

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 826.820

3171

Procédé de régénération de catalyseurs pour la synthèse de l'essence.

Société dite: RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 16 septembre 1937, à 16^h 15^m, à Paris.

Délivré le 12 janvier 1938. — Publié le 11 avril 1938.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 22 septembre et 6 octobre 1936. —
Déclaration du déposant.)

On sait que les catalyseurs, nécessaires pour la synthèse de l'essence à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, perdent de leur efficacité au bout d'un certain temps de fonctionnement. Cette réduction d'activité doit être attribuée pour la plus grande partie à ce qu'il se dépose sur les catalyseurs des substances organiques à poids moléculaire élevé. On réussit à rétablir l'efficacité de ces catalyseurs au moyen de modes de traitement qui conviennent pour enlever des catalyseurs les dépôts constitués par des matières organiques à poids moléculaire élevé. Ainsi, par exemple, on peut traiter les catalyseurs affaiblis, à la température de synthèse, par de l'hydrogène ou par un fluide approprié. On peut répéter fréquemment ces opérations servant à revivifier les catalyseurs, mais, finalement, les substances organiques à poids moléculaire élevé adhèrent si fortement aux catalyseurs que l'on ne peut réutiliser la matière qu'en dissolvant la substance de contact et en l'obtenant à nouveau par précipitation des métaux catalytiques. Dans ce traitement des matières de contact usées, on a constaté que les dépôts restant dans la matière de contact rendaient difficile la réobtention des catalyseurs. Ainsi, par exemple, la filtration de la solution du sel métallique, obtenu par

attaque au moyen d'acide, est rendue difficile par les paraffines à poids moléculaire élevé contenues dans les catalyseurs usés. En outre, la reprécipitation des métaux catalytiques est troublée par les acides gras qui se produisent à partir des paraffines lors de la dissolution des catalyseurs dans l'acide azotique et par d'autres combinaisons contenant de l'oxygène qui empêchent la précipitation du fait de la formation de produits complexes.

On a constaté que l'on peut remédier à toutes ces difficultés en faisant passer sur le catalyseur usé, avant sa dissolution dans des acides, à des températures supérieures à 300°, de préférence à des températures de 350 à 400°, de l'hydrogène ou des gaz et des vapeurs inertes tels que par exemple de l'azote, de l'anhydride carbonique ou de la vapeur d'eau. Grâce à ce traitement préalable, les catalyseurs sont débarrassés complètement des substances organiques.

Au cas où la paraffine dure, à point de fusion élevé qui s'est déposée sur les catalyseurs usés devrait être récupérée d'abord séparément, il est bon d'effectuer, avant le traitement, une extraction des catalyseurs à l'aide d'un solvant ou d'un agent de nettoyage approprié. Lors de l'extraction, on utilise de façon avantageuse, des tempéra-

tures supérieures aux points de fusion des paraffines dures. L'extraction préalable des catalyseurs ayant perdu de leur efficacité présente encore l'avantage que, dans le traitement subséquent des catalyseurs au moyen d'hydrogène, on économise de façon importante de l'hydrogène.

Le temps qui est nécessaire pour retirer de sur les catalyseurs les dépôts organiques dépend de la température utilisée et de la vitesse de circulation des gaz ou vapeurs que l'on y fait passer, de telle sorte qu'en augmentant la vitesse de passage et en augmentant la température de traitement, on réduit le temps qui est nécessaire pour le traitement préalable des catalyseurs. On obtient déjà en une demi-heure un enlèvement complet des substances organiques déposées sur la matière de contact lorsqu'on fait passer les gaz à des températures de 350 à 400°, avec une vitesse de passage de 50 à 80 ltr./h. et cm². On peut encore réduire ce temps en augmentant encore la vitesse de circulation et en augmentant encore de façon correspondante la température.

Les composés organiques sont retirés de la masse de contact, toutes conditions étant égales par ailleurs, plus rapidement avec l'hydrogène qu'avec l'azote ou l'anhydride carbonique. Cependant, les conditions de fonctionnement peuvent être telles qu'il peut être plus avantageux d'utiliser, à la place d'hydrogène, les gaz inertes connus ou la vapeur d'eau. D'autres essais ont montré qu'à la place de l'utilisation seule de gaz inertes ou de vapeur, on peut utiliser leurs mélanges avec l'hydrogène. L'utilisation de vapeur d'eau ou l'addition de vapeur d'eau aux gaz servant au traitement présente encore l'avantage que l'on enlève de la masse de contact par l'action oxydante de la vapeur d'eau, ses propriétés pyrophoriques, de sorte que l'on peut la mettre, sans danger d'autoallumage, au contact de l'air.

Le procédé selon l'invention peut être appliqué de façons très différentes, les différentes conditions de fonctionnement pouvant être adaptées dans chaque cas aux conditions existantes. Par exemple, la masse de contact peut être traitée d'abord par de l'hydrogène puis par des gaz inertes; enfin, on peut encore faire suivre le traitement par

de l'hydrogène ou des gaz inertes par un traitement spécial à la vapeur d'eau pour retirer du catalyseur, débarrassé des substances organiques, ses propriétés pyrophoriques.

On va décrire plus en détail l'invention à l'aide de l'exemple suivant. Un catalyseur utilisé pour la synthèse de l'essence par réduction de l'oxyde de carbone au moyen de vapeur d'eau, qui a été déjà régénéré plusieurs fois par traitement au moyen d'hydrogène, à la température de synthèse, dans le four de synthèse lui-même, jusqu'à réduction définitive de son efficacité, a été traité à 350° avec de l'hydrogène en courant rapide. Au bout de deux heures, la masse du catalyseur avait subi une réduction de poids d'environ 40 % étant donné que l'on a retiré, de la masse du catalyseur, au moyen d'hydrogène, de la paraffine et d'autres substances organiques et, en fait, on a recueilli 80 à 85 % des substances organiques retirées de la masse de contact, sous forme d'une paraffine à point de fusion de 60-65°. La masse de catalyseur, débarrassée pratiquement complètement des substances organiques par le traitement à l'hydrogène, est, après refroidissement, humidifiée avec de l'eau et dissoute dans l'acide azotique. De la solution de sel métallique ainsi obtenue et purifiée par filtration, on précipite au moyen d'une solution de soude les métaux efficaces au point de vue catalytique. La masse des catalyseurs, lavée et séchée, est ensuite réduite par l'hydrogène et convient de nouveau pour effectuer la synthèse.

RÉSUMÉ.

Procédé pour la régénération de catalyseurs utilisés pour la synthèse de l'essence à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, régénération s'effectuant par dissolution dans des acides et précipitation des métaux efficaces catalytiquement, caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° Les catalyseurs ayant perdu de leur efficacité sont traités, avant leur dissolution dans des acides, à des températures de 300° et plus, par un courant d'hydrogène et ou de gaz inertes;

2° On ajoute de la vapeur d'eau aux gaz servant à ce traitement préalable;

3° Ce traitement préalable se fait au moyen de vapeur d'eau seule ;

4° Le traitement préalable des catalyseurs se fait par échelons, le traitement se faisant dans les différents échelons avec des gaz différents et, dans le dernier échelon, le catalyseur étant traité, de préférence, au moyen de vapeur d'eau ou de gaz contenant de la vapeur d'eau ;

5° Avant le traitement par l'hydrogène ou par des gaz inertes, les catalyseurs sont extraits à l'aide d'un solvant approprié pour en enlever partiellement les substances organiques.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BAARDON, SIMONNOT et RINUY.