de la chaleur fournie à un serpentin 152 au moyen d'un fluide chauffant convenable ou bien par chauffage extérieur. Les vapeurs d'acide nitrique s'échappent de la partie supérieure par la conduite 154 et sont condensées dans le condenseur 155 auquel un fluide réfrigérant est fourni par la conduite 156. Le condensat est soutiré du condenseur 155 par la conduite 157 et se rassemble dans le réservoir 158 d'où une conduite 159 l'amène à la pompe 160 qui le refoule par la conduite 161 dans le réservoir d'acide nitrique 29 représenté à la fig. 1. La suspension du sulfate acide de sodium est retirée de la cornue 148 par la conduite 164 et jetée au rebut.

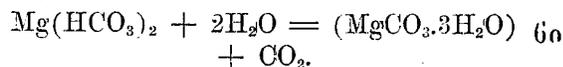
Le pain de filtrage contenant du carbonate de magnésium et de l'hydroxyde de magnésium provenant du filtre-pressé 140 est retiré par la conduite 162 et amené par la conduite 163 dans la conduite 129 qui l'amène dans la chambre de mélange 131 en même temps que le pain de carbonate de magnésium provenant du filtre 124.

Ces pains de filtrage sont mis en solution au moyen d'anhydride carbonique et d'eau grâce à une énergique agitation mécanique. L'eau est introduite dans la chambre de mélange 131 par la conduite 165, et l'anhydride carbonique par la conduite 166 commandée par la vanne 167. Il se produit la réaction :



La solution est retirée de la chambre 131 par la conduite 168 commandée par la vanne 169 et transformée dans la chaudière

170 qui est chauffée au moyen d'un serpentin à vapeur 171 auquel une conduite 172 amène de la vapeur d'eau. On porte la solution à l'ébullition dans la chaudière 170, ce qui a pour effet de précipiter du carbonate de magnésium conformément à la réaction :



La suspension composée d'eau et de carbonate de magnésium est évacuée de la chaudière 170 par la conduite 173 et refoulée au moyen de la pompe 174 par la conduite 175 dans une cuve de décantation 176, d'où l'eau s'échappe par la conduite 177. La suspension épaissie contenant du carbonate de magnésium est évacuée de la cuve de décantation par la conduite 178 et refoulée au moyen de la pompe 179 par la conduite 101 dans la cuve 100 où elle constitue le carbonate de magnésium antérieurement isolé dans le procédé.

Le procédé suivant la présente invention permet de récupérer 95 % du carbonate de potassium, environ 90 % du carbonate de magnésium et environ 80 % de l'acide nitrique en prenant pour base le radical nitrique présent dans le nitrate de potassium.

La présente invention apporte un procédé expéditif pour préparer des catalyseurs comprenant des métaux finement divisés déposés sur une substance siliceuse telle que la terre d'infusoires, la silice, etc., par dépôt hydrolytique du carbonate métallique sur le support, carbonate qu'on peut facilement décomposer avec formation de l'oxyde métallique qui sera par la suite réduit à l'état de métal.

Le seul acide nitrique que nécessite le présent procédé est celui qui est destiné à compenser les pertes sous forme d'oxydes de l'azote, et le seul carbonate de potassium est celui qui doit compenser les pertes.

On peut également se servir du procédé suivant la présente invention pour réactiver un catalyseur usé, en dissolvant pour cela ce dernier dans de l'acide nitrique pour former le nitrate métallique puis traitant ce dernier tout comme s'il s'agissait d'un catalyseur neuf.

RÉSUMÉ :

1° Ce procédé pour préparer un cataly-

seur comprenant un métal finement divisé déposé sur un support, consiste essentiellement à dissoudre le métal catalytique désiré dans de l'acide nitrique, à former une solution du nitrate métallique, à agiter un support siliceux inerte finement divisé dans la solution de nitrate métallique, à précipiter le carbonate métallique sur ledit support au moyen d'un carbonate soluble, à isoler du mélange par filtrage le support et le carbonate métallique précipité, à dessécher le mélange, à le chauffer pour convertir sur le support même le carbonate métallique en oxyde correspondant, à réduire ensuite l'oxyde de manière à former le métal à l'état finement divisé disséminé sur le support, à soumettre à une opération de récupération d'acide nitrique le filtrage contenant un nitrate en solution, et à restituer l'acide nitrique au procédé pour servir

à la formation de nitrates métalliques.

2° Ledit carbonate soluble comprend du carbonate de potassium.

3° La récupération de l'acide nitrique consiste à agiter le filtrat contenant en solution du nitrate de potassium en présence de carbonate de magnésium pour former du nitrate de magnésium, à faire réagir du carbonate de sodium avec ce nitrate de magnésium pour former du nitrate de sodium, et à faire réagir ce dernier avec de l'acide sulfurique pour former de l'acide nitrique qui sera restitué au procédé.

Société dite :

N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN
SYNTHESE MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL
HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY).

Par procuration :

BLÉTRY.

N. V. Internationale Koolwaterstoffen
Synthese Maatschappij
(International Hydrocarbon Synthesis
Company)

FIG. 1

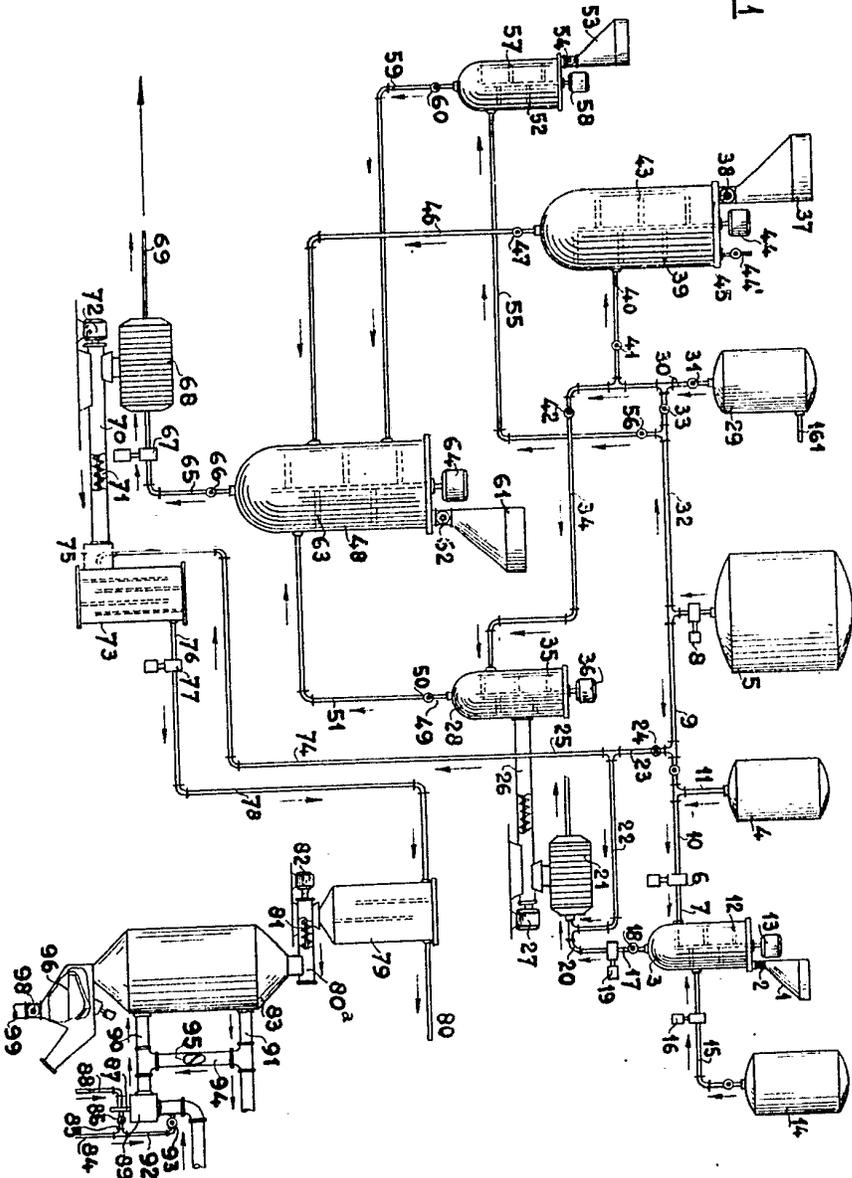
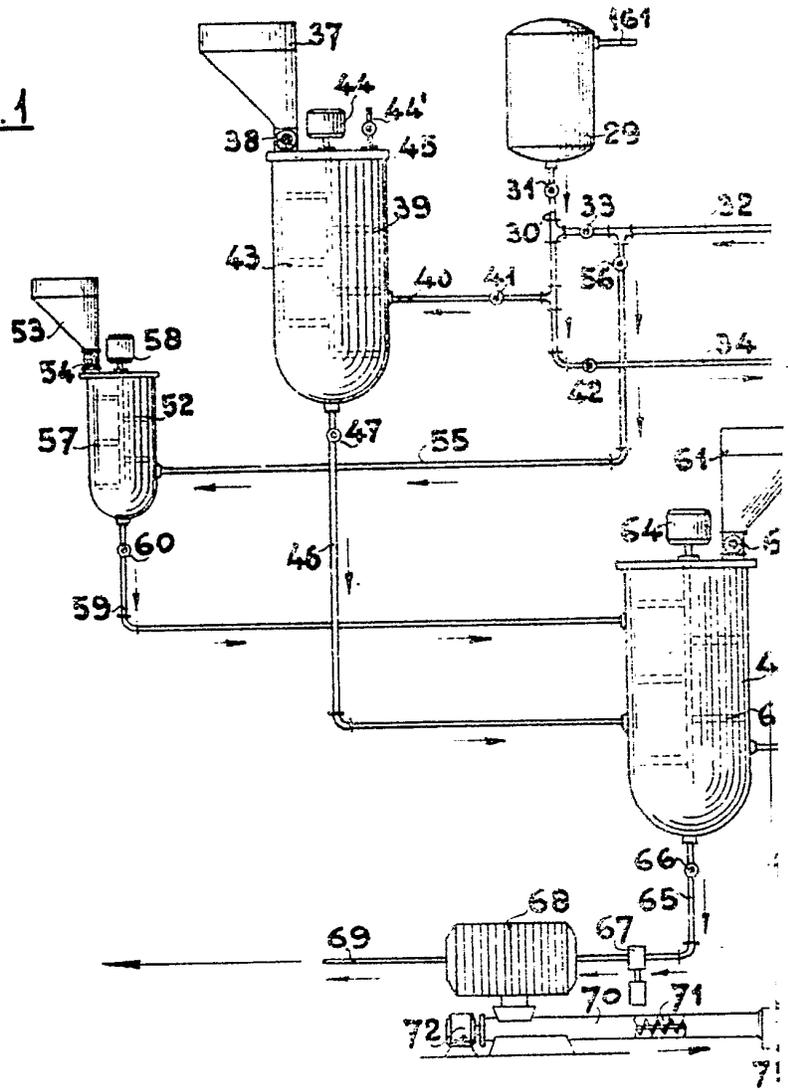


FIG. 1

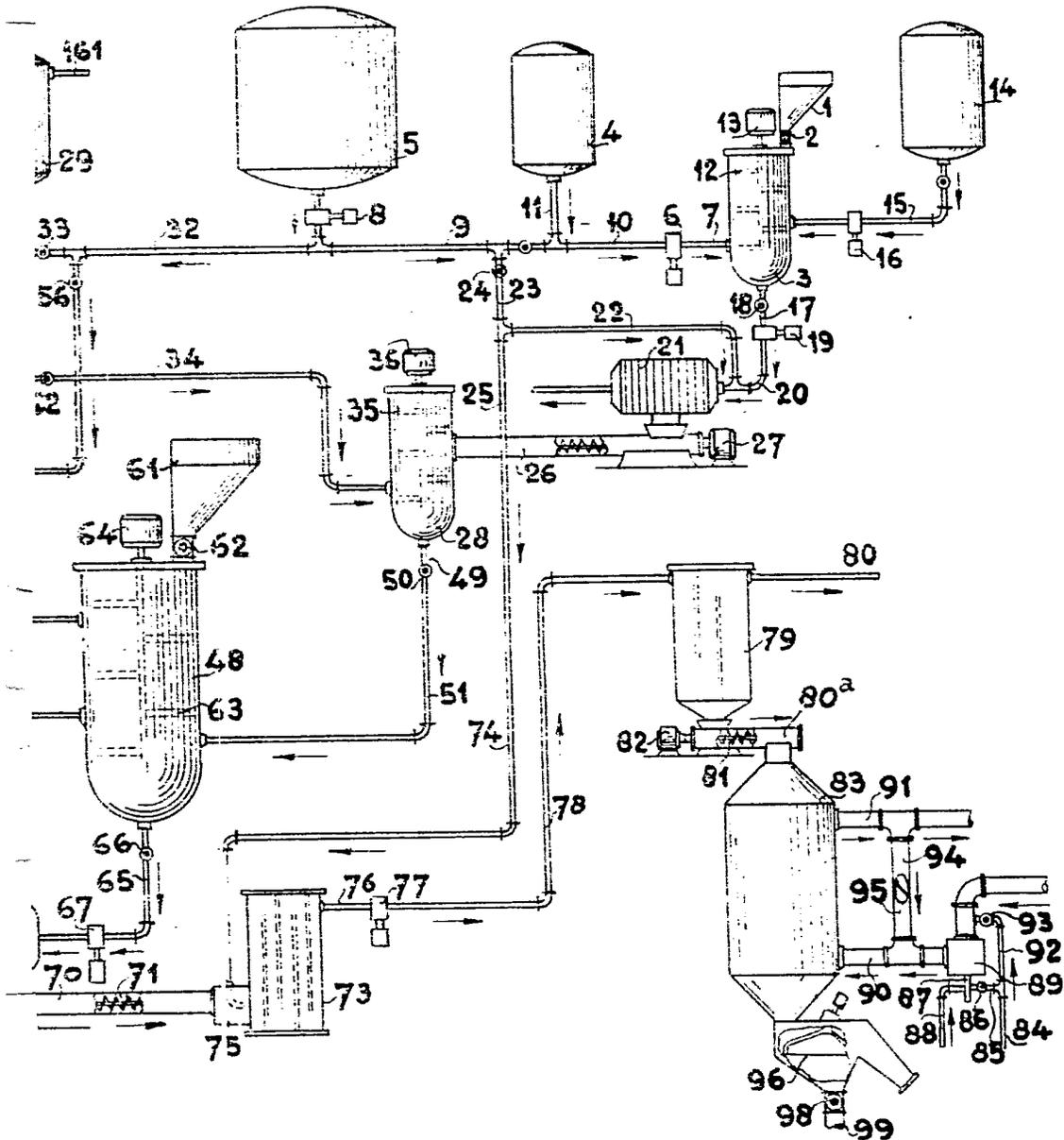


N. V. Internationale Koolwaterstoffen

Synthese Maatschappij

(International Hydrocarbon Synthesis

Company)



N. V. Internationale Koolwaterstoffen
Synthese Maatschappij
(International Hydrocarbon Synthesis
Company)

FIG. 2

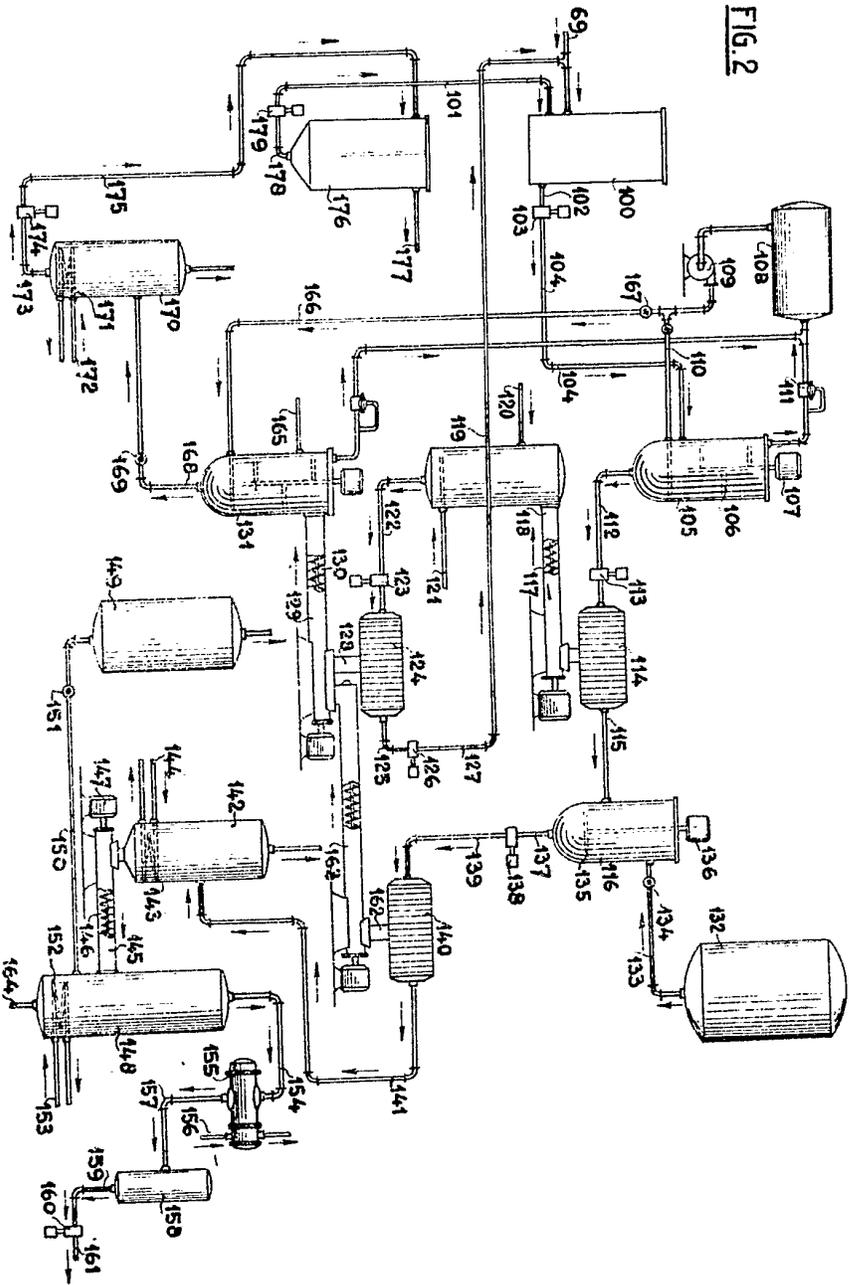
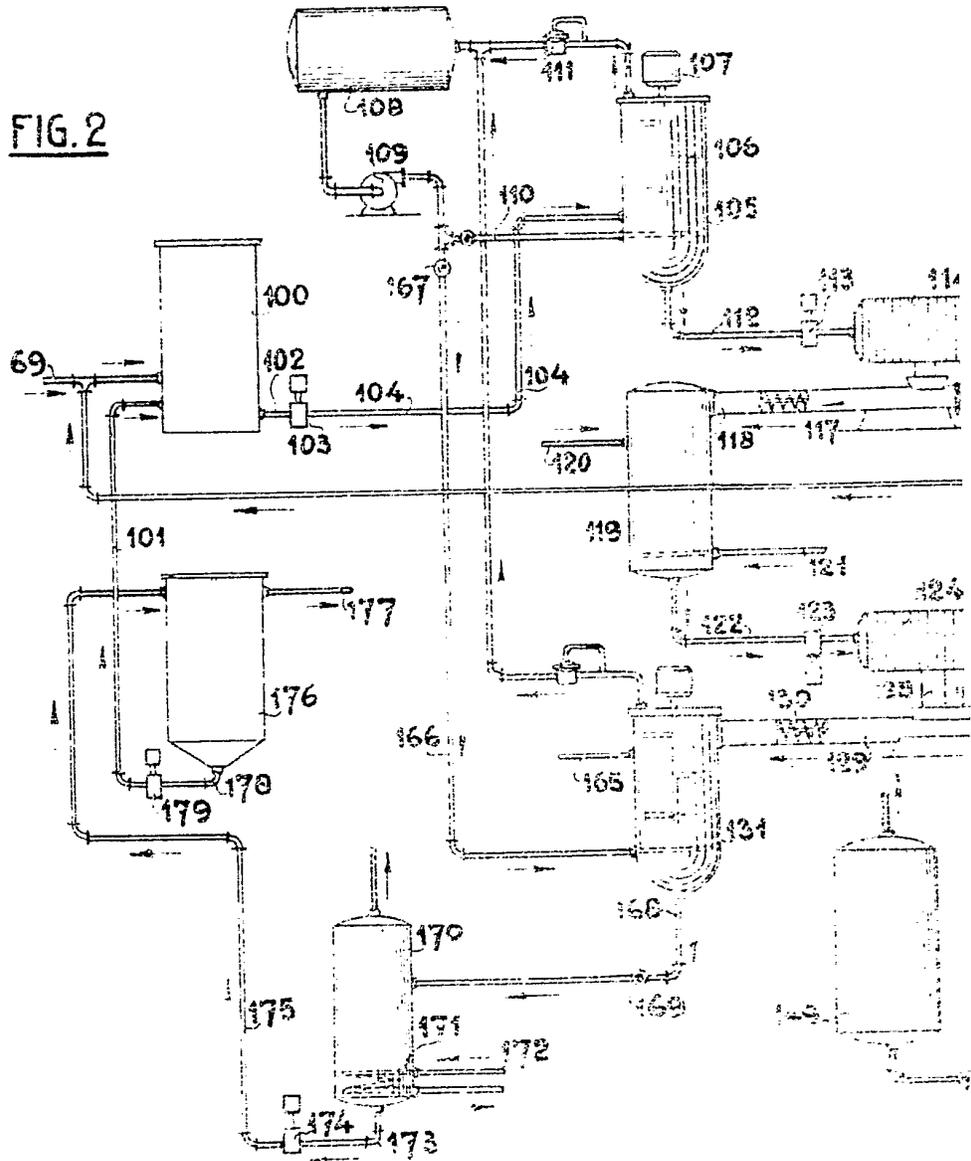


FIG. 2



Société dite :
Internationale Koolwaterstoffen
Synthese Maatschappij
(International Hydrocarbon Synthesis
Company)

2 planches. — Pl. II

