

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 939.910

Procédé perfectionné de synthèse et catalyseur en vue de cette synthèse.

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

Demandé le 23 janvier 1947, à 14<sup>h</sup> 4<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 3 mai 1948. — Publié le 29 novembre 1948.

(4 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique le 26 juillet 1946, aux noms de MM. Winfred O. MULLIGAN et James C. SCHLEIBER. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à un catalyseur perfectionné, à des procédés perfectionnés en vue de sa préparation et à un procédé perfectionné de synthèse d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

On peut en conséquence décrire brièvement la présente invention comme comportant la mise en contact d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone avec un catalyseur perfectionné obtenu en soumettant à une atmosphère réductrice à des températures supérieures à la pression atmosphérique le composé  $Fe^2O^3$  sous forme de cristaux gamma d'oxyde ferrique, les gaz d'alimentation étant maintenus dans des conditions de température et de pression telles qu'il se forme des quantités substantielles d'hydrocarbures et d'hydrocarbures oxygénés.

L'invention comprend également la préparation d'un mélange d'oxyde de fer avec un composé comportant un élément choisi dans un groupe formé de métaux alcalins ou alcalino-terreux, le chauffage du mélange à température élevée en présence d'une atmosphère oxydante pour transformer la majeure partie de  $Fe^3O^4$  en  $Fe^2O^3$  gamma

et le contact de la masse avec une atmosphère réductrice à une pression supérieure à la pression atmosphérique de manière à obtenir une masse active de catalyseur convenant à l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

La présente invention comprend également les stades de formation de l'oxyde ferrique gamma monohydraté, de mélange du monohydrate avec un agent stabilisant, de chauffage du mélange en vue de la déshydratation de l'oxyde ferrique gamma monohydraté, de manière à obtenir un mélange de  $Fe^3O^3$  sous forme de cristaux gamma et d'un agent stabilisant, ledit mélange étant ensuite réduit à des températures élevées.

La présente invention comprend encore une composition catalysante qui peut être définie comme étant une masse solide formée, avant réduction, en majeure partie de  $Fe^3O^3$  gamma et d'une proportion plus faible d'un agent stabilisant servant à stabiliser la forme cristalline de l'oxyde de fer dans la masse non réduite de telle sorte que  $Fe^3O^3$  conserve sa forme cristalline gamma à la température de réduction habituellement employée dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone en hydrocarbures et

hydrocarbures oxygénés avant le contact de la masse réduite avec le gaz de synthèse pour l'opération précédente.

5 Dans la conduite de l'opération de synthèse, on préfère mettre en contact le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone avec le catalyseur à une température de l'ordre de 230 à 360° C et sous une pression de l'ordre de 7 à 35 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre. Il est également désirable que le rapport de l'hydrogène à l'oxyde de carbone présente soit compris entre 2/1 et 1/1 et d'employer des taux d'alimentation de l'ordre de 100 à 1.500 vol. de gaz d'alimentation par volume de catalyseur et par heure.

Dans le procédé de la présente invention, l'oxyde de fer, sous forme cristalline gamma avant réduction, doit être stabilisé pour empêcher la transformation des cristaux gamma d'oxyde ferrique en une matière moins désirable telle que la forme cristalline alpha de l'oxyde ferrique à la température élevée exigée pour la réduction du catalyseur. L'oxyde de fer peut être stabilisé sous forme de cristaux gamma d'oxyde en préparant un mélange comprenant une quantité prépondérante de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sous forme de cristaux gamma d'oxyde et une proportion plus faible d'un composé dérivé d'un métal alcalin ou alcalino-terreux. Le carbonate de potassium, le carbonate de sodium, la potasse caustique, l'oxyde de potassium et les carbonates, oxydes et hydrates des autres métaux alcalins et alcalino-terreux constituent des exemples de matières stabilisantes pouvant être mélangées avec Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Il est désirable d'ajouter de 1 à 15 % de matière stabilisante du composé de métal alcalin, en poids d'oxyde de fer, pour la stabilisation de l'oxyde de fer sous forme gamma.

La masse catalytique comprenant le Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> réduit sous forme de cristaux gamma d'oxyde et un agent stabilisant formé d'un composé alcalin ou alcalino-terreux peut être formée de toute manière convenable et utilisée dans la mise en œuvre de la présente invention. Un procédé de production de ladite masse catalytique consiste à mélanger de l'oxyde de fer sous forme de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> avec une solution aqueuse d'un com-

posé contenant un métal alcalin ou alcalino-terreux dans la proportion de 1 à 15 % en poids d'oxyde de fer, de manière à former une pâte. La pâte obtenue peut être séchée, puis chauffée en présence d'oxygène à une température d'environ 538° C, la masse obtenue étant alors réduite par de l'hydrogène à une température comprise entre 480 et 870° C.

Un autre procédé d'obtention d'une masse catalytique formée d'oxyde de fer réduit provenant de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sous forme de cristaux gamma consiste à mettre en contact une solution de chlorure ferreux avec de la pyridine de manière à obtenir un complexe. La masse complexe est alors dissoute dans l'eau et mise en contact avec un courant d'air de manière à l'oxyder sous forme d'oxyde ferrique gamma monohydraté. L'oxyde ferrique gamma monohydraté peut être alors mélangé avec un composé contenant un métal alcalin ou alcalino-terreux en quantité de l'ordre de 1 à 15 % en poids de l'oxyde de fer anhydre. Le mélange peut être soumis à une température convenable pour déshydrater l'oxyde et obtenir un mélange de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sous forme de cristaux gamma d'oxyde de fer et du composé contenant le métal alcalin ou alcalino-terreux. Il est préférable de soumettre la masse déshydratée à une température d'environ 540° C en présence d'oxygène et de la réduire ensuite en présence d'hydrogène à une température comprise environ entre 480 et 870° C pour obtenir un catalyseur actif.

On décrira ci-après une forme de réalisation de la présente invention en se reportant aux dessins ci-joints dans lesquels la figure 1 est un schéma de circulation représentant un mode de conduite de l'opération de synthèse au moyen du catalyseur perfectionné et la figure 2 est un schéma de circulation d'un procédé de fabrication du catalyseur.

En se reportant à la figure 1, on fait passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à la pression désirée pour la réaction de synthèse, par le tuyau d'arrivée 11 dans l'appareil de réaction 12. Dans ledit appareil 12, on dispose une masse de catalyseur 13 préparé par réduction de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sous forme de cristaux gamma d'oxyde

ferrique et contenant la quantité nécessaire à sa stabilisation d'un composé de métal alcalin ou alcalino-terreux. La réaction de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène étant exothermique, il se dégage durant la réaction d'énormes quantités de chaleur qui doivent être éliminées du lit de catalyseur 13. Pour maintenir la température du lit de catalyseur dans les limites exigées pour la transformation optimum, un espace est ménagé entre le lit 13 et l'appareil 12 et on fait passer dans cet espace un fluide approprié par le tuyau d'arrivée 9, lequel fluide est évacué par le tuyau de sortie 10, en vue du réglage de la température du lit de catalyseur.

L'effluent sortant du lit de catalyseur 13 contenant l'oxyde de carbone et l'hydrogène n'ayant pas réagi, des hydrocarbures et des composés oxygénés tels que des alcools, de l'anhydride carbonique et de l'eau, est évacué par le tuyau 14 et passe par un dispositif de refroidissement 15 dans lequel la majeure partie des hydrocarbures et de l'eau se liquéfie. Le mélange est évacué du dispositif de refroidissement 15 et passe dans un dispositif de décantation 16 où la totalité du mélange se sépare en une phase hydrocarbure et une phase aqueuse. L'eau est soustraite d'une manière continue du bac de décantation 16 par le tuyau 17 et la couche d'hydrocarbure est évacuée d'une manière continue par le tuyau 18. Les matières non-condensables contenues dans l'effluent peuvent être évacuées au sommet du bac de décantation 16 par la canalisation 19; ces gaz évacués peuvent être conduits à un dispositif séparé, non représenté, en vue de la récupération de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène pour leur remise en circuit dans l'appareil de réaction 12, ou conduit directement audit appareil sans séparation.

La couche liquide d'hydrocarbures passe par le tuyau 18 muni de la pompe 20 et est amenée à un appareil de distillation 21 auquel la chaleur est fournie par les serpents de chauffage 22 pour y chauffer les hydrocarbures. Les fractions d'hydrocarbures convenant à l'emploi comme combustible pour moteurs, pour Diesel ou comme composants d'huiles lubrifiantes peuvent

être évacués du dispositif de distillation 21 par les tuyaux 23, 24, 25, 26 et 27. Les résidus lourds sont soustraits par le tuyau 28 et peuvent être employés comme huile lubrifiante ou huile combustible.

Les hommes du métier se rendront compte que les hydrocarbures recueillis au moyen du dispositif de distillation 21 peuvent être employés à de nombreux usages. C'est ainsi que les oléfines légères dont le point d'ébullition correspond aux hydrocarbures en C<sup>4</sup> et C<sup>5</sup> peuvent être alcoylées avec une isoparaffine, telle que l'isobutane, en présence d'un catalyseur approprié pour produire un combustible pour moteur, à indice d'octane élevé. Les fractions liquides obtenues dans le processus de synthèse peuvent être hydrogénées pour en améliorer la stabilité et l'indice d'octane. On fera remarquer qu'il peut être désirable de récupérer les composés organiques oxygénés à la fois de la phase aqueuse et de la phase hydrocarbure évacuées du dispositif de décantation 16; on rencontrera dans la phase aqueuse les composés oxygénés des hydrocarbures les plus solubles dans l'eau, tandis que les composés oxygénés à poids moléculaire élevé qui sont relativement insolubles dans l'eau se trouveront dans la phase hydrocarbure.

On décrira maintenant une forme de réalisation de la présente invention en se rapportant à la figure 2 qui représente un procédé de préparation de la composition catalysante perfectionnée.

Une solution saturée de chlorure ferreux est introduite par le tuyau d'arrivée 30 dans le réservoir 31 à agitation mécanique. On introduit la pyridine dans le réservoir 31 par le tuyau d'arrivée 32. Le volume de la pyridine est au moins quatre fois celui de la solution de chlorure ferreux. La pyridine et le chlorure ferreux réagissent dans le réservoir 31 à la température et sous la pression ordinaires en produisant un complexe tétrapyrindine-chlorure ferreux. Le produit se trouvant dans le réservoir 31 est sous forme d'une bouillie; il en est évacué par le tuyau 33 muni d'une pompe 34 dans le réservoir d'aération 35. La bouillie se trouvant dans le réservoir 35 est dissoute dans de l'eau introduite par le tuyau 36 et évacuée par le tuyau 37. Il est désirable

d'employer de l'eau en quantité de l'ordre de 50 à 100 fois le volume de solution de chlorure ferreux introduite par le tuyau 30. Quand le complexe est dissous dans l'eau, on introduit de l'air dans le réservoir par le tuyau 38, cet air s'échappant au sommet par le tuyau 39. L'air sert à oxyder le complexe et en même temps à l'agiter de manière à assurer un contact intime entre le complexe et l'oxygène. Le contact du complexe avec l'air le transforme en oxyde ferrique gamma monohydraté; une bouillie de monohydrate est enlevée du réservoir 35 par le tuyau 40 et envoyée dans un filtre 41. Dans le filtre 41 la bouillie se sépare en un filtrat qu'on évacue par le tuyau 42 et qui peut être envoyé dans un dispositif approprié de récupération, non représenté, en vue de la récupération de la pyridine. Le gâteau humide du filtre est évacué par le tuyau 43 et mélangé avec l'agent stabilisant, par exemple une solution aqueuse de carbonate de potassium introduite par le tuyau 44. Le mélange de monohydrate ferrique gamma et de carbonate de potassium passe alors dans le dispositif de déshydratation 45 où il est soumis à des conditions convenables de température de manière à transformer le monohydrate en  $Fe^2O^3$  sous forme d'oxyde gamma. La masse sèche provenant du dispositif 45 est formée de  $Fe^2O^3$  sous forme gamma en mélange avec l'agent stabilisant. Avant d'employer le mélange comme catalyseur dans la synthèse de Fischer-Tropsch, il est soumis au traitement en atmosphère réductrice à température élevée. Cette phase d'activation peut être conduite par passage de la masse venant du dispositif 45 par le tuyau 46 dans la zone de réduction 47 où la masse peut être maintenue à une température de l'ordre de 480° C dans une atmosphère contenant de l'hydrogène sec pendant environ 4 heures: le catalyseur activé peut être évacué par le tuyau 48 et est prêt à l'emploi immédiat dans le processus catalytique de synthèse de Fischer-Tropsch.

Bien que la description ci-dessus avec la figure 1 à l'appui se rapporte à un procédé de réalisation de la réaction de synthèse en présence de catalyseurs sous forme de lit fixe, on fera remarquer que d'autres procédés de réalisation de la susdite réaction de

synthèse peuvent être parfois désirables. C'est ainsi que le catalyseur peut être employé sous forme d'une suspension dans un courant gazeux et envoyé dans la zone de réaction. La technique de réalisation des réactions dans une suspension de catalyseur, communément désignée par l'expression de « catalyseur fluidifié » est bien connue et par conséquent les détails de cette opération ne seront pas donnés ici. Le catalyseur employé dans le procédé de la présente invention peut être sous forme de boulettes ou de pilules dans le cas de l'opération à lit fixe ou sous forme de poudre finement divisée dans un courant gazeux dans l'opération de synthèse au moyen du catalyseur fluide.

Les exemples suivants montreront les avantages présentés par la présente invention.

*Exemple 1.* — On traite de l'oxyde ferroso-ferrique, noir, magnétique, pulvérisé au moyen de diverses quantités de  $CO^2K^2$ , ce dernier produit étant ajouté sous forme de solution aqueuse contenant 105 gr. de  $CO^2K^2$  par litre de solution. La pâte épaisse résultant de ce mélange d'oxyde et de solution aqueuse, est pétrie et séchée dans un four à circulation à la température d'environ 107° pendant 48 heures. La matière sèche est alors pulvérisée, mise sous forme de pilules de 4,5 mm. environ, chauffée pendant environ 4 heures 1/2 à la température approximative de 540° C en présence d'air et refroidie en présence d'air. Les échantillons de  $Fe^2O^3$  obtenus contiennent diverses quantités de  $CO^2K^2$  (exprimé en  $K^2O$  %) ont alors été examinés par le procédé bien connu de diffraction des rayons X. Les spectres de diffraction ainsi obtenus sont comparés avec les spectres de diffraction obtenus avec des échantillons de  $Fe^2O^3$  alpha et de  $Fe^2O^3$  gamma purs. On obtient les résultats suivants:

(Voir tableau, page 5.)

On voit que la présence de moins de 1 % en poids de  $K^2O$  (ajouté sous forme de  $CO^2K^2$ ) dans l'oxyde de fer oxydé aboutit à la formation de cristaux manifestant une structure alpha prédominante de l'oxyde, alors que des quantités supérieures donnent des cristaux à forme gamma d'oxyde prédominante.

K <sup>2</sup> O % ajouté à l'état de CO <sup>2</sup> K <sup>2</sup> de les oxydes de fer.)	RÉSULTAT DE L'ANALYSE AUX RAYONS X DES OXYDES DE FER ACTIVÉS.
0,2	Spectre normal de Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> alpha.
0,5	Spectre normal de Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> alpha avec un petit nombre de lignes supplémentaires.
1,0	Spectres de Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> alpha et de Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> gamma avec faibles lignes supplémentaires nettes.
2,0	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> gamma, plus un peu de Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> alpha. Lignes supplémentaires nettes.
5,0	<i>Idem.</i>
10,0	<i>Idem.</i>

*Exemple 2.* — Dans cet exemple on prépare comme dans l'exemple 1 des boulettes d'oxyde de fer alpha et de 0.2 % en poids de K<sup>2</sup>O et on les réduit en présence de gaz hydrogène sec pendant quatre heures à la température de 480° C environ et sous la pression atmosphérique, la vitesse d'alimentation en hydrogène étant maintenue à 1000 vol. par vol. de boulette d'oxyde de fer activé et par heure. On fait alors passer sur le catalyseur un mélange formé d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans le rapport de 1/1 sous un débit de 225 vol. par vol. de catalyseur et par heure et sous la pression de 10,5 kg./cm<sup>2</sup>. La température du lit de catalyseur est soigneusement réglée à 288° C. Les produits se séparent en une phase aqueuse, une phase liquide comprenant des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés et une phase gazeuse comprenant les gaz d'alimentation n'ayant pas réagi, de l'anhydride carbonique et des hydrocarbures gazeux. Le rendement des produits en C<sup>4</sup> et de produits plus lourds est de 146 cc. par mètre cube de mélange CO + H<sup>2</sup> chargé et 177 cc. par mètre cube de mélange CO + H<sup>2</sup> consommé. La sélectivité, c'est-à-dire le rapport de C<sup>4</sup> et produits plus lourds à C<sup>1</sup> et produits plus lourds multiplié par 100 est égale à 64,8.

*Exemple 3.* — Dans cet exemple, les boulettes formées d'oxyde ferrique gamma et de 5 % en poids de K<sup>2</sup>O préparées comme décrit dans l'exemple 1 sont réduites par l'hydrogène sec dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2. On fait de même passer un mélange de CO + H<sup>2</sup> sur le

catalyseur réduit dans les mêmes conditions opératoires que celles employées dans l'exemple 2. Le rendement en produits en C<sup>4</sup> et plus lourds est de 227 cc. par m<sup>3</sup> de CO + H<sup>2</sup> chargé et de 245 cc. par m<sup>3</sup> de CO + H<sup>2</sup> consommé. La sélectivité calculée comme dans l'exemple 2 est de 91,3. La phase aqueuse résultant des opérations ci-dessus est analysée; elle contient l'équivalent de 3,8 cc. d'alcools (calculés en alcool éthylique) par mètre cube de CO + H<sup>2</sup> consommé. Les alcools insolubles dans l'eau sont contenus dans la phase hydrocarbure liquide.

On voit par conséquent que l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de fer activé et stabilisé au moyen de plus de 1 % en poids de K<sup>2</sup>O (ajouté sous forme de CO<sup>2</sup>K<sup>2</sup>) et préparé par réduction de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> gamma donne dans la synthèse de plus grandes quantités de produits utiles qu'un catalyseur préparé par réduction d'oxyde ferrique alpha utilisé dans l'exemple 2.

*Exemple 4.* — On emploie comme catalyseur de synthèse un mélange comprenant en majeure partie Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sous forme de cristaux gamma d'oxyde et 2 % en poids de K<sup>2</sup>O (ajouté à l'état de CO<sup>2</sup>K<sup>2</sup>) préparé comme décrit dans l'exemple 1 et réduit par le procédé décrit dans l'exemple 2. On fait passer sur ce catalyseur un mélange de H<sup>2</sup> + CO dans le rapport de 1,24/1 sous un débit de 144 volumes par volume de catalyseur et par heure à la température de 288° C et sous la pression de 10,5 kg./cm<sup>2</sup>. Les produits sont séparés et mesurés; les rendements, en produits en C<sup>4</sup> et plus lourds, respectivement par rapport à H<sup>2</sup> + CO chargé et consommé sont de 174 et 225 cc. par mètre cube de gaz. Le rendement en couche aqueuse équivaut à 40 cc. par mètre cube de H<sup>2</sup> + CO consommé. La couche aqueuse contient 7,9 % en poids d'alcools (calculés en éthanol), possède une acidité de 0,331 N, ce qui montre la présence d'acides organiques et une teneur molaire en carbonyle (calculé à l'état d'acétone) de 0,192, ce qui démontre la présence de cétones et d'aldéhydes. La couche d'hydrocarbures contient une faible proportion d'hydrocarbures oxygénés solubles dans les hydrocarbures et a une densité à 20° C/4° C

de 0,795; son indice de brome est de 56. La sélectivité est de 70,6.

- Exemple 5.* — On utilise pour la synthèse catalytique un mélange comprenant en majeure partie  $\text{Fe}^{\alpha}\text{O}^{\alpha}$  sous forme de cristaux d'oxyde gamma et 10 % en poids de  $\text{K}^{\alpha}\text{O}$  (ajouté à l'état de  $\text{CO}^{\alpha}\text{K}^{\alpha}$ ) préparé et réduit comme décrit dans les exemples 1 et 2. Le gaz de synthèse comprenant 97,2 % de CO et  $\text{H}^2$  dans le rapport de 1,22/1 est envoyé sur le catalyseur sous un débit de 343 volumes par volume de catalyseur et par heure à la température de 288° C et sous la pression de 10,5 kg./cm<sup>2</sup> au manomètre.
- Les rendements en produits en  $\text{C}^4$  et plus lourds par rapport à  $\text{H}^2 + \text{CO}$  chargés et consommés sont respectivement de 168 et 225 cc. par mètre cube de gaz. La sélectivité est de 75,5.
- Exemple 6.* — On fait passer un mélange de  $\text{H}^2 + \text{CO}$  dans le rapport de 1,22/1 sur un catalyseur à l'oxyde de fer gamma réduit contenant avant réduction 4 % en poids de  $\text{K}^{\alpha}\text{O}$  (ajouté sous forme de  $\text{CO}^{\alpha}\text{K}^{\alpha}$ ) sous un débit de 317 volumes par volume de catalyseur et par heure à la température de 357° C et sous la pression de 10,5 kg./cm<sup>2</sup>. On obtient des rendements respectifs de 128 et 177 cc. de produits en  $\text{C}^4$  et plus lourds par mètre cube de  $\text{H}^2 + \text{CO}$  chargés et consommés. La sélectivité est de 59,4. Le catalyseur a été préparé et réduit conformément aux procédés décrits dans les exemples 1 et 2 et il manifeste, avant réduction, le spectre de diffraction des rayons X typiques de l'oxyde de fer gamma.
- Exemple 7.* — On traite un échantillon de  $\text{Fe}^{\alpha}\text{O}^{\alpha}$  par le procédé décrit dans l'exemple 1 à cela près qu'on n'ajoute pas de  $\text{CO}^{\alpha}\text{K}^{\alpha}$  comme agent activant. Après réduction du catalyseur mis en boulettes comme décrit dans l'exemple 2, on fait passer  $\text{H}^2 + \text{CO}$  (rapport 1,22/1) sur le catalyseur sous un débit de 215 volumes par volume de catalyseur et par heure, sous la pression de 10,5 kg./cm<sup>2</sup> au manomètre et à la température de 315° C. Les rendements respectifs en produit en  $\text{C}^4$  et plus lourds par rapport à  $\text{H}^2 + \text{CO}$  chargés et consommés sont de 91 et 110 cc. par mètre cube de gaz. La sélectivité n'est que de 40,2. Le spectre de diffraction des rayons X de

l'oxyde de fer non-activé, avant réduction, est identique au spectre normal de  $\text{Fe}^{\alpha}\text{O}^{\alpha}$  alpha.

- Exemple 8.* — Un premier échantillon de catalyseur contenant 0,2 % de  $\text{K}^{\alpha}\text{O}$  (ajouté sous forme de  $\text{CO}^{\alpha}\text{K}^{\alpha}$ ) et comprenant en proportion prépondérante d'oxyde de fer alpha est réduit comme décrit dans l'exemple 2. On fait passer du gaz de synthèse  $\text{H}^2 + \text{CO}$  dans le rapport de 1,22/1 sur le catalyseur à la température de 343° C sous la pression de 10,5 kg./cm<sup>2</sup> et sous un débit de 244 volumes par volume de catalyseur et par heure. Les rendements en  $\text{C}^4$  et produits plus lourds sont respectivement de 112 et 124 cc. par mètre cube de  $\text{H}^2 + \text{CO}$  chargés et consommés, la sélectivité étant de 43,2. La couche d'hydrocarbures contient environ 0,5 % en poids de OH et les alcools présents sont principalement en  $\text{C}^3$  et au-dessus. La couche aqueuse contient environ 1,7 % d'alcool calculé en alcool éthylique.
- On réduit comme dans l'exemple 2 un second échantillon de catalyseur contenant 1 % de  $\text{K}^{\alpha}\text{O}$  (ajouté sous forme de  $\text{CO}^{\alpha}\text{K}^{\alpha}$ ) et comprenant en quantité prédominante un mélange d'oxyde de fer alpha et gamma. On fait passer sur le catalyseur du gaz de synthèse possédant un rapport  $\text{H}^2/\text{CO}$  de 1,22/1 à la température de 343° sous une pression de 10,5 kg./cm<sup>2</sup> et à une vitesse d'alimentation de 290 volumes par volume de catalyseur et par heure. On obtient des rendements respectifs en produit en  $\text{C}^4$  et au-dessus de 165 et 191 cc. par mètre cube de  $\text{H}^2 + \text{CO}$  chargés et consommés avec une sélectivité de 65,4. La couche hydrocarbure contient environ 2 % en poids de OH. La couche aqueuse contient 7,6 % en poids d'alcool calculé en alcool éthylique. On voit que le second catalyseur donne des résultats nettement meilleurs en ce qu'il donne des rendements plus élevés en hydrocarbures utiles aussi bien qu'en hydrocarbures oxygénés.
- Exemple 9.* — On traite de l'oxyde ferroso-ferrique noir magnétique pulvérisé au moyen d'une solution aqueuse de  $\text{CO}^{\alpha}\text{Na}^{\alpha}$  de manière à former une masse qu'on sèche et qu'on oxyde par la méthode décrite dans l'exemple 1. La masse oxydée contient 2 % en poids de  $\text{CO}^{\alpha}\text{Na}^{\alpha}$ . Après réduction de la

55

60

65

70

75

80

85

90

95

masse oxydée par l'hydrogène sec au moyen du procédé décrit dans l'exemple 2 on fait passer sur le catalyseur un mélange de  $H^2$  et de  $CO$  dans le rapport de 1/1 sous une pression de  $10,5 \text{ kg./cm}^2$  à la température de  $288^\circ C$  et sous un débit de 200 volumes par volume de catalyseur et par heure. On obtient 140 cc. de produit liquide par mètre cube de gaz chargé (à l'exclusion des produits en  $C^2$  et au-dessus présents dans le gaz dégagé de l'opération). On utilise dans cet exemple, dans les mêmes conditions de synthèse décrites ci-dessus, un catalyseur contenant 2 % en poids de  $K^2O$  (ajouté à l'état de  $CO^2K^2$ ) et préparé et réduit comme décrit dans les exemples 1 et 2. Le rendement en produit liquide (à l'exclusion des produits en  $C^2$  et au-dessus présents dans les gaz de quene provenant de l'appareil) est de 120 cc. par mètre cube de gaz chargé. On voit que  $CO^2Na^2$  aussi bien que  $CO^2K^2$  constitue un agent activant et stabilisant efficace de la masse de catalyseur.

On ne se considère ici lié par aucune théorie particulière expliquant les résultats obtenus par la pratique de la présente invention. On soulignera qu'il est essentiel selon l'invention que l'oxyde de fer employé comme catalyseur subisse dans une phase intermédiaire du procédé la transformation en cristaux gamma de  $Fe^2O^2$ .

A titre d'hypothèse pour expliquer les avantages résultant de la pratique de la présente invention, on peut dire qu'on croit que les catalyseurs supérieurs sont habituellement formés de cristaux extrêmement petits, ce qui augmente la surface. Dans les anciens procédés utilisant, comme catalyseur, de l'oxyde ferrique alpha comme base principale, il est probable que la réduction directe de cristaux relativement gros de  $Fe^2O^2$  ou de cristaux relativement gros d'oxyde ferrique donne des cristaux de fer ou de sous-oxyde de fer relativement gros. D'autre part, on sait que les structures cristallines de  $Fe^2O^2$  et de  $Fe^2O^2$  gamma sont très analogues. Les données de la diffraction des rayons X démontrent que les cristaux  $Fe^2O^2$  gamma formés comme phase intermédiaire sont formés de cristaux extrêmement fins, de dimensions très inférieures à la limite supérieure de grandeur des parti-

cules colloïdales. On croit que les composés stabilisants choisis dans le groupe contenant un élément des métaux alcalins et alcalino-terreux engendrent et stabilisent la structure d'oxyde ferrique gamma qui, après réduction, donne un catalyseur de plus grande activité et sélectivité qu'on n'avait jusqu'ici obtenu à partir des oxydes de fer.

Les exemples particuliers illustrant la pratique de la présente invention n'ont été donnés qu'à titre d'exemple et ne limitent nullement la portée de la présente invention. Il est bien entendu que la présente invention concerne un catalyseur perfectionné, un procédé perfectionné de préparation de ce catalyseur et un procédé perfectionné d'obtention d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés comprenant le contact d'un mélange de  $CO$  et  $H^2$  à des températures et des pressions convenables avec un catalyseur qui, avant réduction, est formé en majeure partie de  $Fe^2O^2$  sous forme de cristaux gamma d'oxyde de fer et contient une plus faible proportion d'un agent activant ou composé de métal alcalin ou alcalino-terreux. Les hommes du métier se rendront compte que bien qu'on ait donné des exemples particuliers de températures et pressions préférées pour la conduite de l'opération, d'autres conditions peuvent être parfois désirables et peuvent être employées sans sortir du cadre de la présente invention.

#### RÉSUMÉ :

A. Un procédé de synthèse perfectionné d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés, caractérisé par les points suivants considérés séparément ou en combinaisons :

- 1° Il consiste à mettre en contact un mélange gazeux d'oxyde de carbone et d'hydrogène, sous une pression et à une température supérieures à la pression et la température atmosphériques, avec un catalyseur comportant une partie prépondérante de cristaux d'oxyde de fer gamma réduit ( $Fe^2O^2$ ) et d'une plus faible proportion d'un agent stabilisant, de manière à produire des quantités substantielles d'hydrocarbures et de composés organiques oxygénés ;

2° Ledit agent stabilisant est un composé d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, par exemple le carbonate de potassium ou de sodium;

3° La température utilisée est comprise entre 232 et 357° C et la pression comprise entre 7 et 35 kg./cm<sup>2</sup>; les produits formés sont enlevés du contact avec le catalyseur et on en récupère les hydrocarbures et les hydrocarbures halogénés;

4° La quantité d'agent stabilisant est comprise entre 1 et 15 % du poids de l'oxyde de fer gamma non réduit;

B. Procédé de préparation d'une composition convenant à l'emploi comme catalyseur caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

5° Il consiste à mélanger de l'oxyde ferrique gamma monohydraté avec un composé comprenant un élément choisi dans le groupe comprenant les métaux alcalins et alcalino-terreux, à soumettre le mélange à des conditions déshydratantes de manière à obtenir un mélange de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sous forme de cristaux gamma et d'un agent stabilisant, et ensuite à mettre ledit mélange en contact avec une atmosphère réductrice à des températures supérieures à la température ordinaire;

6° Ledit catalyseur est obtenu par mélange d'un complexe tétrapyridine-chlorure ferreux, transformation dudit complexe en oxyde ferrique gamma monohydraté, mélange de l'agent stabilisant par exemple du carbonate de potassium avec ledit oxyde ferrique gamma monohydraté et soumission du mélange à des conditions de déshydratation de manière à former un mélange comprenant une majeure partie de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sous forme de cristaux gamma et une proportion plus faible d'agent stabilisant, et enfin le contact dudit mélange avec une atmosphère réductrice à des températures supérieures à la température ordinaire;

7° Pour obtenir un catalyseur convenant à la synthèse suivant Fischer-Tropsch, on mélange de l'oxyde ferrique gamma monohydraté avec du carbonate de potassium dans la proportion de 1 à 15 % en poids calculé à l'état d'oxyde de potassium, on soumet le mélange à des conditions déshydratantes de manière à obtenir un mélange

de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sous forme cristalline gamma et de carbonate de potassium, et on soumet ledit mélange à une atmosphère contenant de l'hydrogène et à une température comprise entre 480 et 870° C;

8° On chauffe le mélange de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et d'agent stabilisant à une température supérieure à la température ordinaire de manière à transformer la majeure partie dudit Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> en Fe<sup>3</sup>O<sup>4</sup> sous une forme cristalline gamma et on met ensuite la masse en contact avec une atmosphère réductrice à des températures supérieures à la température ordinaire;

9° La température de chauffage est de l'ordre de 538° C;

10° Ledit catalyseur est préparé par mélange de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sous forme de poudre avec une solution de carbonate de potassium de manière à former une pâte aqueuse, séchage de ladite pâte pour former un gâteau solide, chauffage du gâteau en présence d'oxygène à une température de l'ordre de 540° C.

C. Composition convenant à l'emploi comme catalyseur dans la production d'hydrocarbures et d'hydrocarbures oxygénés caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

11° Il comporte un mélange intime d'une partie prépondérante de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sous forme de cristaux gamma d'oxyde et une proportion plus faible d'un agent stabilisant, comprenant un élément choisi du groupe des métaux alcalins et alcalino-terreux, ledit mélange ayant été mis en contact avec une atmosphère réductrice à une température supérieure à la température ordinaire;

12° Ledit agent stabilisant est présent dans le mélange en quantité comprise entre 1 et 15 % en poids calculé à l'état d'oxyde dudit élément;

13° La composition catalysante est formée de 95 % environ d'oxyde de fer sous forme de cristaux gamma d'oxyde Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et de 5 % environ d'un carbonate d'un métal alcalin, calculé à l'état d'oxyde du métal.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SCHOTZ, RIEUX, BRUNDEL et POY.



Fig. 1

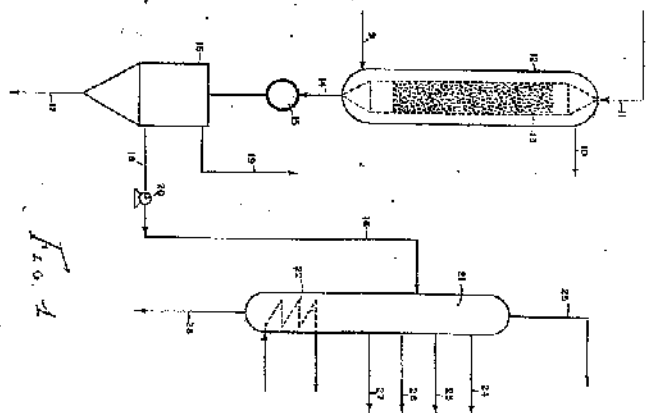


Fig. 1

Fig. 2

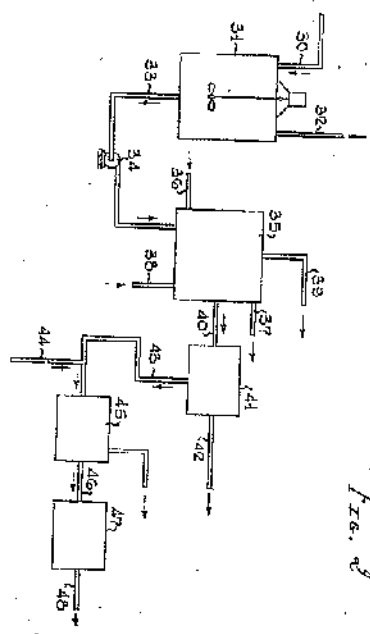


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 3

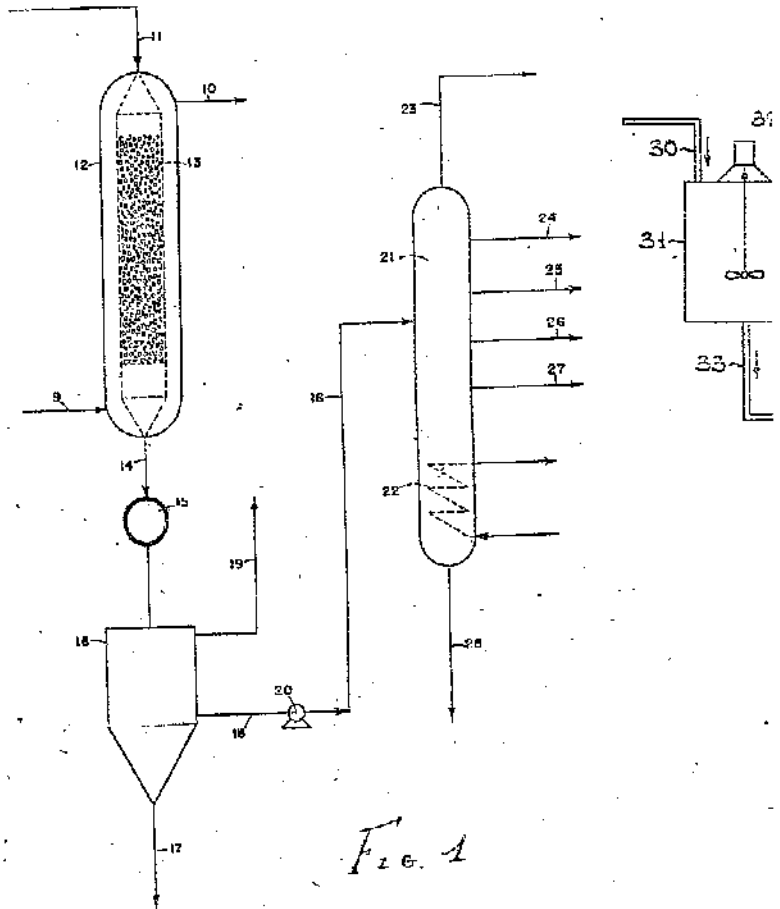


Fig. 1

FIG. 2

