

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 914.125

Procédé de synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 7 septembre 1945, à 14^h 53^m, à Paris.

Délivré le 11 juin 1946. — Publié le 30 septembre 1946.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 13 juin 1944 au nom de Cecil L. Brown.
— Déclaration du déposant.)

- La présente invention est relative à la fabrication d'hydrocarbures normalement liquides par réduction de l'oxyde de carbone par de l'hydrogène en présence d'un catalyseur. Ce procédé est appelé « synthèse de Fischer-Tropsch » et a été appliqué dans une mesure étendue, en particulier lorsque la production de carburants pour moteurs à partir de l'huile de pétrole brute est limitée.
- La synthèse de Fischer-Tropsch est généralement utilisée en utilisant un catalyseur tel qu'un métal hydrogénant du huitième groupe de la classification périodique en combinaison avec un accélérateur, habituellement un oxyde de métal difficilement réductible, utilisé en quantités propres à favoriser la réaction ; et ce mélange de métal et d'oxyde métallique est supporté par un support approprié tel que le kieselguhr. Le procédé a été réalisé en utilisant des supports divers 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 une matière vendue dans le commerce sous la marque de fabrique « Filter-Gel ». Ces supports conviennent en vue de leur emploi dans la synthèse de Fischer-Tropsch lorsqu'une masse de catalyseur en forme de lit ou couche est utilisée et qu'on fait passer le mélange gazeux d'oxyde de carbone et d'hydrogène servant à la synthèse à travers cette couche dans des conditions de réaction appropriées. Toutefois, ces supports, à l'exception peut-être du gel de silice, ne conviennent pas en vue de leur emploi lorsque la synthèse de Fischer est réalisée en utilisant un catalyseur pulvérulent ou fluide et en maintenant les particules de catalyseur à un état de suspension mobile dans le courant de gaz qui entre dans la zone de réaction pendant qu'on maintient les conditions de la réaction et qu'on effectue la réduction de l'oxyde de carbone par de l'hydrogène. Même avec le gel de silice, on n'obtient pas, en imprégnant le gel séché et préformé du métal et de l'oxyde métallique désirés, un catalyseur entièrement satisfaisant pour l'emploi dans le mode opératoire au catalyseur fluide. Les principaux inconvénients des divers supports sus-mentionnés, lorsque le mode opératoire au catalyseur solide en suspension ou « fluidifié » est appliqué, résident dans le fait que les particules sont soumises à une attribution excessive et tendent à détacher du support des particules ténues de métal actif et d'oxyde métallique, ces matières étant alors séparées du système sous forme de « fines ». On voit ainsi que les constituants actifs de la masse de cata-

lyseur sont presque entièrement perdus parce qu'ils sont retirés du système sous forme de fines.

- La préparation des catalyseurs Fischer-Tropsch comprenait autrefois la préparation de solutions aqueuses de sels métalliques solubles dans l'eau, les métaux étant du type hydrogénéant et faisant partie du huitième groupe de la classification périodique, par exemple le fer, le cobalt ou le nickel, et de sels accélérateurs, tels que des sels de magnésium, thorium, cérium, uranium, manganèse et éléments similaires ou d'autres oxydes de métaux difficilement réductibles, les sels étant dans chaque cas capables d'être convertis en les oxydes correspondants par une décomposition thermique. Ainsi, 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 mixtes des quantités suffisantes de carbonate de sodium ou de potassium pour l'alcaliser et précipiter les métaux sous forme de leurs carbonates. On ajoute à la bouillie ou précipité mélangé d'eau un support approprié tel qu'un des supports énumérés plus haut, et on agite le mélange pendant une très courte période de temps, ordinairement comprise entre une demi-minute et une minute et demie. On filtre la masse et on la lave aussi rapidement que possible pour éviter la formation de silicates par la réaction du nitrate alcalin avec le support siliceux. On sèche alors les solides séparés jusqu'à ce que leur teneur en humidité ait été réduite à une valeur comprise entre 6 et 10 %.
- Les carbonates déposés sur ces supports et les revêtant sont alors soumis à une calcination à une température comprise entre environ 204° et environ 315° C. pour convertir les sels métalliques, par exemple les nitrates métalliques, en oxydes métalliques correspondants. On soumet alors le catalyseur à l'action d'un courant d'hydrogène pour réduire les oxydes de fer, cobalt ou nickel en le métal libre correspondant, ce catalyseur étant alors prêt à être utilisé à ce titre dans la synthèse de Fischer. Toutefois, comme il a été mentionné précédemment, ce catalyseur ne convient pas en vue de son emploi dans la technique du « solide fluidifié » parce que la couche des constituants de métal actif et d'oxyde métallique tend à s'écailler et à être évacuée avec les fines, le catalyseur étant détérioré de ce fait en ce qui concerne son activité.

De plus, le support lui-même est en général beaucoup trop friable et tend à se désagréger en produisant une quantité exagérée de fines qu'il faut retirer du système. En général, il est désirable, dans la technique du catalyseur « solide fluidifié », que toutes les particules ayant une grosseur comprise entre 0 et 20 microns soient retirées du système, pour cette raison que la densité de ces particules n'est pas suffisamment élevée pour que lesdites particules acquièrent des caractéristiques de fluidification appropriées.

Les buts de cette invention sont les suivants : préparer des catalyseurs éminemment actifs pour la synthèse de Fischer qui possèdent des propriétés d'attrition améliorées et dont les densités sont celles qui conviennent pour maintenir des conditions de catalyseur solide fluidifié dans la zone de réaction ; préparer des catalyseurs pour la synthèse de Fischer qui résistent à l'attrition, c'est-à-dire qui conservent leur forme initiale et sont peu sujets à se briser, et qui retiennent aussi dans et sur les supports les constituants catalytiques actifs spécifiés plus haut ; préparer une masse de catalyseur propre à être utilisée dans la technique du solide fluidifié pour la réduction de l'oxyde de carbone par de l'hydrogène à l'aide de particules de catalyseur finement divisé ou pulvérulent et maintenir l'activité catalytique pendant toute la durée du support et aussi longtemps que la structure physique de ce support reste inchangée ; préparer des masses de catalyseur à l'état extrêmement divisé qui possèdent les densités apparentes désirées et des grosseurs de particules convenant en vue de leur emploi dans des unités à catalyseur fluide effectuant la réduction de l'oxyde de carbone par de l'hydrogène et réduire au minimum la production — soit avant, soit pendant la réaction — de fines de l'ordre de 0 à 20 microns de diamètre, sans que ceci s'accompagne d'une diminution de l'activité catalytique élevée de la masse de catalyseur. D'autres buts seront mis en évidence par la description plus complète donnée ci-après de l'invention.

Les catalyseurs convenant en vue de leur emploi dans cette technique du solide fluidifié, appliquée à la synthèse de Fischer, et qui conservent leur état éminemment actif pendant qu'ils catalysent la réduction de l'oxyde de carbone par de l'hydrogène dans leur état fluidifié sont utilisés avec un support ou substratum com-

posé d'argiles activées par les acides minéraux. Il est difficile de se procurer des argiles convenables. On peut préparer des catalyseurs très actifs pour la synthèse de Fischer en utilisant les supports employés jusqu'à ce jour et de la façon antérieurement décrite, mais le grand inconvénient de ces catalyseurs est que les supports utilisés jusqu'à ce jour sont sujets à être broyés par la collision des particules entre elles et qu'ils ne retiennent pas d'une manière tenace les constituants catalytiques actifs, en ce sens que les masses du support ne restent pas imprégnées et revêtues desdits constituants. D'un autre côté, on a découvert que les argiles, en particulier, celles du type de la bentonite, donnent naissance lorsqu'elles sont traitées par des acides minéraux, à des supports siliceux à grand pouvoir d'adsorption qui sont peu sujets à être brisés ou broyés dans les opérations utilisant le catalyseur fluide et qui, lorsqu'ils ont été imprégnés et/ou revêtus des constituants catalytiques actifs, retiennent aisément ces constituants, alors même que les compositions de catalyseur résultantes seraient utilisées dans des réactions à catalyseur fluide dans lesquelles des vitesses spatiales aussi élevées que 3.000 volumes par volume et par heure sont appliquées.

En particulier, les supports utilisés sont basés sur l'emploi du Filtrol traité par un acide minéral, produit vendu sous la marque de fabrique « Super Filtrol », qui est un Filtrol traité par un acide minéral et soumis ensuite à un traitement indépendant par H^2SiF^6 ou par HF, ce dernier symbole chimique étant utilisé pour désigner l'utilisation soit du fluorure d'hydrogène gazeux, soit de l'acide fluorhydrique aqueux; d'un Filtrol modifié qu'on prépare en traitant la bentonite par 75 %, en poids, d'acide sulfurique à 12 % pendant une période de six heures, traitant ensuite le produit par du sulfate d'aluminium, puis par de l'ammoniaque, pour obtenir sur l'argile traitée un précipité d'environ 5 % d'alumine après séchage et calcination; et finalement, d'une argile du type bentonite activée par un acide minéral, telle que le Super Filtrol, qui a été filée à la presse à l'état mouillé, calcinée et broyée à un état de fines particules et, finalement, traitée, avec l'aide d'un liant approprié, en vue du reformage de particules de dimensions plus grosses avec les fines particules, pour obtenir une grosseur de particules de 20 à 60 microns de diamètre.

On peut se procurer la bentonite brute de diverses sources, notamment répandues aux Etats-Unis d'Amérique. La Société « Filtrol Corporation » constitue une source facile d'approvisionnement. Des expériences ont été réalisées à la fois avec la bentonite de Cheto et la bentonite de Chisholm, mais on peut aussi utiliser d'autres argiles appropriées du type bentonite. L'activation de la bentonite par l'acide est généralement réalisée par l'acide sulfurique, quoiqu'on puisse aussi utiliser d'autres acides tels que les acides chlorhydrique, nitrique et acétique. Ce traitement a pour effet d'épuiser les impuretés solubles dans l'acide et de donner une structure extrêmement poreuse à l'ossature ou squelette siliceux restant. Cette matière activée par l'acide minéral est vendue sous la marque de fabrique « Super Filtrol » et, selon un des modes de réalisation de la présente invention, le support est soumis à un traitement complémentaire à l'aide de HF ou de H^2SiF^6 à 10 % environ pendant une demi-heure environ, puis séparé de la solution de traitement et séché.

Deux procédés sont généralement appliqués pour préparer les catalyseurs lorsque les argiles du type bentonite sont utilisées à titre de supports. Dans le premier procédé, on mélange des sels de fer, cobalt et nickel solubles dans l'eau, tels que les nitrates, oxalates, etc., avec des solutions aqueuses de sels solubles dans l'eau de métaux tels que le thorium, le magnésium, l'uranium, le manganèse. L'aluminium, c'est-à-dire les nitrates, acétates, oxalates ou chlorures, etc. de ces métaux, et le mélange aqueux résultant est repris dans les particules en suspension de l'argile du type bentonite qui est ajoutée à cette solution. L'argile est alors séparée de l'eau qu'elle contient, calcinée à une température comprise entre environ 204° et 315° C. pendant environ 4 à 16 heures, en ayant soin que la température n'excède pas 315° C., étant donné que ceci détruirait dans une certaine mesure l'activité subséquente du catalyseur pour la réaction de la synthèse de Fischer. Cette calcination convertit les sels métalliques en les oxydes correspondants. On chauffe alors la masse à une température comprise entre environ 315° et 400° C. pendant une période de deux à six heures environ, pendant qu'on fait passer de l'hydrogène moléculaire à une vitesse linéaire de 1.000 à 1.500 mètres environ par heure et à une vitesse spatiale de 3.000 à 8.000 volumes

environ par volume et par heure sur ladite masse pour réduire les oxydes métalliques du huitième groupe en le métal libre correspondant. D'une façon générale, la quantité des sels métalliques solubles dans l'eau du huitième groupe de la classification périodique et la quantité des sels métalliques dont les oxydes sont difficilement réductibles sont proportionnées de telle sorte que la composition finale contienne d'environ 25 % à environ 40 % du métal du huitième groupe et que l'accélérateur, c'est-à-dire l'oxyde métallique du métal difficilement réductible, est présent à raison de 3 % environ à 10 % environ. Une composition typique comprend 32 % de cobalt et 5 % d'oxyde de thorium ou de magnésium : ou 25 % de cobalt et 4 % d'oxyde de thorium ou de magnésium. Avant de réduire les oxydes métalliques pour obtenir le catalyseur final, on peut les broyer et les convertir en boulettes pour obtenir des grosseurs de particules ayant des densités apparentes comprises entre environ 160 kg. et environ 560 kg./m³ lorsque le catalyseur est utilisé dans la chambre de réaction dans le mode opératoire à sol de fluidifié.

Le second procédé de préparation du catalyseur est basé non seulement sur le procédé d'imprégnation précédemment décrit, mais aussi sur une combinaison d'imprégnation et de précipitation. La suspension de l'argile du type bentonite particulière utilisée et du type précédemment décrit est imprégnée des sels métalliques solubles dans l'eau respectifs. La solution est alors rendue alcaline par l'addition d'un carbonate à réaction alcaline, tel que le carbonate d'ammonium, de potassium ou de sodium, qui précipite les sels métalliques solubles dans l'eau sous forme des carbonates métalliques, quoique, parfois, une portion des nitrates, en particulier ceux qui sont profondément noyés à l'intérieur des pores de l'argile, puisse rester inchangée et non convertie. Les carbonates et nitrates combinés, s'il en existe, sont retenus sur et dans le support d'argile qu'on égoutte pour en éliminer la solution en excès et qui est alors calciné aux températures sus-indiquées. Cette matière peut être convertie en boulettes soit avant, soit après le traitement thermique des carbonates, et sa réduction est effectuée comme précédemment décrit. En général, les catalyseurs qui ont été chauffés à une température à laquelle les carbonates sont décomposés pour donner des oxydes avant la mise en boulettes donnent des boulettes

qui sont mécaniquement plus robustes que celles obtenues lorsque les carbonates ont été décomposés par un traitement thermique après la mise en boulettes. Il semble que le dégagement de gaz carbonique des boulettes confère à celles-ci une structure mécanique plus faible, mais cette explication est purement théorique et, avec des précautions, on peut utiliser à volonté l'un ou l'autre de ces moyens dans la décomposition des carbonates métalliques par la chaleur.

La synthèse de Fischer est réalisée avec un rapport entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène approximativement compris entre 0,5 : 1 et 5 : 1, et de préférence, entre 1 : 1 et 2,5 : 1 ; avec les catalyseurs au nickel et au cobalt, la température est approximativement maintenue entre 162° et 287° C., de préférence entre 190° et 246° C. Si un catalyseur au fer est utilisé, la température est approximativement comprise entre 190° et 371° C., de préférence entre 246° et 329° C. La pression atmosphérique peut être appliquée, mais des pressions plus élevées et pouvant atteindre 50 atmosphères peuvent être appliquées. Les pressions relativement élevées, c'est-à-dire celles qui sont supérieures à la pression atmosphérique, sont particulièrement utilisées lorsque les catalyseurs au fer constituent l'agent activant servant à effectuer la réaction de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène. Dans la technique basée sur le catalyseur fluide, le récipient de réaction utilisé peut être considéré comme un décanteur - à contrainte - dans lequel les gaz réactifs entrants s'élèvent à travers le réacteur à une vitesse spatiale telle qu'elle provoque le maintien des particules de catalyseur finement divisées à un état continu de mouvement et de turbulence, mais qu'elle provoque l'immobilisation relative des dites particules en ce qui concerne leur évacuation hors de la chambre de réaction. En d'autres termes, les particules du catalyseur restent en suspension dans la zone de réaction, et la vitesse linéaire de l'opération, si celle-ci est conduite de haut en bas, est comprise entre environ 0,09 m. et environ 0,46 m. par seconde, alors que, dans le cas du courant ascendant cette vitesse est comprise entre environ 0,3 m. et environ 1,5 m. par seconde. La vitesse spatiale du gaz à traiter est en général approximativement comprise entre 100 et 3.000 (de préférence 300 et 1.000) volumes par volume et par heure. La grosseur de particule du catalyseur dépend, jusqu'à un

certain point, des autres conditions de la réaction, mais en général, elle varie de 20 à 150 microns, des précautions étant prises, dans la préparation du catalyseur, pour éviter autant que possible la production de particules de catalyseur d'un diamètre inférieur à 20 microns, étant donné que, en général, les conditions de réaction spécifiées plus haut ne peuvent pas être maintenues tout en retenant la majeure partie du catalyseur à l'intérieur de la zone de réaction s'il existe des quantités sensibles de particules dont la grosseur est nettement inférieure à 20 microns. Ces dernières grosseurs de particules sont habituellement appelées « fines » et sont retirées du système à l'aide d'un séparateur cyclone, d'un dépoussiéreur ou précipitateur Cottrell ou d'un autre dispositif séparateur de gaz-solides approprié.

On donnera ci-après quelques exemples de préparation de catalyseurs particuliers.

Exemple 1. — Une bentonite traitée par l'acide sulfurique a été soumise à un traitement supplémentaire à l'aide de HF comme précédemment décrit. Le support obtenu a été finement broyé à une grosseur moyenne de particule d'environ 50 microns de diamètre, et l'on a ajouté cette matière à une solution aqueuse contenant du nitrate de cobalt et du nitrate de thorium, le nitrate de cobalt contenant une très faible quantité de nitrate de nickel à titre d'impureté. Les quantités utilisées des nitrates respectifs étaient telles que la préparation de catalyseur finale contenait 32 % de cobalt, 5 % de thorium et 0,37 % de nickel. Avant d'éliminer la solution de nitrate aqueuse de la bentonite activée par l'acide sulfurique et traitée par HF, on a soumis la suspension à un traitement complémentaire consistant à ajouter à ladite suspension une quantité suffisante de carbonate de sodium en solution pour convertir la majeure partie des nitrates présents en carbonates. On a alors fait égoutter la matière pour en éliminer les liquides en excès et on l'a calcinée à une température de 260° C. environ pendant environ huit heures. La masse a alors été convertie en boulettes de 3,15 mm. de diamètre destinées à subir un nouveau traitement. Ces boulettes ont été introduites dans un four de réduction et placées au contact d'un courant d'azote pendant qu'on élevait la température à une valeur comprise entre environ 343° et environ 482° C. Lorsque cette température a été atteinte, on a

remplacé le courant d'azote par un courant d'hydrogène qu'on a fait passer à travers le catalyseur à une vitesse spatiale de 5.000 volumes environ par volume et par heure, pendant environ quatre heures, en maintenant la température à la valeur spécifiée. Les boulettes obtenues avaient une densité de 0,95 environ.

Exemple 2. — On a préparé une autre masse de catalyseur en utilisant comme support un Filtröl modifié, c'est-à-dire une bentonite ayant été préalablement traitée et activée par l'acide sulfurique comme précédemment décrit, en utilisant 75 %, en poids, d'acide sulfurique à 12 % pendant une période de six heures. Cette matière activée par l'acide a alors été imprégnée de sulfate d'aluminium, puis rendue alcaline par de l'ammoniaque pour précipiter, après le chauffage final, 5 % environ d'alumine dans Pargile. Cette base a alors été ajoutée à une solution mixte de nitrate de thorium et de nitrate de cobalt, ce dernier contenant, dans ce cas encore, une faible quantité de nitrate de nickel. Les quantités des solutions et la quantité du produit final portées par le support étaient les mêmes que celles décrites dans l'exemple 1. La précipitation par le carbonate de sodium et l'oxydation — réduction subséquente — ont été réalisées comme dans l'exemple 1. Les boulettes de catalyseur obtenues avaient une densité de 1,1 environ.

Exemple 3. — 100 centimètres cubes du catalyseur de l'exemple 1 ont été introduits dans un récipient de réaction dans lequel on a fait passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans le rapport de 1 : 2 à une vitesse d'environ 200 volumes par volume et par heure pendant une période de 185 heures pendant laquelle on a maintenu une température moyenne de 200° C. environ. Le rendement maximum en hydrocarbures normalement liquides a été de 142 cm³ environ d'hydrocarbure liquide par mètre cube de gaz introduit dans des conditions de température et de pression normales, avec un rendement moyen de 132 centimètres cubes environ par mètre cube.

Exemple 4. — 100 centimètres cubes environ du catalyseur de l'exemple 2 ont été placés dans une zone de réaction, et on a appliqué les mêmes conditions de température et utilisé les mêmes réactifs que dans l'exemple 3. Une réduction d'oxyde de carbone par l'hydrogène a donné les résultats suivants; le rendement

maximum d'hydrocarbures normalement liquides a été de 144 centimètres cubes environ par mètre cube de gaz introduit, avec une moyenne de 132 centimètres cubes par mètre cube. La durée totale de l'essai a été de 185 heures.

Une comparaison des résultats des exemples 3 et 4, qui utilisaient les catalyseurs préparés de la façon décrite dans les exemples 1 et 2, avec ceux qu'on a obtenus lorsque le catalyseur a été préparé par la méthode de précipitation habituelle d'écote par le carbonate, comme cela a été fait jusqu'à ce jour, ferait ressortir la supériorité du présent catalyseur. Ainsi, par exemple, par la méthode de précipitation habituelle par le carbonate, le même catalyseur (en opérant à tous autres égards d'une manière comparable à celle de l'exemple 3) n'a donné qu'un rendement maximum de 107 centimètres cubes par mètre cube (avec un rendement moyen de 96 centimètres cubes par mètre cube), au lieu du rendement moyen de 132 centimètres cubes par mètre cube de l'exemple 3. Le catalyseur, identique à celui de l'exemple 4 et d'ailleurs préparé de la même façon, excepté qu'on a appliqué la précipitation habituelle par le carbonate, n'a donné que 112 cm³ par mètre cube au lieu des 144 centimètres cubes de l'exemple 4. Dans le cas de la méthode de précipitation par le carbonate appliquée seule, le rendement moyen n'a été que de 97 centimètres cubes par mètre cube, alors que celui de l'exemple 4 était de 132 centimètres cubes par mètre cube.

RÉSUMÉ :

1. Procédé de fabrication d'hydrocarbures normalement liquides consistant à faire réagir de l'oxyde de carbone avec de l'hydrogène en présence d'une masse de catalyseur, procédé du genre dans lequel la masse de catalyseur comprend essentiellement un métal hydrogénéant faisant partie du huitième groupe de la classification périodique et une quantité accélératrice d'un oxyde d'un métal difficilement réductible, ces deux constituants étant associés à un support composé principalement d'une argile du type bentonite activée par un acide minéral, ce procédé étant caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° Il consiste à préparer la masse catalytique en imprégnant ladite argile en suspension aqueuse d'une portion majeure d'un sel métallique soluble dans l'eau dont le métal est du type

hydrogénéant et fait partie du huitième groupe de la classification périodique, et d'une portion mineure d'un sel métallique soluble dans l'eau dont le métal forme un oxyde de métal difficilement réductible, ces sels étant capables de se convertir en oxydes métalliques par décomposition thermique, et à procéder alors de l'une ou l'autre des deux manières suivantes :

a. On draine et sèche l'argile imprégnée résultante, on chauffe cette argile juste suffisamment pour convertir les susdits sels métalliques en les oxydes métalliques correspondants et on réduit en métal libre l'oxyde métallique dont le métal fait partie du huitième groupe de la classification périodique ; ou,

b. On ajoute un carbonate à réaction alcaline et soluble dans l'eau à la solution mixte de sels contenant l'argile pour convertir une portion au moins desdits sels métalliques en carbonates, on filtre la suspension pour en éliminer la solution, on sèche l'argile imprégnée, on calcine cette argile juste suffisamment pour convertir la solution soluble dans l'eau et les carbonates en oxydes métalliques correspondants et on réduit en métal libre l'oxyde métallique hydrogénéant du huitième groupe de la classification périodique ;

2° On utilise une bentonite activée par de l'acide sulfurique, la masse de catalyseur étant suffisamment finement divisée pour pouvoir être utilisée à l'état fluidisé dans la zone de réaction, la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène étant réalisée au moyen du catalyseur dans cet état ;

3° L'acide minéral ayant servi à activer l'argile du type bentonite est un acide ne contenant pas de fluor, et l'argile est ensuite traitée par un acide minéral contenant du fluor ;

4° Après l'activation de la bentonite par l'acide sulfurique, cette argile est soumise à un traitement complémentaire par du fluorure d'hydrogène gazeux ou de l'acide fluorhydrique aqueux ;

5° Le support de bentonite activée est préalablement imprégné d'une quantité mineure de sel d'aluminium soluble dans l'eau thermiquement décomposable en oxyde, la décomposition thermique de ce sel étant effectuée après alcalinisation de la solution, drainage et calcination ;

6° La bentonite traitée par l'acide destiné à constituer le support est filée à la presse à l'état mouillé, calcinée, réduite par broyage en fines

particules, celles-ci étant agglomérées avec l'aide d'un liant pour obtenir une grosseur de particules de 20 à 150 microns de diamètre ;

5 7° La réaction entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène est effectuée à une température comprise entre 162° C. et 287° C. environ en présence d'une masse catalytique finement divisée composée essentiellement de cobalt et d'une quantité accélératrice d'oxyde de thorium, les
10 deux constituants étant associés avec une bentonite activée par une acide minéral et la masse de catalyseur étant obtenue en imprégnant cette bentonite en suspension aqueuse avec une portion majeure de nitrate de cobalt et une quantité

proportionnelle mineure de nitrate de thorium, 15 en séparant et séchant la bentonite imprégnée résultante, en chauffant ladite bentonite à une température inférieure à 315° C. mais suffisante pour convertir les nitrates métalliques en oxydes métalliques et en réduisant l'oxyde de cobalt en cobalt avec de l'hydrogène pendant qu'on maintient une température comprise entre environ 343° C. et environ 482° C. 20

Société dite :
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :
SIZONOR et RUCY.