

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



1705
BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 856.933

Procédé pour régénérer les catalyseurs à base de thorium.

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

Demandé le 27 juin 1939, à 14^h 33^m, à Paris.

Délivré le 1^{er} avril 1940. — Publié le 16 août 1940.

(3 demandes de brevets déposées en Allemagne les 1^{er} juillet, 8 et 24 octobre 1938.
— Déclaration du déposant.)

Dans le système d'hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone à partir de gaz contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, on a jusqu'à ce jour récupéré le thorium à partir de catalyseurs usés en contenant par exemple en outre de cobalt ou de nickel (ou des deux) en traitant lesdits catalyseurs au moyen d'acide nitrique dilué et précipitant ensuite le thorium à partir de la solution obtenue au moyen de carbonate de sodium.

On a observé toutefois que lorsque le thorium ainsi récupéré était réutilisé pour la préparation de catalyseurs ces derniers ne possédaient pas toujours une activité satisfaisante dans ladite synthèse. Il en était particulièrement ainsi lorsque les substances catalytiques étaient régénérées à partir de catalyseurs contenant des supports, comme par exemple la terre d'infusoires.

Or on a trouvé qu'avec du thorium récupéré à partir de catalyseurs usés on peut préparer des catalyseurs à base de thorium présentant une activité uniformément satisfaisante dans ladite synthèse d'hydrocarbures à partir de gaz contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène à condition d'effectuer cette récupération en traitant les catalyseurs usés au moyen d'un

acide minéral à l'effet de dissoudre le thorium et s'il y a lieu les autres constituants du catalyseur, précipitant à partir de la solution dans l'acide ainsi obtenu une boue contenant de fortes proportions de thorium, dissolvant cette boue dans l'acide sulfurique, précipitant le thorium à partir de la solution dans l'acide sulfurique ainsi obtenue sous forme d'un sulfate double de thorium et de potassium, isolant ce sulfate double de la solution, préparant un carbonate de thorium insoluble à partir du sulfate et recueillant ledit carbonate.

Ce carbonate de thorium insoluble s'obtient habituellement sous forme d'hydrocarbonate de thorium.

L'activité défectueuse des catalyseurs préparés à partir du thorium de la façon antérieurement pratiquée était apparemment due au fait que ce thorium contenait du fer en proportions gênantes. Lorsqu'on opère suivant la présente invention on recueille un thorium sensiblement exempt de fer ou n'en contenant que peu.

On va maintenant décrire l'invention d'une manière plus détaillée.

Le traitement du catalyseur usé au moyen d'un acide minéral à l'effet de dissoudre le thorium et d'autres constituants

Prix du fascicule : 10 francs.

du catalyseur s'effectuera avantageusement suivant le brevet principal du 4 août 1938, n° 842.278.

La boue contenant de fortes proportions de thorium se précipite en général à partir de la solution ainsi obtenue par l'adjonction d'une solution d'un carbonate soluble, en particulier de carbonates métalliques alcalins tels que le carbonate de sodium. Si la solution renferme d'autres constituants du catalyseur, tels que du cobalt ou du nickel, il est désirable de n'ajouter qu'assez peu de la solution de carbonate métallique alcalin, et assez lentement, pour que le précipité contienne de fortes proportions de thorium mais que la majeure partie des autres constituants du catalyseur demeure en solution.

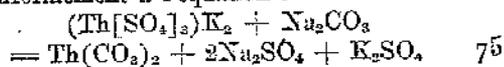
De cette manière on peut précipiter une boue contenant principalement du thorium, par exemple dans la proportion atomique d'environ 1 à 3. La précipitation peut s'effectuer à des températures convenablement élevées, par exemple d'environ 60° à 70° C.

La solution dont on a isolé la boue et qui d'ordinaire contient la majeure partie des substances catalytiques, telles que le cobalt, est ensuite et s'il y a lieu traitée en vue de la récupération de ces substances.

Après avoir dissous cette boue dans l'acide sulfurique on peut ajouter à cette solution du sulfate de potassium ou, si l'on veut, un mélange de sulfate de potassium et de sulfate de sodium où le premier prédomine, l'opération s'effectuant préférablement avec agitation, si bien que le thorium se trouve précipité sous forme de sulfate double de thorium et de potassium tandis que le fer demeure en solution. Pour précipiter le sulfate double de thorium et de potassium on peut employer, au lieu de sulfate de potassium, des mélanges en fournissant, comme par exemple un mélange de chlorure de potassium et de sulfate de sodium, ou de chlorure de potassium et d'acide sulfurique. On isole le précipité de la solution, par exemple par filtrage, et de préférence on le lave soigneusement, avantageusement au moyen d'une solution aqueuse saturée de sulfate de potassium, afin d'éliminer les particules adhérentes de la solution qui renferme du fer.

La transformation du sulfate double de

thorium et de potassium en carbonate de thorium insoluble peut s'effectuer de diverses manières. Par exemple, on peut obtenir ledit carbonate en faisant bouillir le sulfate double avec un solution aqueuse concentrée du carbonate d'un métal alcalin ou de l'ammonium. On obtient des résultats particulièrement bons sous le rapport de l'élimination du fer et, en dernière analyse, de l'activité du catalyseur régénéré lorsque le mélange de réaction contient, pendant la transformation considérée, plus de sulfate de potassium que de sulfate de sodium, ou tout au moins des quantités égales en poids de l'un et l'autre. Par exemple, lorsqu'on emploie une solution de carbonate de sodium pour la transformation, on peut ajouter du sulfate de potassium tel quel ou sous forme d'une solution, et cela avant ou pendant ladite transformation, qui se déroule conformément à l'équation :



de sorte que sans adjonction de sulfate de potassium il y aurait en davantage de sulfate de sodium. De même, on peut avantageusement employer une solution contenant à la fois du carbonate de sodium et du carbonate de potassium au lieu de carbonate de sodium seulement, afin d'augmenter la proportion du sulfate de potassium au sulfate de sodium dans le mélange de réaction.

Afin d'obtenir des résultats encore plus favorables quant à l'élimination du fer et à l'activité du catalyseur on peut effectuer la transformation du sulfate double de thorium et de potassium en carbonate de thorium en le traitant au moyen d'un excès de solution de carbonate métallique alcalin ou de carbonate d'ammoniaque tel que le carbonate de thorium tout d'abord précipité se redissout, puis en chauffant la solution obtenue par exemple à une température d'environ 90° C., de manière à précipiter l'hydroxyde de fer présent sous forme colloïdale dans la solution. Après que le précipité a été éliminé, par exemple par filtrage, on précipite l'hydrocarbonate de thorium à partir de la solution par adjonction d'un acide, par exemple d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

L'hydroxyde de fer précipité ainsi qu'il

a été dit contient habituellement une petite quantité de thorium et l'on peut en conséquence traiter complémentirement ce précipité, en vue de recueillir de thorium, en même temps que de la boue neuve destinée à être dissoute dans l'acide sulfurique suivant la présente invention.

Les sulfates métalliques alcalins présents dans la solution obtenue par les transformations susindiquées du sulfate double de thorium et de potassium peuvent en être retirés par exemple par réfrigération à de basses températures, par exemple de -5° à -10° C., et l'on peut les réutiliser dans le procédé.

Par le procédé suivant la présente invention le thorium qu'on récupère à partir des catalyseurs usés est sous une forme suffisamment épurée pour qu'on puisse l'utiliser ensuite dans la fabrication de catalyseurs présentant une activité satisfaisante.

Par exemple, le carbonate de thorium qu'on obtient en transformant le sulfate double de thorium et de potassium suivant la présente invention, en le faisant bouillir avec une solution aqueuse concentrée de carbonate de sodium ainsi qu'il a été exposé ci-dessus, ne contient qu'environ 0,8 à 1,0 partie en poids d'oxyde de fer (calculée sous forme de Fe_2O_3) pour 100 parties en poids du composé thorique (calculé sous forme de ThO_2). Si pendant cette transformation on ajoute du sulfate de potassium dans les proportions ci-dessus définies on peut obtenir un carbonate de thorium plus pur, par exemple contenant moins de 0,3 partie d'oxyde de fer pour 100 parties du composé thorique (calculé ainsi qu'il a été dit précédemment).

Lorsqu'on prépare le carbonate de thorium par précipitation à partir d'une solution épurée de sulfate double de thorium et de potassium dans une solution de carbonate ainsi qu'il a été exposé ci-dessus le thorium obtenu est pratiquement exempt de fer; il contient par exemple pour 100 parties moins de 0,1 partie d'oxyde de fer (calculé comme il a été dit).

On dissout dans l'acide nitrique le thorium récupéré et c'est cette solution de nitrate de thorium qu'on emploie pour préparer des catalyseurs destinés à la synthèse

d'hydrocarbures par l'interaction de l'hydrogène avec le monoxyde de carbone.

Les exemples ci-après, auxquels la présente invention n'est cependant nullement limitée, mettront mieux en lumière sa nature et la façon dont elle peut être mise en œuvre.

Exemple 1. — Dans 720 litres d'acide sulfurique 4-normal introduire à froid et dissoudre tout en agitant 360 kg. d'une boue humide contenant 50 kg. de thorium calculés sous forme d'oxyde de thorium, précipité par adjonction des premières portions d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à partir d'une solution dans l'acide nitrique obtenue dans le traitement d'un catalyseur usé contenant du thorium ayant servi dans la synthèse d'hydrocarbures à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Dans cette solution sulfurique introduire ensuite 150 kg. de sulfate de potassium et 100 kg. de sulfate de sodium et l'agiter pendant environ 1 heure 1/2. Le sulfate double de thorium et de potassium se trouve ainsi précipité; l'isoler de la solution contenant du fer. Le laver au moyen d'une solution aqueuse de sulfate de potassium qu'on aura saturée à la température normale, et cela jusqu'à ce que le liquide de lavage ne renferme plus que des traces de fer. Au sel double pratiquement exempt de fer ajouter ensuite un peu d'eau et le chauffer à une température d'environ 90° C., puis ajouter tout en agitant assez d'une solution aqueuse de carbonate de sodium contenant par litre environ 200 gr. de ce dernier jusqu'à ce que la valeur de pH demeure constante à 7,5 à 8,0. Il faut pour cela environ 60 kg. de carbonate de sodium. Recueillir par filtrage l'hydrocarbonate de thorium ainsi obtenu, le laver à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il soit exempt de sulfate et le dissoudre dans de l'acide nitrique à 60 % puis filtrer la solution obtenue. Cette solution peut servir à préparer, en vue de la synthèse d'hydrocarbures, un catalyseur dont l'activité est égale à celle du catalyseur dont il a été régénéré.

Exemple 2. — Dans une solution mixte composée de 160 litres d'acide sulfurique concentré, de 170 litres d'une solution de sulfate de potassium ayant une réaction légè-

rement acide qu'on aura utilisé pour laver
 du sulfate double de thorium et de potas-
 sium, et de 410 litres d'une solution qui
 aura servi pour la transformation du sulfate
 5 double de thorium et de potassium intro-
 duire 360 kg. de la même boue que celle
 qu'on emploie suivant l'exemple 1. Ajouter
 ensuite 20 kg. de sulfate de potassium et,
 après avoir agité le tout pendant 1 heure
 10 1/2, recueillir le sulfate double de thorium
 et de potassium qui s'est déposé et pour-
 suivre son traitement comme il a été dit à
 l'exemple 1 pour préparer un catalyseur
 destiné à la synthèse.

15

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour régénérer des catalyseurs
 renfermant du thorium utilisés pour la syn-
 thèse d'hydrocarbures dont la molécule ren-
 ferme plus d'un atome de carbone à partir
 20 de gaz contenant du monoxyde de carbone
 et de l'hydrogène, consistant à traiter les
 catalyseurs usés au moyen d'un acide miné-
 ral, à dissoudre le thorium et s'il y a lieu
 les autres constituants du catalyseur, à pré-
 25 cipiter à partir de la solution dans l'acide
 ainsi obtenue une boue contenant de fortes
 quantités de thorium, à dissoudre ladite
 boue dans de l'acide sulfurique, à précipiter
 le thorium à partir de la solution dans
 30 l'acide sulfurique sous forme de sulfate dou-
 ble de thorium et de potassium, à isoler de
 la solution ledit sulfate double, à préparer
 à partir de ce sulfate un carbonate de tho-
 rium insoluble et à recueillir ledit carbo-
 35 nate;

2° On précipite ledit sulfate double de
 thorium et de potassium au moyen de sul-
 fate de potassium ou d'un mélange en four-
 nissant, ou des deux;

40 3° On précipite ledit sulfate double de
 thorium et de potassium au moyen d'un
 mélange de sulfate de potassium et de sul-
 fate de sodium où le premier existe en quan-
 tités prédominantes;

45 4° On transforme ledit sulfate double de
 thorium et de potassium en le faisant bouil-
 lir avec une solution aqueuse concentrée du

carbonate d'un métal alcalin ou de l'ammo-
 nium;

5° On transforme ledit sulfate double en 50
 le faisant bouillir avec une solution aqueuse
 concentrée de carbonates de métaux alcalins
 dosés de manière que le mélange de réaction
 contienne en poids au moins autant de sul-
 fate de potassium que de sulfate de sodium 55
 sinon plus;

6° On ajoute du sulfate de potassium au-
 dit mélange avant ou pendant ladite ébul-
 lition ou dans les deux cas;

7° On transforme ledit sulfate double en 60
 le faisant bouillir avec une solution aqueuse
 concentrée contenant du carbonate de po-
 tassium et du carbonate de sodium;

8° On transforme ledit sulfate double en
 le traitant au moyen d'un excès de solution 65
 aqueuse de carbonate alcalin ou ammoniacal
 tel que le carbonate de thorium primitive-
 ment précipité se redissolve, on chauffe la
 solution obtenue de manière à précipiter
 l'hydroxyde de fer présent à l'état colloïdal 70
 dans la solution, on élimine cet hydroxyde
 par filtrage et ensuite on précipite de l'hy-
 drocarbonate de thorium à partir du filtrat
 en ajoutant un acide à ce dernier;

9° On emploie une boue préparée à par- 75
 tir du catalyseur usé en traitant ce dernier
 au moyen d'acide nitrique et précipitée à
 partir de la solution dans l'acide par ad-
 jonction de carbonate de sodium en quan-
 tités assez faibles et assez lentement pour 80
 que le précipité contienne de fortes propor-
 tions de thorium mais peu ou pas des autres
 constituants du catalyseur;

10° On emploie une boue où le thorium
 et le fer sont dans une proportion atomique 85
 d'environ 1 à 3;

11° A titre de produits industriels nou-
 veaux, les catalyseurs à base de thorium ré-
 générés par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

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

Par procuration :

Bukray.