

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 861.745

**Procédé de régénération de catalyseurs.**

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

Demandé le 18 novembre 1939, à 12 heures, par poste.

Délivré le 4 novembre 1940. — Publié le 15 février 1941.

La présente invention concerne la régénération de catalyseurs ayant servi à la conversion de mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène pour la synthèse d'hydrocarbures à plus d'un atome de carbone par molécule.

Jusqu'à présent la régénération s'effectuait en dissolvant les constituants actifs (par exemple les métaux et leurs oxydes), filtrant la solution afin de séparer les substances insolubles, telles que les supports, et reprécipitant, séchant et réduisant les constituants catalytiques.

On a déjà proposé, dans de tels procédés de régénération de catalyseurs usés, de soumettre la matière catalytique à un traitement préalable dans un courant d'hydrogène ou de gaz contenant de l'hydrogène, à des températures de 300° C. ou au-dessus, ces températures étant de préférence comprises entre 350 et 400° C. Conformément à ces propositions antérieures, le traitement à l'hydrogène est terminé dès l'élimination des produits à poids moléculaire élevé, tels que la cire de paraffine, qui se forment sur le catalyseur au cours de la synthèse. Le traitement dans un courant d'hydrogène peut être précédé d'une extraction à l'aide d'un solvant ou d'un agent d'épuration approprié ce qui a pour effet de rendre plus économique le traitement à l'hydrogène.

On a trouvé maintenant qu'en poursuivant le traitement avec de l'hydrogène ou des gaz qui en contiennent, au delà de la durée nécessaire pour l'élimination des substances à poids moléculaire élevé, et en opérant à des températures plus élevées, on peut rétablir l'entière activité initiale du catalyseur. En procédant de cette façon, on s'assure le très important avantage technique de pouvoir se dispenser des mesures que nécessite la régénération du catalyseur usé par voie humide.

Le procédé est particulièrement important pour des catalyseurs contenant du cobalt, mais aussi pour ceux contenant du fer ou du nickel ou encore des mélanges de ces métaux. Les catalyseurs peuvent contenir des substances activantes comme les oxydes de thorium, de manganèse, d'uranium, de cérium et de magnésium. Elles sont utilement déposées sur des supports tels que de la terre de diatomées, de la pierre ponce, de la diatomite et de la magnésie.

Dans le procédé conforme à la présente invention, le catalyseur usé peut être aussi débarrassé d'abord, de la manière usuelle, de cire de paraffine, par exemple en le traitant à l'hydrogène, à 350° C., pendant deux heures, et ce traitement peut être précédé, si on le désire, d'un traitement à l'aide de solvants. Afin de rétablir l'entière activité

Prix du fascicule : 10 francs.

du catalyseur, le traitement à l'hydrogène est prolongé, de préférence à des températures entre 400 et 450° C. ou au-dessus, pendant une durée suffisante pour que le catalyseur retrouve l'activité d'un catalyseur fraîchement préparé. Le temps requis est déterminé par des essais et il est généralement compris entre 2 et 4 heures, de sorte que le traitement complet à l'hydrogène dure de 4 à 6 heures.

Dans le traitement à l'hydrogène, il est utile de laisser la température monter progressivement, afin d'éviter la formation de produits de décomposition ce qui peut conduire au dépôt, sur le catalyseur, de carbone et d'autres substances à poids moléculaire élevé, difficilement éliminables.

Il s'est aussi avéré avantageux, après l'élimination de la cire de paraffine, de faire passer le gaz à très grande vitesse sur le catalyseur à régénérer. Une vitesse de plus de 500 m³, par exemple de 1.000 m³ d'hydrogène par heure et par mètre carré de section de passage est particulièrement avantageuse.

En raison des grandes quantités d'hydrogène requises, il est nécessaire, en pratique, de conduire l'hydrogène en circuit fermé. Avant de le faire repasser sur la masse de catalyseur à régénérer, il est préférable, dans la mesure du possible, de débarrasser l'hydrogène, de gaz contenant de l'oxygène, comme par exemple de l'acide carbonique, du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

La vapeur d'eau peut être éliminée à l'aide d'agents d'absorption tels que le gel de silice, ou par refroidissement à basse température, ou par toute autre mesure appropriée. Pour éliminer l'acide carbonique, on peut utiliser toutes les substances absorbantes usuelles, comme des lessives alcalines ou autres. Le monoxyde de carbone peut être converti catalytiquement en méthane qui, à son tour, s'élimine facilement.

Il est avantageux d'éliminer la vapeur d'eau et les oxydes de carbone jusqu'à ce que le gaz ramené dans le circuit contienne moins de 2,5 grammes d'oxyde de carbone et moins de 1 gramme de vapeur d'eau par mètre cube.

L'activité du catalyseur régénéré de la

manière décrite est à tous égards égale à celle des catalyseurs fraîchement préparés par précipitation. Un tel résultat ne peut être obtenu, même approximativement, par le traitement antérieurement connu du catalyseur à l'aide d'hydrogène.

Il est également avantageux de soumettre le catalyseur, préalablement à l'activation à l'aide d'hydrogène, à un traitement oxydant. Ceci peut se faire au moyen d'oxygène ou de gaz contenant ou dégagant de l'oxygène, tels que par exemple de la vapeur d'eau ou de l'acide carbonique, ou encore au moyen de mélanges de ces gaz à températures élevées. On arrive ainsi à une oxydation superficielle du métal catalyseur. De cette manière on atteint aussi les endroits du catalyseur usé qui ne sont que difficilement accessibles à l'action de l'hydrogène seul. La réduction subséquente à l'hydrogène s'effectue alors plus simplement et plus facilement, avec un résultat plus certain.

L'exemple suivant montre comment le procédé peut être mis en œuvre, sans que ce procédé soit limité à l'exemple décrit.

Exemple. — Un catalyseur obtenu de la manière usuelle par précipitation et contenant 100 parties de cobalt, 5 parties d'oxyde de thorium (ThO₂) et 8 parties d'oxyde de magnésium (MgO) pour 200 parties de kieselguhr, ayant servi pendant 3.500 heures, à des températures de 185 à 192° C., pour la synthèse du benzène, est traité par un mélange d'azote et d'hydrogène contenant 75 parties en volume d'hydrogène et 25 parties en volume d'azote, et le traitement est poursuivi pendant 150 minutes à 200° C. Ensuite la température est portée à 350° C. pour une durée de 30 minutes. Le traitement subséquent à l'hydrogène est effectué de telle façon que le catalyseur est d'abord chauffé à 350° C. pendant 30 minutes, puis à 400° C. pendant 30 minutes encore, et finalement à 450° C. pendant 120 minutes. Ensuite le catalyseur est remis en service à la température de 185° C., et il fait preuve de la même activité que celle qu'il possédait initialement.

RÉSUMÉ :

1° Procédé de régénération, à l'aide d'hydrogène ou de gaz qui en contiennent,

de catalyseurs ayant servi à la conversion catalytique de mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène pour la production d'hydrocarbures à plus d'un atome de carbone par molécule, caractérisé en ce que le traitement à l'hydrogène est prolongé au delà de la durée nécessaire pour éliminer les substances à poids moléculaire élevé et à des températures plus élevées;

2° La régénération du catalyseur est effectuée après l'élimination, à des températures comprises entre 350 et 450° C., des substances à poids moléculaire élevé;

3° Les vitesses imposées aux gaz sont au moins de 500 m³, et préférablement de 1.000 m³ par heure et par mètre carré de section de passage;

4° L'hydrogène est conduit en circuit fermé;

5° Avant d'être réutilisé, l'hydrogène est débarrassé de la vapeur d'eau et des oxydes de carbone, ces substances étant de préférence éliminées dans une mesure telle que l'hydrogène ramené dans le circuit contienne moins de 2,5 grammes d'oxydes de carbone et moins de 1 gramme de vapeur d'eau par mètre cube;

6° Préalablement à l'activation, le catalyseur à régénérer est soumis à un traitement oxydant.

Société dite :

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

Par procuration :

BLÉTRY.