

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 912.575

Procédé de synthèse des hydrocarbures.

Société dite : STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 17 juillet 1945, à 15^h 8^m, à Paris.

Délivré le 29 avril 1946. — Publié le 13 août 1946.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 25 juillet 1944 au nom de Julius P. BIRSOLOX.
— Déclaration du déposant.)

Le procédé suivant l'invention concerne la préparation des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur. Ce procédé est connu
5 sous le nom de synthèse Fischer-Tropsch.

La synthèse Fischer-Tropsch ordinaire s'effectue au moyen d'un catalyseur, tel qu'un métal d'hydrogénation du huitième groupe de la classification périodique en combinaison avec
10 un accélérateur, généralement un oxyde d'un métal difficile à réduire, en proportions accélératrices et ce mélange du métal et de l'oxyde métallique est supporté par un support approprié, tel que le kieselguhr. L'opération a été
15 effectuée en utilisant divers supports, tels que par exemple le charbon de bois, la terre à foulon, la laine de verre, le kaolin, la pierre ponce, le gel de silice, le kieselguhr et un support connu sous le nom de la marque déposée « Filter-Cel ». Ces supports conviennent à l'exécution
20 de la synthèse Fischer-Tropsch, lorsque la masse catalytique est du type en couche et qu'on fait passer le mélange des gaz de synthèse d'oxyde de carbone et d'hydrogène à tra-
25 vers la couche dans des conditions de réaction appropriées. Mais ces supports de catalyseurs, à part le gel de silice, ne conviennent pas lorsqu'il s'agit d'appliquer la synthèse Fischer à une technique comportant l'emploi d'un cata-
30 lyseur en poudre ou fluide, dans laquelle la

masse catalytique est en suspension dans un courant de gaz et y est maintenue dans les conditions de la réaction, pendant que s'effectue la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène. Même avec le gel de silice, l'im-
35 prégation du gel sec préparé avec le métal et l'oxyde métallique qu'on désire ne donne pas un catalyseur satisfaisant, lorsqu'on opère avec un catalyseur fluide.

La préparation des catalyseurs Fischer-
40 Tropsch consistait antérieurement dans la préparation de solutions aqueuses de sels métalliques solubles dans l'eau, les métaux appartenant au huitième groupe de la classification périodique, par exemple le fer, le cobalt ou le
45 nickel et de sels accélérateurs, par exemple des métaux tels que le magnésium, le thorium, le cérium, etc. qui forment des oxydes métalliques difficiles à réduire, dans chaque cas les sels étant susceptibles de se décomposer par
50 la chaleur à l'état des oxydes correspondants. Par exemple on mélange le nitrate de cobalt en solution aqueuse avec du nitrate de thorium en solution aqueuse et on ajoute à cette solution aqueuse de sels mélangés une quantité suffi-
55 sante de carbonate d'ammonium, de sodium ou de potassium pour l'alcaliniser et précipiter les métaux à l'état de carbonates. On ajoute à la bouillie du précipité dans l'eau un support approprié, tels qu'un de ceux qui ont été énumé-
60

rés ci-dessus. Puis on filtre la masse et on la sèche à une température d'environ 100° jusqu'à ce que sa teneur en humidité soit comprise entre 6 et 10 %. Puis les carbonates déposés sur ces supports subissent, à une température comprise entre 370 et 480°, l'action d'un courant d'hydrogène pour réduire les carbonates de fer, cobalt ou nickel à l'état de métal correspondant, les carbonates de l'accélérateur en les oxydes correspondants, et le catalyseur est alors prêt à être utilisé comme catalyseur de la synthèse Fischer. Cependant on a constaté que le catalyseur ainsi préparé ne convient pas à la technique dite fluide-solide, suivant laquelle la masse de catalyseur est en suspension dans un courant des gaz réagissant dans les conditions de la réaction convenant à la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène pour former des hydrocarbures normalement liquides. Ce catalyseur ne convient pas, parce que le support est généralement beaucoup trop friable et en outre parce que la couche de fer, cobalt ou nickel et l'accélérateur, tel que l'oxyde de thorium ou la magnésie, ont tendance à s'écailler à cause de l'érosion et de l'attrition, de sorte qu'une grande partie de l'action catalytique du support est perdue du fait de l'élimination des fines, dont le diamètre est généralement compris entre 0 et 20 microns. La densité des particules de cette dimension n'est pas suffisante pour leur faire acquérir des caractéristiques de fluidification appropriées et, par suite, elles doivent être éliminées pour maintenir le reste de la masse de catalyseur dans un état de fluidification approprié.

Les principaux objets de l'invention sont les suivants :

La préparation de catalyseurs convenant à la synthèse Fischer et dont les caractéristiques d'attrition sont améliorées, quoiqu'elles conservent une activité et une flexibilité satisfaisantes au point de vue de la densité;

La préparation de catalyseurs de synthèse Fischer, auxquels les éléments catalytiques restent fortement adhérents et le choix des supports et la préparation des catalyseurs d'une manière avantageuse de façon à réaliser une réduction catalytique efficace de l'oxyde de carbone par l'hydrogène;

La préparation d'une masse catalytique convenant à la technique de fluidification avec catalyseur en poudre et réaction en phase vapeur

de façon à maintenir l'activité catalytique pendant toute la durée utile du support, dont la forme reste sensiblement sans changement tant que le catalyseur reste actif;

L'emploi d'un gel de silice, comme support des catalyseurs de la synthèse Fischer, avec une marge de densité assez étendue, sans préjudice aux caractéristiques d'attrition satisfaisantes;

La préparation d'un catalyseur de synthèse Fischer à base de gel de silice, tel que, lorsqu'on l'emploie dans la technique du type à catalyseur fluidifié, les éléments essentiels du catalyseur, c'est-à-dire le fer, le cobalt ou le nickel, en combinaison avec les oxydes de thorium, de magnésium, etc., ne se séparent pas du support et que le support ne se fragmente pas ni ne se désintègre sous l'action de l'érosion ou de l'attrition au cours de la réaction;

La réduction au minimum de la formation des fines, dont le diamètre est à un ordre de grandeur de 0 à 20 microns, lorsqu'on emploie les nouveaux catalyseurs à titre de catalyseurs de synthèse Fischer pour réduire l'oxyde de carbone par l'hydrogène, tout en appliquant la technique de fluidification.

Les conditions de la réaction de l'exécution de la synthèse sont très variables, suivant que le catalyseur dans la zone de réaction à la forme d'une couche à travers laquelle passent les gaz ou la forme d'une suspension fluidifiée, de particules de catalyseur solide, maintenues à l'état dit « indéposable », qui constituent la zone de réaction dont l'effluent, qui se compose du produit de la réaction et des réactifs gazeux n'ayant pas réagi, est sensiblement exempt de particules de catalyseur à l'état de fine division. Lorsqu'on opère avec une couche de catalyseur solide, la température est maintenue entre 163 et 205°, sous une pression comprise entre 1 et 25 atmosphères avec un coefficient de débit horaire de 75 à 400 V/V/heure, lorsqu'on adopte la technique de fluidification, on opère à une température comprise entre 163 et 289°, de préférence entre 177 et 246°, pour les catalyseurs au cobalt et au nickel, et à une température de 190 à 371° et de préférence comprise entre 246 et 331° avec le catalyseur au fer. Les coefficients de débit horaire peuvent être compris entre environ 100 et environ 3.000 volumes de gaz introduits dans les conditions normales de tempé-

rature et de pression, par volume de catalyseur aéré en suspension, de préférence entre 300 environ et 1.000 environ V/V/h. La pression peut être comprise entre environ 1 et environ 5 35 atmosphères dans les deux cas. Le rapport molaire entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone varie entre 0,5 : 1 et 5 : 1, de préférence entre 1 : 1 et 3,5 : 1. Dans les opérations industrielles ordinaires, le rapport molaire entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone est généralement maintenu à une valeur de 2 : 1 ou environ. Il ne paraît pas nécessaire de donner d'autres détails au sujet de la réaction, étant donné que ces conditions sont connues et que 15 les catalyseurs décrits ci-après peuvent être utilisés dans les conditions de réaction dans lesquelles on opère habituellement jusqu'à présent.

Les catalyseurs convenant à la technique de fluidification et susceptibles de catalyser la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène se préparent en général de la manière suivante :

On prépare un hydrogel de silice, appelé 25 parfois oxyde hydraté de silicium sous forme gélatineuse ou de gelée par la réaction d'une solution aqueuse de silicate de sodium avec l'acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique. On laisse déposer le mélange ainsi obtenu à l'état gélatineux, puis on le lave pour éliminer 30 les sels solubles dans l'eau et on l'imprègne en y faisant pénétrer une solution mixte de sels solubles dans l'eau des métaux du type d'hydrogénation du huitième groupe de la classification périodique et des sels solubles dans l'eau des oxydes des métaux difficiles à réduire. Par exemple, on mélange en solution aqueuse les nitrates de fer, cobalt ou nickel, les acétates ou chlorures de fer, cobalt ou nickel, 40 etc., et les nitrates, acétates, chlorures, etc., de thorium ou magnésium, uranium, manganèse, aluminium, et on les reprend dans l'oxyde hydraté de silicium sous forme gélatineuse. On soutire l'excès de solution et on sèche le précipité ou hydrogel et on le chauffe à la température la plus basse, qui est nécessaire pour provoquer la décomposition des sels métalliques. On peut alors broyer le produit aux dimensions de particules que l'on désire, c'est-à-dire à un diamètre de l'ordre approximatif de 20 à 50 200 microns et on les réduit, en y faisant passer un courant d'hydrogène, à une température

comprise entre 317° environ et 427° environ avec un coefficient de débit horaire compris entre 4.000 environ et 6.000 environ V/V/h. 55 (généralement la réduction est complètement effectuée au bout d'un temps compris entre environ 1 heure et environ 4 heures). La masse de catalyse ainsi obtenue peut être mise à l'état de boulettes et réduite ensuite si l'opération 60 doit s'effectuer avec une couche de catalyseur fixe. Cependant, en général, on broie le produit en particules de grosseur convenable, pour obtenir la densité qui convient à la technique de fluidification par contact catalytique, 65 puis on le réduit à l'état de poudre ou de fine division.

On peut aussi faire subir une variante au procédé qui précède pour obtenir des masses catalytiques extrêmement efficaces de synthèse 70 Fischer au moment où, dans la préparation décrite ci-dessus, on a imprégné l'oxyde hydraté de silicium sous forme gélatineuse par les sels solubles dans l'eau des métaux du huitième groupe de la classification périodique et des 75 métaux dont les oxydes sont difficiles à réduire, ces deux sels pouvant se décomposer par la chaleur à l'état d'oxydes. On peut traiter de la manière décrite ci-dessus le produit gélatineux imprégné séparé c'est-à-dire par l'addition, en proportions convenables, d'une solution aqueuse de carbonates d'ammonium, sodium ou potassium, pour précipiter sous la forme de leurs carbonates les métaux du huitième groupe de la classification périodique et les métaux 85 dont les oxydes sont difficiles à réduire, de sorte que les carbonates métalliques mélangés se trouvent dans le gel de support. Puis on lave cette masse, on la sèche et on la chauffe à une température d'environ 400° pendant une 90 durée suffisante pour réduire sa teneur en eau à une valeur comprise entre 6 % environ et 10 % environ, puis on opère la réduction et le traitement de la manière décrite ci-dessus. Le catalyseur ainsi obtenu a été trouvé extrêmement efficace pour provoquer la réduction 95 de l'oxyde de carbone par l'hydrogène et obtenir des hydrocarbures normalement liquides.

On peut encore appliquer un autre procédé de préparation du catalyseur à utiliser dans la 100 technique du catalyseur fluide mettant en jeu la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène et qui consiste à préparer d'abord la base de support sous forme de particules plus ou

moins sphériques, d'un diamètre compris entre 5 microns et 12,7 mm, suivant la densité que l'on désire employer dans la réaction de fluidification de la synthèse Fischer. La base de support en gel de silice sphérique ainsi préparée 5 fournit un catalyseur de forte densité et réduit l'érosion de l'appareillage, de même qu'elle fournit un catalyseur plus actif et plus stable, dont les caractéristiques d'attraction sont généralement améliorées. Les particules du support 10 du catalyseur ont une forme en principe sphérique rendant plus efficaces le lavage, l'imprégnation et le traitement dans la préparation de masses de catalyseurs appropriées. Les catalyseurs 15 dont la base de support contient ces particules sphériques se préparent en mélangeant le silicate de sodium en solution aqueuse et l'agent d'acidification minéral inorganique, sous forme de deux solutions séparées, au moyen d'un ajutage de diamètre intérieur réduit, de façon à les 20 mélanger intimement en formant l'hydrosol. On ajoute au sol un faible volume d'un agent émulsifiant ou de mouillage, tel que « l'Aérosol » (sels de sodium d'esters d'acide succinique sulfoné), « Alkaterge-O », lécithine, « Tween », 25 (dérivés d'oxyde polyalkoxyéthylène de monoesters d'acides gras de sorbitol), etc. et on fait passer le mélange ainsi obtenu par un second ajutage, dans lequel le sol est émulsifié dans 30 deux à vingt fois son volume d'une substance, avec laquelle il ne peut pas se mélanger, sinon partiellement, telle que les alcools butyliques, l'éther, l'essence de naphte ou le gazoil léger. Puis on maintient la portion du gel de l'émulsion à l'état de turbulence constante pendant 35 un temps suffisant pour faire déposer le sol dans l'hydrogel ou l'oxyde hydraté de silicium sous forme gélatineuse. L'émulsification peut s'effectuer à une température comprise entre la 40 température ambiante et 138°, sous une pression comprise entre la pression atmosphérique et 3,5 kg/cm² puis l'hydrosol, en employant dans ce cas l'acide sulfurique à 23° Bé comme agent d'acidification et le silicate de sodium à 45 25° Bé, se dépose au bout de 1 à 60 minutes suivant les conditions dans lesquelles on opère. On peut faire varier de diverses manières la concentration des réactifs et les conditions de température et de pression. Outre l'emploi du 50 type d'agitation produite par des ajutages pour maintenir l'émulsion dans les conditions voulues, on peut employer des agitateurs du type

à ailettes. Les particules infimes d'hydrogel, qui sont essentiellement de forme sphérique peuvent être séparées de ces substances avec 55 lesquelles elles ne peuvent pas se mélanger, par l'addition d'eau, après la formation des sphères. Le mélange d'eau et de gel est soutiré par le fond du récipient de séparation et transmis dans un dispositif de lavage, où les sels 60 solubles dans l'eau, qui se sont formés pendant la préparation de l'oxyde hydraté de silicium, sont éliminés. Cette opération peut se faire en équi-courant ou en contre-courant suivant les 65 conditions économiques de l'installation utilisée. On peut employer un filtre du type continu pour éliminer finalement les particules d'hydrogel solides de l'eau, ou avoir recours à une opération de filtrage ordinaire. L'imprégnation 70 des particules sphériques infimes avec les éléments du catalyseur peut s'effectuer de la manière décrite ci-dessus. Les opérations qui en résultent sont identiques à celles qui ont été décrites. Le catalyseur ainsi obtenu donne d'excellents résultats dans l'application de la technique 75 du catalyseur en poudre fluidifiée à la synthèse Fischer, étant donné qu'on peut faire varier les détails de la préparation, tels que la concentration des solutions, la technique du séchage, etc., pour obtenir la densité que l'on 80 désire faire acquérir finalement au catalyseur et, en outre, parce que le catalyseur ainsi obtenu possède d'excellentes caractéristiques d'attraction et est pratiquement dépourvu de matières facilement friables, de sorte que les 85 éléments efficaces du catalyseur restent adhérents sur le support pendant qu'on se sert du catalyseur ainsi préparé dans une opération de synthèse Fischer avec catalyseur fluidifié.

On a imprégné un oxyde hydraté de silicium 90 de faible densité sous forme gélatineuse (appelé parfois, d'une manière moins correcte, « hydrogel de silice ») ayant une densité apparente de 0,53 pour le gel sec (passant au tamis de 4 à 12 mailles) avec des solutions aqueuses de 95 nitrates de cobalt et de thorium en proportions telles que le gel imprégné, après soutirage du liquide surnageant, contienne 25 % de cobalt et 5 % de thorium. On a séché le gel imprégné à 100° environ, puis on l'a chauffé à une 100 température d'environ 216° pendant 24 heures pour décomposer les nitrates à l'état d'oxydes correspondants. Puis on a formé avec le produit imprégné sec des pilules de 3,17 mm. pré-

parées pour la suite du traitement, puis on a chargé les pilules dans un four de réduction et les a amenées en contact avec un courant d'azote et en élevant la température à 343-371°. Une fois cette température atteinte, le courant d'azote a été remplacé par un courant d'hydrogène et on l'a fait passer à travers le catalyseur avec un coefficient de débit horaire d'environ 5.000 V/V/h. pendant environ 4 heures, on maintenant la température à 343-371°. La densité apparente des pilules réduites était d'environ 0,90 gr. par cm³.

Puis on a essayé ce catalyseur pour déterminer ses caractéristiques d'attrition, après l'avoir d'abord broyé à l'état de très fine division, de façon à obtenir des particules de dimensions comprises entre celles qui conviennent aux opérations avec un catalyseur solide fluidifié. Il convient généralement de broyer le produit à l'état de poudre contenant moins de 25 % d'un produit contenant des particules dont le diamètre est compris entre 0 et 20 microns. Puis

45	Dimensions en microns
	Cobalt p. 100.....

A la fin de la période de huit heures, la proportion des particules de 0 à 20 microns avait augmenté de 41,2 % à 54,8 %. Il résulte de toute évidence de ces chiffres que les fines provenant de l'essai d'attrition avaient une teneur très faible en cobalt et que, par suite, le catalyseur donnerait satisfaction dans les opérations avec catalyseur solide fluidifié. On a constaté une répartition analogue en ce qui

	Dimensions en microns.....
	Cobalt p. 100.....

Ces chiffres ont été obtenus en employant un support formé d'argile Attapulgis et il en résulte évidemment que les fines résultant de l'essai d'attrition contenaient une notable quantité de cobalt. Un autre essai a été effectué

	Dimensions en microns.....
	Cobalt p. 100.....

On voit que la proportion de cobalt a fortement augmenté dans les fines, c'est-à-dire dans le produit à partir de 0 à 20 microns de diamètre. La quantité de fines avait également augmenté notablement dans le cas du support en bentonite.

80 *Exemple.* — L'activité du catalyseur au gel de silice décrit ci-dessus a été essayée dans la synthèse Fischer de réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, de façon à obtenir

on a étudié ce produit pour déterminer la tendance du cobalt et de l'oxyde thorium à se séparer de la matière du support et on a reproduit aussi exactement que possible les conditions réelles de fonctionnement. Les analyses ont été effectuées en vue de déterminer, non seulement la séparation des éléments actifs d'avec le support, mais encore de déterminer la proportion de la rupture des grosses particules en particules de plus faibles dimensions, du fait du frottement des particules l'une contre l'autre. On s'est servi à cet effet d'un analyseur Roller et l'opération consiste à refouler de l'air dans l'analyseur Roller pendant une période de huit heures, le contenu de l'analyseur étant le catalyseur finement divisé. L'analyseur est construit de façon à permettre d'en prélever des échantillons des particules de diverses dimensions et de les analyser au point de vue de leur teneur en éléments actifs. Dans le cas de l'analyseur ci-dessus, on a obtenu les résultats suivants :

0-20	20-40	40-80	80 et au-dessus.
23,8	21,9	21,7	21,8

concerne la teneur en oxyde de thorium, à peu près dans les mêmes proportions relatives. A titre de comparaison, les résultats obtenus en employant des supports du type ordinaire à l'argile, au lieu du gel de silice, ont montré que la teneur en fines augmente de 33 à 49 % pendant l'essai d'attrition de huit heures, les proportions de cobalt étant les suivantes :

0-20	20-40	40-80	80 et au-dessus.
29,9	21,2	18,1	12,8

à titre de comparaison en employant un catalyseur, dont la base du support était formée par une argile du type de la bentonite brute et a donné les résultats suivants :

0-20	20-40	40-80	80 et au-dessus.
39,2	15,1	9,9	8,5

des hydrocarbures normalement liquides en partant d'une charge ayant la composition suivante :

CO ²	0,5 %
Produits non saturés....	0,2 %
Oxygène	0,3 %
CO	29,7 %
Hydrogène	60,1 %
CH ⁴	2,2 %
Azote	7,0 %

90

On a fait passer cette charge sur une portion du catalyseur précité, qui avait été mis sous forme de pilules de 3,47 mm. et transféré dans la chambre de réaction sous une couche de protection d'azote, à une température comprise entre 199° environ et 205° environ et avec un coefficient de débit horaire d'environ 100 V/V/heure. La quantité de catalyseur employée était d'environ 100 cm³ de pilules réduites. Les produits de la réaction ont été recueillis dans un condenseur à neige carbonique et l'opération a été poursuivie pendant une période d'environ six jours en maintenant la température entre 199° environ et 205° environ. Le rendement maximum en hydrocarbures liquides obtenus, pendant une période de 24 heures, était d'environ 170 cm³ par m³ de gaz de synthèse, calculé comme contenant un rapport de 2 : 1 entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone, sans diluants, et mesuré dans les conditions normales de température et de pression. Le rendement moyen pendant la période entière continue de six jours était d'environ 162 cm³ par m³.

La forte résistance à l'attrition, combinée avec la forte activité de la masse catalytique, provoquant la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, montre que ce catalyseur convient d'une manière parfaite à la réaction. Des précautions sont avantageuses dans la transformation des nitrates en oxydes correspondants et en réalité sont nécessaires pour obtenir un catalyseur de forte activité. On peut dire d'une manière générale que le catalyseur ne doit pas être chauffé pendant la transformation à une température notablement supérieure à 246°. En général la température qui convient le mieux est comprise entre environ 205° et environ 232°. Le nouveau catalyseur a été trouvé beaucoup plus actif que lorsqu'on se contente d'imprégner le gel de silice sec avec des solutions aqueuses des nitrates, puis de les transformer en oxydes à une température comprise entre environ 427° et environ 537°, puis de les réduire ensuite. L'imprégnation de l'oxyde hydraté de silicium sous forme gélatineuse permet d'obtenir un catalyseur fortement actif de meilleure qualité que celui que l'on prépare directement en partant du gel de silice sec comme support initial. Au cours du broyage du produit à utiliser dans les installations ou opérations avec catalyseur solide fluidifié, il y a avantage à limiter la quantité de fines pro-

duites à moins de 25 % de la masse du catalyseur et de préférence à moins de 15 %.

On peut employer d'autres procédés d'imprégnation et de formation d'une association étroite entre les éléments catalytiques du catalyseur et le support en gel de silice; par exemple au lieu de se servir de l'oxyde de silicium hydraté sous forme gélatineuse, on peut employer un mélange des oxydes hydratés de silicium et d'aluminium à l'état gélatineux, sous l'une des deux formes suivantes: on peut préparer séparément, sous forme gélatineuse, les oxydes hydratés de silicium et d'aluminium et les mélanger ensuite, ou ces oxydes peuvent être des gels de copréciptation, de façon à fournir les gels combinés de silice hydratée et d'alumine hydratée. On prépare une autre combinaison des oxydes hydratés de silice et d'alumine, sous forme gélatineuse, en préparant d'abord l'oxyde de silicium hydraté sous forme gélatineuse, en le lavant et en l'imprégnant ou l'immergeant dans une solution d'un sel d'aluminium approprié, par exemple le nitrate, le sulfate ou le chlorure d'aluminium, puis en précipitant l'aluminium par une solution d'ammoniaque et en lavant le précipité pour éliminer les sels formés. Dans ces combinaisons de gel, de silice et d'alumine, il vaut mieux que la proportion d'alumine soit maintenue faible. Suivant certaines indications, le gel d'alumine seul n'est pas un support donnant satisfaction pour les éléments catalytiques, car, quoique les caractéristiques d'attrition soient satisfaisantes, l'activité catalytique est moins forte.

Les proportions des éléments catalytiques supportés par le support en silice peuvent être différentes de celles qui ont été indiquées spécialement ci-dessus. Par exemple on peut faire varier les proportions du métal du huitième groupe de la classification périodique, tel que le fer, cobalt ou nickel, entre 15 % environ et 40 % environ, tandis que les proportions de l'oxyde du métal difficile à réduire, tel que l'oxyde de thorium, la magnésie, etc., peuvent varier entre 2 % environ et 10 % environ.

RÉSUMÉ.

Procédé de préparation des hydrocarbures normalement liquides, qui consiste à faire réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène en présence d'une masse catalytique formée essentiel-

lement d'un métal d'hydrogénation du huitième groupe de la classification périodique et en proportions accélératrices d'un oxyde d'un métal difficile à réduire, les deux éléments étant combinés avec un support, caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément :

1° Le support est un gel de silice, la masse catalytique est formée en imprégnant une solution aqueuse d'un oxyde de silicium hydraté sous forme gélatineuse avec une portion plus forte d'un sel métallique soluble dans l'eau, dont le métal est du type d'hydrogénation du huitième groupe de la classification périodique, et avec une portion moins forte d'un sel métallique soluble dans l'eau dont le métal forme un oxyde métallique difficile à réduire, ces sels pouvant être décomposés par la chaleur à l'état d'oxydes métalliques, on soufre et on sèche la masse gélatineuse imprégnée obtenue, on la chauffe à une température juste suffisante pour transformer le sel métallique difficile à réduire en oxyde correspondant et on réduit l'oxyde du métal du huitième groupe à l'état de métal libre ;

2° On ajoute à la solution de sel contenant la masse gélatineuse imprégnée un carbonate soluble dans l'eau à réaction alcaline, pour transformer les sels métalliques précités en carbonates, on filtre et on soufre la masse gélatineuse en suspension dans la solution, on la lave et on la sèche, puis on la chauffe à une température juste suffisante pour réduire sa teneur en eau à une valeur comprise entre 6 % environ et 10 % environ ;

3° Le gel de silice a la forme de petites sphères ayant des caractéristiques analogues à celles d'un fluide et le catalyseur contient une proportion comprise entre 15 % environ et 40 % environ du métal du huitième groupe et entre 2 % environ et 10 % environ de l'oxyde métallique difficile à réduire ;

4° Le catalyseur est à l'état de division suffisamment fine pour être employé à l'état fluidifié dans la zone de réaction où s'effectue ainsi

la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène ;

5° La réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène s'effectue à une température comprise entre environ 163° et environ 289° en présence d'une masse catalytique à l'état de fine division, consistant essentiellement en cobalt et en une proportion accélératrice d'oxyde de thorium, les deux constituants étant associés à du gel de silice, la masse catalytique étant formée en imprégnant en solution aqueuse un oxyde de silicium hydraté sous forme gélatineuse avec une portion plus forte de nitrate de cobalt et une portion moins forte accélératrice de nitrate de thorium, en séchant la masse gélatineuse imprégnée ainsi obtenue, en la chauffant à une température inférieure à 246° pour transformer les nitrates métalliques en oxydes métalliques correspondants et en réduisant par l'hydrogène l'oxyde de cobalt à l'état de cobalt à une température comprise entre environ 317° et environ 427° ;

6° On ajoute aux solutions de nitrates métalliques un carbonate soluble dans l'eau à réaction alcaline, pour transformer les nitrates en carbonates, et on chauffe la masse gélatineuse à une température inférieure à 100° pour réduire sa teneur en eau à une valeur comprise entre environ 6 % et environ 10 % ;

7° Le catalyseur est à l'état de division suffisamment fine pour pouvoir être employé à l'état fluidifié à la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, sa densité apparente pendant la réaction étant comprise entre 0,16 environ et 0,56 environ gr/cm³ ;

8° Le support est un gel de silice et d'alumine et la masse catalytique est formée par imprégnation en solution aqueuse des oxydes hydratés mixtes de silicium et d'aluminium sous forme gélatineuse.

Société dite :
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :
SINOKOR et RINOR.