

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 960.312

**Catalyseur de synthèse des hydrocarbures.**

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

Demandé le 15 octobre 1947, à 14<sup>h</sup> 6<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 24 octobre 1949. — Publié le 17 avril 1950.

(3 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique le 20 décembre 1946, au nom de M. James C. SCHILLER. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne une composition pouvant être utilisée à titre de catalyseur, ainsi qu'un procédé de préparation de ladite composition devant servir de catalyseur. Elle concerne encore un procédé perfectionné de synthèse des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

On sait que pour obtenir des hydrocarbures et des dérivés oxygénés des hydrocarbures on fait passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à température élevée et sous forte pression sur un catalyseur. Cette réaction s'effectue de préférence à une température comprise entre 232 et 357° C et sous une pression comprise entre 7,0 et 35,1 kg/cm<sup>2</sup>. Cette opération par laquelle on fait réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène pour obtenir des hydrocarbures comme produit est généralement désignée sous le nom de synthèse de Fischer-Tropsch. Les réactions de ce type ont été effectuées jusqu'à présent couramment en employant à titre de catalyseur les oxydes de fer, cobalt et nickel, qui peuvent être employés tels quels ou déposés sur un support en imprégnant de l'alumine ou du kieselguhr au moyen de un ou de plusieurs des oxydes choisis.

On sait que lorsqu'on fait réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène pour préparer des hydrocarbures, le type, la structure et le poids

moléculaire du produit obtenu varie suivant le type de catalyseur employé. Les hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques sont les produits généralement obtenus par une réaction de ce type avec des sous-produits qui consistent principalement en eau, en composés oxygénés et en oxyde de carbone. On sait par expérience que les composés oxygénés sont principalement de nature alcoolique et que des faibles quantités d'esters, d'acides organiques, de cétones et d'aldéhydes se forment aussi d'habitude.

Il existe des procédés connus d'hydrogénation de l'oxyde de carbone permettant d'obtenir des hydrocarbures en employant des catalyseurs tels que du fer aggloméré activé au moyen d'un composé d'un métal alcalin et réduit dans une atmosphère d'hydrogène, ou par réduction ou oxydation du fer ou de métaux du groupe du fer dans des mélanges d'hydrogène et de vapeur. La structure cristalline des divers oxydes de fer est connue d'après les résultats de leur examen par diffraction aux rayons X. On a aussi employé à titre de catalyseurs des opérations de synthèse de Fischer-Tropsch Fe<sup>3</sup>O<sub>4</sub> réduit, c'est-à-dire l'oxyde ferrique alpha réduit en préparant ces catalyseurs par réduction des cristaux de Fe<sup>3</sup>O<sub>4</sub> activés directement ou par réduction des cristaux de Fe<sup>3</sup>O<sub>4</sub> alpha.

Un des objets de l'invention consiste dans

la préparation d'une masse pouvant servir de catalyseur dans des réactions chimiques.

Un autre objet de l'invention consiste dans un procédé de préparation d'un catalyseur perfectionné à utiliser dans la synthèse de Fischer-Tropsch.

L'invention a encore pour objet un procédé perfectionné de préparation des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés en amenant un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en contact avec un catalyseur.

Le composé de l'invention susceptible de servir de catalyseur peut être défini d'une manière générale comme étant une masse solide se composant avant réduction d'une forte proportion d'oxyde de fer et d'une faible proportion d'un agent d'activation. L'agent d'activation sert à augmenter l'activité du catalyseur, en particulier lorsqu'il sert, après réduction, à la préparation par la synthèse dite de Fischer-Tropsch d'hydrocarbures et de composés oxygénés à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Le catalyseur de l'invention peut se composer de 80 à 99,8 % d'oxyde de fer et de 0,2 à 20 % en poids d'un trioxalate de fer et d'un métal alcalin. L'oxyde de fer du catalyseur peut être l'oxyde de fer alpha et gamma de  $Fe^2O^3$  ou un mélange d'oxydes ferreux et ferrique ou oxyde magnétique  $Fe^3O^4$ .

Le trioxyde double de fer et d'un métal alcalin qui constitue de préférence un élément du catalyseur de l'invention est le trioxalate double de fer et de potassium. Mais on peut remplacer le sel de potassium par le trioxalate double de fer et de sodium ou de fer et de lithium. Les trioxalates doubles de fer et de sodium et de fer et de potassium sont employés de préférence du fait qu'ils sont moins coûteux que le composé de lithium. Mais dans certaines conditions, il peut être avantageux d'employer le trioxalate double de fer et de lithium.

Pour faire réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène suivant l'invention, on amène le produit de la charge en contact avec un catalyseur du type de l'oxyde de fer dans des conditions de température et de pression appropriées, de façon à obtenir des rendements élevés en hydrocarbures ainsi que des composés organiques oxygénés. Le catalyseur de cette réaction suivant l'invention consiste en oxydes de fer qu'on prépare en y ajoutant,

au cours de leur fabrication, une quantité active d'un trioxalate double de fer et d'un métal alcalin, tel que le trioxalate double de fer et de potassium  $K^2Fe(C^2O^4)^2.3H^2O$ . On mélange intimement l'oxyde de fer et le trioxalate de fer et d'un métal alcalin et on fait subir au mélange une opération de calcination à température élevée et en présence d'un gaz contenant de l'oxygène libre pour en provoquer l'oxydation. A la suite de l'opération de calcination, on soumet le mélange catalysant à l'action d'une atmosphère réductrice à température élevée pendant assez longtemps pour provoquer la réduction de la masse oxydée. A la suite du traitement d'oxydation et de réduction, le catalyseur sert à effectuer la synthèse des hydrocarbures et des composés oxygénés organiques en partant d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

En conséquence, l'invention peut être décrite d'une manière générale en tant que consistant à amener un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone en contact avec un catalyseur obtenu en soumettant à l'action d'une atmosphère réductrice à une température supérieure à la température atmosphérique de l'oxyde de fer sous forme de cristaux d'oxyde ferrique alpha ou gamma ou sous forme d'oxyde magnétique, en maintenant les gaz de la charge à une température et sous une pression provoquant la formation de quantités notables d'hydrocarbures et d'hydrocarbures oxygénés en passant sur le catalyseur.

De préférence, le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone vient en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 232 et 357° C et sous une pression comprise entre 7 et 35,1 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre. Il convient également que le rapport entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone soit compris entre 2:1 et 1:1 et que le débit de la charge soit compris entre 100 et 1500 par volume de catalyseur et par heure.

Ainsi qu'il a déjà été dit, l'oxyde de fer peut être sous la forme cristalline alpha ou gamma avant le traitement de réduction ou un mélange d'oxyde ferreux et ferrique avant ce traitement. Le trioxalate de fer et d'un métal alcalin peut être du trioxalate de fer et de potassium, de fer et de sodium ou de fer et de lithium. En général, on emploie de préférence le trioxalate de fer et de sodium ou de

potassium au lieu de trioxalate de fer et de lithium, qui est plus coûteux que les deux premiers.

La masse catalytique qui se compose de

5 l'oxyde de fer et du trioxalate de fer et d'un métal alcalin peut être préparée d'une manière quelconque et utilisée dans la pratique suivant l'invention. Un procédé de préparation de la masse catalytique consiste à ajouter à de

10 l'oxyde de fer, tel que l'oxyde magnétique une quantité appropriée d'un trioxalate de fer et d'un métal alcalin, tel que le potassium et à dissoudre ou mettre en suspension le mélange dans une quantité d'eau appropriée pour former

15 une bouillie peu épaisse du mélange d'oxyde de fer. Après avoir mélangé la bouillie intimement, on peut la sécher par exemple dans un four à 100° C, puis pulvériser la masse séchée et en former des pilules. On peut alors

20 chauffer les pilules ainsi obtenues pendant environ quatre heures et demie en présence d'un gaz contenant de l'oxygène libre, tel que l'air à une température de 537° C. Puis on réduit la masse résultante avec de l'hydrogène gazeux

25 à une température comprise entre environ 471 et 371° C.

La proportion de trioxalate de fer et de métal alcalin faisant partie de la masse de catalyseur employé dans le procédé suivant

30 l'invention varie d'environ 0,2 à environ 20 % en poids, le complément étant de l'oxyde de fer sous forme alpha ou gamma ou d'oxyde magnétique. On emploie de préférence de 2 à 5 % de trioxalate de fer et de métal alcalin.

35 L'application de l'invention est décrite ci-après avec le dessin ci-joint à l'appui dont la figure unique est un diagramme de la circulation dans une installation pouvant servir à

40 appliquer dans la pratique une forme de réalisation de l'invention.

Suivant le dessin, on fait passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à la pression convenant à la réaction de synthèse par un tuyau d'admission 11 dans une chambre

45 de réaction 12. La chambre de réaction 12 contient une masse de catalyseur 13 qui a été préparée par réduction d'un mélange d'un trioxalate de fer et d'un métal alcalin et d'oxyde de fer. Etant donné que la réaction de l'oxyde

50 de carbone et de l'hydrogène est exothermique, une très forte quantité de chaleur se dégage pendant la réaction et doit être éliminée de la

couche de catalyseur 13. Pour maintenir la température de la couche de catalyseur entre les limites convenant à une transformation

55 aussi avantageuse que possible, on mélange un espace entre la masse catalytique 13 et le récipient 12 et on fait passer un fluide approprié dans cet espace en le faisant arriver par un tuyau d'entrée 9 et sortir par un tuyau d'échap-

60 pement 10 pour régler la température de la couche de catalyseur.

Les produits sortant de la couche de catalyseur 13 et contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène qui n'ont pas réagi, les hydrocar-

65 bures et les composés oxygénés, tels que des alcools, l'anhydride carbonique et l'eau sortent par un tuyau 14 et passent dans un réfrigérant 15, dans lequel la majeure partie des hydrocarbures et de l'eau se liquéfie. Le

70 mélange sort du réfrigérant 15 et arrive dans un bac de dépôt 16 dans lequel la totalité du mélange se sépare en une phase d'hydrocarbures et une phase aqueuse. L'eau sort d'une manière continue du bac de décantation 16 et

75 la couche d'hydrocarbures d'une manière continue par un tuyau 18. Les matières non condensables contenues dans les produits peuvent sortir à la partie supérieure du bac de dépôt

80 16 par un tuyau 19. Ces gaz d'échappement peuvent arriver dans un dispositif séparateur non représenté pour y recueillir l'oxyde de carbone et l'hydrogène qui n'ont pas réagi en vue de leur remise en circuit dans la chambre de

85 réaction 12 ou ces gaz peuvent être remis en circuit tels quels.

La couche d'hydrocarbures liquides passe par un tuyau 18 muni d'une pompe 20 et arrive dans un appareil distillatoire 21 recevant de la chaleur par un serpentín 22 de

90 façon à chauffer les hydrocarbures qui s'y trouvent. Les fractions d'hydrocarbures qui peuvent servir de combustibles pour moteurs, de combustible Diesel ou d'éléments d'huiles lubrifiantes peuvent sortir de l'appareil distillatoire

95 21 par des tuyaux 23, 24, 25, 26 et 27. Une fraction lourde sort par un tuyau 28 à la partie inférieure et peut servir d'huile lubrifiante ou d'huile combustible.

Il est évident pour les spécialistes que les

100 hydrocarbures sortant de l'appareil distillatoire 21 peuvent servir à diverses applications. Par exemple les oléfines légères à points d'ébullition compris entre ceux des hydrocarbures C<sup>4</sup>

et C<sup>2</sup> peuvent être alcoylées avec une isoparafine, telle que l'isobutane en présence d'un catalyseur approprié, de façon à former un combustible pour moteur à indice d'octane élevé.

5 De même, les fractions liquides obtenus dans l'opération de synthèse peuvent être hydrogénées pour améliorer leurs caractéristiques de stabilité et d'indice d'octane. Il convient de remarquer qu'il peut être avantageux de  
15 recueillir les composés organiques oxygénés dans la phase aqueuse et dans la phase des hydrocarbures sortant du bac de dépôt 16. Les hydrocarbures oxygénés les plus solubles dans l'eau se trouvent dans la phase aqueuse, tandis  
15 que ceux dont le poids moléculaire est élevé et qui sont relativement insolubles dans l'eau se trouvent dans la phase des hydrocarbures.

Quoique la réaction de synthèse par le procédé décrit ci-dessus s'effectue en présence d'un catalyseur à couche fixe, il convient de faire  
20 remarquer que d'autres procédés d'exécution de la réaction de synthèse en question peuvent être avantageux dans certains cas. Par exemple le catalyseur peut être employé sous forme  
25 de suspension dans un courant gazeux qu'on fait passer, dans la zone de réaction. La technique d'exécution des réactions dans une suspension de catalyseur, appelé ordinairement catalyseur fluidifié, est connue, et par conséquent  
30 il est inutile d'en donner les détails ici. Le catalyseur employé suivant l'invention se prête parfaitement à l'emploi sous forme de pilules ou sphérules dans l'opération du type à couche fixe, ou sous forme de poudre fine en  
35 suspension dans un courant gazeux dans l'opération de synthèse catalytique fluide.

De préférence, la masse catalytique employée conformément à l'invention subit avant d'être  
40 utilisée dans la synthèse des hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène une réduction pendant environ 24 heures avec de l'hydrogène gazeux à la pression atmosphérique, à une température de 371° C en  
45 faisant passer l'hydrogène gazeux sur le catalyseur sous un débit de 1000 volumes par volume de catalyseur et par heure. Dans un cas particulier, on a fait passer un mélange par volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone sur une masse catalytique préparée de la  
50 manière décrite à une température comprise entre 289 et 303° C, sous une pression de 10.5 kg/cm<sup>2</sup> et avec un débit de 200 volumes

par volume de catalyseur et par heure. Dans ce cas particulier, le catalyseur se composait à peu près de 95 % d'oxyde magnétique et  
55 5 % de trioxalate de fer et de potassium. Ce catalyseur a servi à effectuer la synthèse des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés pendant une période de 264 heures. Les résultats sont donnés dans le tableau sui-  
60 vant. (Voir tableau p. 5.)

Il ressort des résultats qui précèdent qu'on a obtenu des rendements considérables en hydrocarbures pendant toute la durée de l'opération et que même au moment où elle a été  
65 interrompue, le catalyseur était encore susceptible de provoquer la synthèse d'une assez grande quantité d'hydrocarbures. Il en est de même pour les composés oxygénés formés et provenant de la couche d'hydrocarbures et de  
70 la couche d'eau. Il convient de remarquer spécialement le rapport entre les oléfines alpha et bêta qui reste égal à 2,2 pendant une période prolongée de l'opération. Ce point est particulièrement important, car la forte proportion  
75 d'oléfine alpha par rapport à l'oléfine bêta rend le produit très intéressant dans la préparation des lubrifiants; en effet, il a été démontré que l'oléfine alpha convient particulièrement à la polymérisation à l'état de polymères de poids  
80 moléculaire élevé à utiliser à titre de lubrifiants.

Au cours d'une autre opération suivant l'invention, on a préparé le catalyseur de la manière suivante : on introduit 25 parties de  
85 Fe<sup>2</sup>(SO<sup>4</sup>)<sub>3</sub>, 50 parties de BaC<sup>2</sup>O<sup>4</sup>.H<sup>2</sup>O dans 600 parties d'eau et on les fait digérer pendant plusieurs heures sur un bain de vapeur. On filtre la solution obtenue et on lave le précipité avec de l'eau chaude. On évapore le fil-  
90 trat et un trioxalate de fer et de baryum vert clair cristallin par refroidissement en proportion quantitative. Il est avantageux d'employer dans cette préparation le sulfate ferrique et l'oxalate de baryum, car l'élimination des ions  
95 étrangers en est très facile. Puis on ajoute le trioxalate de fer et de baryum vert clair ainsi préparé à une quantité pesée d'oxyde magnétique en quantité suffisante pour obtenir un catalyseur composé contenant 95 % de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>  
100 et 5 % de K<sup>2</sup>Fe(C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>)<sub>3</sub>. 3H<sup>2</sup>O. Puis on dissout le mélange ou on le met en suspension dans une quantité d'eau suffisante pour former une bouillie peu épaisse intimement mélangée. Puis

Tableau.

Température ° C.....	289	289-303	303								
Pression au man. kg/cm <sup>2</sup> .....			10,5								
Débit V/V/h.....			200								
Rapport H <sup>2</sup> /CO (charge).....	0,95	0,94	0,84	—	1,06	1,10	1,07	1,05	0,91	1,00	0,99
Périodes en heures.	0,24	24-48	48-72	72-96	96-120	120-144	144-168	168-192	192-216	216-240	240-264
Degré de transf. CO mol. %.....	—	96,4	95,8	—	91,0	91,6	97,4	—	97,2	—	96,5
Rendement cmc/m <sup>3</sup> de H <sup>2</sup> + CO cons. C <sup>2</sup> + hydrocar- bures.....	—	125	238	—	149	231	191	—	189	—	163
Eau.....	—	49	31	—	42	48	57	—	42	—	49
Essai des hydrocar- bures*											
Poids spécifique.....			0,7830						0,7709		
Indice de brome.....			49,2						51,5		
Produit non sa- turés**.....			49,2						51,5		
Oléfine alpha***									56,8		
Oléfine bêta.....									26,6		20
Rapport oléfine, alpha/bêta.....									2,2		
Alcool, poids % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH.....									10,7		
Carbonyle, poids % (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO.....			2,6						4,9		
Acide, poids % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH.....			1,7						1,4		
Essai de l'eau											
Alcool, poids % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH.....			14,6						12,8		
Carbonyle, poids % (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO.....			1,1						3,0		
Acides, poids % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH.....			0,2						0,2		

\* Basé sur le poids de produit liquide recueilli.

\*\* Basé sur un poids moléculaire supposé de 160.

\*\*\* Calculé sous forme d'indice de brome basé sur une détermination d'une oléfine type par absorption par les rayons infra-rouges et non corrigé pour les interférences dues aux composés oxygénés.

ou sèche la bouillie à 100° C, on la pulvérise, on en forme des pilules auxquelles on fait subir un traitement de calcination pendant environ quatre heures et demie à une température d'environ 537° C. Puis le catalyseur ainsi préparé subit un traitement de réduction par l'hydrogène gazeux pendant 24 heures à 371° C en faisant passer l'hydrogène gazeux sur le catalyseur avec un débit de 1000 volumes par volume de catalyseur et par heure. Enfin le catalyseur sert à effectuer la synthèse des hydrocarbures en partant d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène avec un débit de la charge variant de 194 à 212 volumes de mélange de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure. Les quantités considérables d'hydrocarbures en C<sup>4</sup> et plus lourds et d'eau se forment au cours de l'opération, qui a été effectuée à une tempé-

rature de 289° C et sous une pression de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre. Etant donné que les rendements ont été très variables au cours de l'opération effectuée à 289° C pendant la période observée, avec le catalyseur d'oxyde de fer alpha et de trioxalate de fer et de potas- sium, on a prolongé l'opération pendant plusieurs jours à une température plus élevée de 317° C et sous une pression de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre. On a obtenu des rendements considérables en hydrocarbures et composés oxygénés organiques ainsi qu'en eau. La quantité d'hydrocarbures en C<sup>4</sup> et plus lourds a varié entre 160 et 202 cmc par m<sup>3</sup> de gaz de la charge et la quantité d'eau entre 100 et 167 cmc/m<sup>3</sup> de gaz de la charge.

Un autre procédé de préparation peut-être plus avantageux de trioxalate de fer et d'un métal alcalin, le catalyseur se composant

d'oxyde de fer et de trioxalate de fer et de potassium, est le suivant : on ajoute séparément 20 parties de  $\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$  et 100 grammes de  $\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^3$  à une quantité d'eau suffisante pour former deux solutions. Puis on mélange les deux solutions et on les chauffe pour en évaporer à peu près la moitié de l'eau. Puis on refroidit la solution évaporée à une température comprise entre environ 0 et 10° C pendant environ 12 heures. On filtre les cristaux ainsi obtenus pour les débarrasser de l'eau et on les sèche. On ajoute 12,5 parties des cristaux secs à 250 parties d'oxyde magnétique et on les mélange intimement avec 150 parties d'eau. On sèche ensuite le mélange à 100° C, on pulvérise le catalyseur sec en particules passant au tamis à ouverture de mailles de 776 microns et on en forme des pilules. On calcine les pilules dans une atmosphère contenant de l'oxygène libre pendant quatre heures et demie à 527° C. Le catalyseur ainsi préparé a servi ensuite à effectuer la synthèse des hydrocarbures dans un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à une température de 260° C. sous une pression au manomètre de 12,5 kg/cm<sup>2</sup> et avec un débit de la charge de 203 à 215 volumes par volume de catalyseur et par heure. On a obtenu presque immédiatement des quantités appréciables d'hydrocarbures consistant en butane et hydrocarbures plus lourds, ainsi que des quantités d'eau importantes.

Bien que la proportion entre le trioxalate de fer et d'un métal alcalin et l'oxyde de fer dans le catalyseur préparé suivant l'invention puisse varier entre 0,2 et 20 % de trioxalate de fer et de métal alcalin, et 80 à 99,8 % d'oxyde de fer, cette proportion est comprise de préférence entre 2 et 5 % en poids de trioxalate de fer et de métal alcalin et environ 95 à 98 % d'oxyde de fer.

On voit d'après les exemples qui précèdent qu'on peut obtenir des quantités importantes d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés conformément à l'invention en employant le catalyseur décrit ci-dessus.

Quoique des exemples indiquant l'application dans la pratique de l'invention aient été donnés, ils ne doivent être considérés qu'à titre explicatif et non limitatif. Il doit être bien entendu que l'invention a pour objet un catalyseur, un procédé de préparation d'un catalyseur et un procédé permettant d'obtenir des

hydrocarbures et des composés organiques oxygénés en amenant un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, dans des conditions de température et de pression appropriées, en contact avec un catalyseur qui, avant réduction, consiste dans une forte proportion d'oxyde de fer sous forme de cristaux d'oxyde alpha ou gamma ou d'oxyde magnétique et une faible proportion d'un trioxalate de fer et d'un métal alcalin. Il est évident pour les spécialistes que, quoique des exemples particuliers des intervalles de température et de pression à adopter de préférence pour effectuer l'opération aient été donnés, d'autres conditions peuvent être parfois avantageuses et adoptées tout en restant conforme au principe de l'invention.

#### RÉSUMÉ :

A. — Composé pouvant être utilisé à titre de catalyseur dans la préparation des hydrocarbures et hydrocarbures oxygénés, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste dans un mélange intime d'une forte proportion d'oxyde de fer et d'une faible proportion d'un trioxalate de fer et d'un métal alcalin, qui a été amené en contact avec une atmosphère oxydante, puis avec une atmosphère réductrice à une température supérieure à la température atmosphérique;

2° Le métal alcalin est le potassium;

3° L'oxyde de fer est l'oxyde de fer gamma;

4° Cet oxyde est l'oxyde de fer alpha;

5° Cet oxyde est l'oxyde ferreux-ferrique ou magnétique;

6° La proportion du trioxalate de fer et de métal alcalin est comprise entre 0,2 et 20 % en poids et celle de l'oxyde de fer entre 80 et 99,8 %;

7° Le mélange intime se compose de 95 % environ d'oxyde de fer alpha et 5 % environ de trioxalate de fer et de potassium;

B. — Procédé de préparation du catalyseur précité, destiné à servir à la synthèse de Fischer-Tropsch, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On prépare un mélange d'oxyde de fer et d'un trioxalate de fer et d'un métal alcalin, on chauffe ce mélange à une température supérieure à la température atmosphérique, en présence d'une atmosphère contenant de l'oxygène libre et on amène le mélange en contact avec une atmosphère réductrice à la température

supérieure à la pression atmosphérique;

2° La température de chauffage est de l'ordre de 537° C;

3° La réduction du mélange chauffé s'effectue à une température de l'ordre de 371° C;

4° On mélange l'oxyde de fer sous forme de poudre avec des cristaux de trioxalate de fer et de potassium et de l'eau, de façon à former une bouillie peu épaisse qu'on mélange intimement, qu'on sèche de façon à former une masse solide qu'on oxyde et qu'on réduit ensuite;

5° La réduction de la masse solide s'effectue en la chauffant en présence d'une atmosphère réductrice contenant de l'hydrogène en liberté, à une température de l'ordre de 371° C;

C. — Procédé de synthèse des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° On amène en contact un mélange gazeux d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à une température et sous une pression supérieures à la température et à la pression atmosphérique, avec un catalyseur précité, de façon à obtenir un produit contenant de notables quantités d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés;

2° On fait passer le mélange gazeux d'oxyde de carbone et d'hydrogène en contact avec le catalyseur précité, à une température comprise entre 232 et 357° C et sous une pression de 7,0 à 35,1 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre, on sépare les produits ainsi obtenus du catalyseur et on y recueille les hydrocarbures et composés organiques oxygénés.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RENOY, BRUNDELL et PONT.

N° 960.312

Société dite :  
Standard Oil Development Company

Pl. unique

