

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 842.278

2969

Procédé de traitement de catalyseurs au cobalt usés.

Société dite : **RODRCHIEMIE AKTIENGESELLSCHAFT** résidant en Allemagne.

Demandé le 18 août 1938, à 15<sup>h</sup> 11<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 27 février 1939. — Publié le 8 juin 1939.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 25 septembre 1937. — Déclaration du déposant.)

Quoique les catalyseurs utilisés dans la  
synthèse de l'essence à partir de mélanges  
d'oxyde de carbone et d'hydrogène (obtenus  
par précipitation de métaux agissant cataly-  
5 tiquement en présence de kieselgur) présen-  
tent en eux-mêmes une très longue durée,  
ils absorbent finalement, au cours de la syn-  
thèse, de grandes quantités de substances  
organiques difficilement volatiles qui dimi-  
10 nuent progressivement l'efficacité du cataly-  
seur, de sorte que, de temps en temps, il est  
nécessaire de renouveler les catalyseurs par  
dissolution dans les acides et précipitation  
des constituants agissant catalytiquement.  
15 De façon correspondante à la sensibilité natu-  
relle du produit chimique, on utilise pour  
dissoudre des catalyseurs au cobalt, de  
l'acide azotique concentré de manière à obte-  
nir, dans cette opération de mise en solution,  
20 des solutions de cobalt aussi concentrées que  
possible. Cette façon de procéder présente  
cependant l'inconvénient que la solution  
concentrée de cobalt contient le kieselgur en  
suspension si fine qu'il n'est possible de  
25 séparer le kieselgur qu'en utilisant des  
moyens tout particuliers et coûteux.

On a constaté, de façon surprenante,  
qu'en travaillant avec de l'acide azotique  
dilué, le kieselgur contenu dans le catalyseur  
30 se dépose en peu de temps et qu'on peut le  
séparer facilement de la solution de cobalt.

On a constaté qu'il était particulièrement  
avantageux d'utiliser un acide ayant une  
teneur d'environ 3 à 5 % d'acide azotique  
libre. En aucun cas, il n'est bon d'utiliser un 35  
acide contenant plus de 20 % d'acide azo-  
tique. Il est particulièrement avantageux  
d'utiliser pour la mise en solution un acide  
qui renferme déjà, à l'état dissous, des quan-  
tités importantes de nitrate de cobalt. On 40  
peut obtenir une lessive de mise en solution  
de ce genre, par exemple, en ajoutant les  
quantités nécessaires d'acide azotique à une  
solution concentrée de nitrate de cobalt.  
On ajoute alors l'acide azotique nécessaire 45  
pour la dissolution de la quantité totale de  
cobalt à la lessive de mise en solution, pen-  
dant l'opération de mise en solution, conti-  
nuellement ou par étapes, sous forme d'acide  
azotique concentré, en quantités telles que la 50  
teneur de la solution en acide azotique libre  
reste comprise, par exemple, entre les limites  
de 3 à 5 %. La solution des catalyseurs se  
fait, de préférence, à des températures com-  
prises entre 70 à 90°, mais, au moins, à une 55  
température qui est supérieure au point de  
fusion de la paraffine contenue dans la masse  
des catalyseurs. En agitant légèrement, on  
favorise la mise en solution, toutefois il faut  
éviter une trop forte agitation. On peut 60  
séparer facilement le kieselgur de la solution  
par décantation ou par simple filtrage. La

paraffine se sépare de la solution par refroidissement, sous forme d'un gâteau de paraffine solide.

On va expliquer plus en détail l'invention 5 à l'aide de l'exemple suivant :

On ajoute un catalyseur au cobalt usé (renfermant 55 % de paraffine, 15 % de cobalt, 2 % d'oxyde de thorium, 27 % de kieselgur et 1 % d'humidité) en quantité de 10 6 kilogr. 9, correspondant à 1 kilogr. de cobalt, dans un récipient de mise en solution, à 100 l. d'une solution de nitrate de cobalt renfermant par litre 68 gr. de cobalt et 50 gr. d'acide azotique libre. En vingt minutes, on ajoute à la masse, en agitant doucement 4 l. d'acide azotique à 50 %, en petites fractions telles que la teneur de la solution en acide azotique libre ne dépasse pas 50 gr./l. On maintient la température à 20 88°. Au bout de 2 heures, la solution du cobalt est terminée et on laisse reposer le mélange de réaction pendant 1/2 heure. Le kieselgur se sépare alors sous forme sableuse et on le retire du récipient de solution avec 25 une partie de la solution de cobalt, qui y adhère, on sépare alors le kieselgur de ladite solution par filtration après refroidissement et on le lave avec de l'eau distillée. Le kieselgur lavé ne renferme alors plus que 30 de faibles traces de cobalt et de thorium. Après refroidissement de la solution de cobalt restant dans le récipient, la paraffine qui flotte alors sous forme de couche huileuse sur la solution de cobalt se sépare sous forme 35 de couche solide. On retire de temps en

temps cette paraffine et on la purifie par fusion et lavage. Les eaux de lavage obtenues de cette façon sont ramenées dans le récipient de mise en solution. Une partie de la solution de cobalt retirée du récipient de 40 mise en solution sert à préparer le catalyseur désiré, tandis que l'autre partie sert continuellement à dissoudre de nouvelles charges de catalyseur.

## RÉSUMÉ.

45

Procédé de traitement de catalyseurs au cobalt utilisés dans la synthèse de l'essence à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, catalyseur obtenu par précipitation de métaux agissant de façon catalytique en présence 50 de kieselgur, par dissolution dans l'acide azotique et reprécipitation des constituants agissant catalytiquement, caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° Les catalyseurs usés sont traités par de 55 l'acide azotique qui ne contient pas plus de 20 %, de préférence pas plus de 3 à 5 % d'acide azotique libre;

2° La lessive de mise en solution renferme, en outre de l'acide azotique, les 60 constituants agissant catalytiquement;

3° La mise en solution des catalyseurs usés se fait à des températures qui ne dépassent pas sensiblement le point de fusion de la paraffine contenue dans les masses cataly- 65 tiques.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONOT et RINUT.