

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 2.

N° 963.531

**Synthèse des hydrocarbures.**

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

Demandé le 22 mars 1948, à 14<sup>h</sup> 3<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 4 janvier 1950. — Publié le 12 juillet 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 9 mai 1947, aux noms de Virginia L. Cain et Charles E. Hemming. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à des perfectionnements dans la synthèse des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés en faisant réagir l'oxyde de carbone avec l'hydrogène en présence d'un catalyseur au fer pulvérisé sous forme d'un lit fluidifié. La présente invention a plus particulièrement trait à des perfectionnements à ladite synthèse permettant de freiner la formation de matières carbonées sur le catalyseur ou dans celui-ci.

Il est bien connu d'effectuer la synthèse des hydrocarbures en faisant réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène en présence d'un catalyseur au fer, lorsque celui-ci est un catalyseur à base de fer sous forme d'un lit stationnaire. Une récente découverte dans cette branche a consisté en l'usage d'un catalyseur pulvérisé fluidifié au lieu d'un catalyseur à lit fixe ou stationnaire. La pratique du catalyseur fluidifié présente beaucoup d'avantages sur celle du type à lit fixe, car la première permet un débit et une conversion plus élevés que celle du type à lit stationnaire avec des quantités de catalyseur comparables. La réaction est fortement exothermique, et dans l'opération du type à lit stationnaire, afin de régler les températures, il est nécessaire d'avoir recours à des tubes réfrigérants extrêmement rapprochés disposés au sein de la masse du catalyseur. Au contraire, dans la pratique du catalyseur du type fluide,

par suite de la nature constitutive de ce dernier, grâce à laquelle on peut obtenir un mélange complet de toutes les parties du catalyseur, le problème du refroidissement n'est pas aussi difficile, et, comme les dangers de surchauffe, provoquant des points de surchauffe locaux sont évités, il est possible de pratiquer le procédé de synthèse des hydrocarbures utilisant un catalyseur à lit fluidifié à des niveaux élevés de conversion et à des températures élevées, sans dégrader le produit.

L'usage d'un catalyseur au fer pulvérisé sous forme d'une masse dense, turbulente, bouillonnante, couramment connu sous le nom de lit fluidifié, a toutefois posé de nouveaux problèmes. L'un d'eux consiste en ce que, comme la réaction provoque habituellement un dépôt de matières carbonées dans ou sur les particules de fer pulvérisé, le fer subit une désagrégation ou une détérioration physique. Ce résultat n'est pas à souhaiter, parce qu'il rend difficile le maintien du fer sous forme d'une masse fluidifiée bien mélangée, s'il contient une grande quantité de fines particules de fer, par exemple une proportion prépondérante de particules à dimension de 0 à 20 microns. L'expérience a démontré qu'un lit bien fluidifié doit posséder une quantité prépondérante de particules présentant une dimension particulière supérieure à 20 microns, par exemple 60 %, 60

présentant une dimension particulière de 20 à 200 microns. Mais, comme on l'a dit, on a trouvé que dans le fonctionnement d'une installation utilisant un catalyseur au fer à lit fluidifié, dans le procédé de synthèse des hydrocarbures, après un intervalle de temps, par exemple un intervalle de fonctionnement de 100-200 heures, les dépôts carbonés qui se forment sur le catalyseur provoquent la désagrégation physique de ce dernier et il en résulte qu'il contient, comme indiqué, une quantité excessive de fines, c'est-à-dire de matière de dimension au-dessous de 20 microns. Il est non seulement difficile de maintenir le fer en une suspension bien fluidifiée et dense lorsqu'il renferme d'aussi grandes quantités de fines, mais il se présente un autre désavantage consistant en ce qu'il est virtuellement impossible de récupérer une quantité sensible de ces fines et de les renvoyer à la phase dense. Il est difficile, sinon impossible, de retirer ces fines des vapeurs et de les renvoyer au lit, à l'aide de séparateurs centrifuges, de précipitateurs électriques, de filtres et similaires, et, par suite, le résultat final est qu'elles passent à travers les appareils de récupération et se trouvent dans le produit liquide ou condensat. Les fines qui passent à la partie supérieure présentent un problème difficile non seulement en ce qui concerne le système de récupération et de purification, mais dans les lits eux-mêmes lorsqu'elles sont présentes en une quantité trop élevée; elles abaissent le taux de transfert de chaleur du catalyseur vers les surfaces de refroidissement, et elles affectent ainsi défavorablement une des propriétés importantes d'un lit fluidifié.

On a maintenant découvert que le taux de formation de carbone sur le catalyseur peut être réduit, et que l'on peut ainsi empêcher ou réduire la tendance qu'a la poudre d'un catalyseur au fer dans un lit fluidifié de se désagréger. En quelques mots, les perfectionnements consistent à conditionner au préalable le catalyseur et également à maintenir une pression partielle élevée d'hydrogène dans la zone de réaction, de telle façon que la tendance à la formation de carbone est empêchée et, avec elle, la tendance à la détérioration des particules de fer, le tout étant expliqué plus en détail ci-après.

Le but de l'invention, par conséquent, con-

siste à réaliser un procédé de synthèse des hydrocarbures utilisant un catalyseur au fer pulvérisé sous forme d'un lit fluidifié, dense et de telle façon que la formation de matière carbonée soit empêchée.

D'autres buts de l'invention apparaîtront d'après la description suivante plus détaillée.

Le dessin annexé montre schématiquement les parties essentielles d'une installation permettant de pratiquer une forme de réalisation préférée de l'invention. Sur le dessin, 1 représente un appareil de réaction ayant la forme d'un cylindre avec une base conique et chapeau convexe, A l'intérieur de l'appareil de réaction on a disposé un organe muni d'ouvertures G. La charge, c'est-à-dire les gaz renfermant l'oxyde de carbone et l'hydrogène, entrent dans l'appareil à réaction par la conduite 3 et montent dans l'appareil à réaction qui contient une masse de catalyseur au fer pulvérisé à dimension particulière de 0 à 200 microns. Bien qu'une certaine latitude soit permise en ce qui concerne la distribution des dimensions particulières, on a trouvé que l'on obtient de bons résultats lorsqu'on s'en tient aux dimensions particulières suivantes :

- % en poids de 0-20 microns, 20;
- % en poids de 20-40 microns, 30;
- % en poids de 40-80 microns, 30;
- % en poids de 80 +, 20.

Afin de maintenir le fer sous la forme d'un lit fluidifié, il est nécessaire et désirable de faire monter les vapeurs dans ledit lit à une vitesse superficielle de 7,5 à 60 cm/seconde, de préférence à une vitesse superficielle d'environ 21 cm/seconde. Par « vitesse superficielle », on entend la vitesse du gaz dans l'appareil à réaction lorsque celui-ci ne contient pas de catalyseur aux températures et pressions de l'appareil à réaction.

Les réactifs passent en remontant à travers le lit du catalyseur dans des conditions qui seront décrites plus loin en détail, et la conversion désirée se produit. Le produit est retiré par une conduite 10 et évacué dans un dispositif de séparation des solides 12 dans lequel sont retirés les solides entraînés, puis renvoyés à l'appareil à réaction par une conduite 13. Le produit pratiquement débarrassé du catalyseur entraîné est retiré du séparateur de solides 12 par la conduite 14 et on le fait passer par un réfrigérant 20 dans lequel le

produit est refroidi à une température suffisamment basse pour condenser l'eau et la plus grande partie des hydrocarbures, puis le produit total est retiré du réfrigérant 20 par la conduite 21 et évacué dans un cylindre de séparation 22. Le produit liquide et l'eau sont retirés du cylindre 22 par la conduite 27 et amenés à un système de récupération 28. Dans ce système de récupération, les alcools et les autres hydrocarbures oxygénés sont séparés de l'essence, du gazoil et des autres hydrocarbures suivant des procédés connus qui n'ont rien à voir avec le principe même de la présente invention. Une partie gazeuse est retirée du séparateur 22 par la conduite 23 qui renferme de l'oxyde de carbone non converti et de l'hydrogène, un gaz inerte tel que de l'azote et des hydrocarbures gazeux légers et de l'anhydride carbonique. On peut remettre ces gaz en circuit par la conduite 26 vers la conduite 3. Une autre partie de cette matière gazeuse peut toutefois être évacuée dans un laveur à huile 24 et traitée afin de récupérer les hydrocarbures qui sont alors distribués au système de récupération 28, tandis que les gaz non dissous sont rejetés du système par la conduite 25.

Si l'on considère de nouveau l'appareil de réaction, le lit fluidifié du catalyseur s'étend de G à un niveau supérieur L bien défini de phase dense, lorsque l'appareil de réaction fonctionne convenablement. Au-dessus du niveau de la phase dense L se trouve une phase diluée, c'est-à-dire une région dans laquelle le catalyseur est dégagé et séparé des vapeurs. Il est donc possible de séparer la plus grande partie du catalyseur des vapeurs à l'intérieur de l'appareil à réaction. Toutefois, lorsqu'il se trouve un dépôt de carbone sur le catalyseur, ledit catalyseur est atéré et le niveau L se dilate, remplit l'appareil de réaction et même s'en échappe, et la densité, qui devrait être de l'ordre de 640 à 960 kg/m<sup>3</sup>, tombe à une valeur de 240 à 320 kg/m<sup>3</sup>, quand on se sert d'un catalyseur au fer.

Une caractéristique de l'invention consiste en ce que, tandis que la formation de carbone dans ou sur le catalyseur ne peut pas être complètement évitée sans une diminution sérieuse des rendements en produits désirés, il est néanmoins possible, suivant les procédés ici décrits, d'obtenir de bons rendements en produits désirés et en même temps de retarder la formation sur

le catalyseur de sorte que la formation des fines est retardée et que le remplacement du catalyseur s'effectue à un taux raisonnable. Mais cette invention comporte également le retrait du catalyseur par une conduite 16 munie d'une vanne, pour être traité de nouveau, par exemple par frittage dans une installation non représentée, puis broyé et renvoyé à l'appareil de réaction par la conduite 18.

Le catalyseur ajouté à l'appareil de réaction par la conduite 18 est également, de préférence, d'une constitution telle qu'il soit actif et d'une composition chimique désirable. Par exemple, il devra posséder une teneur en alcali de 0,2 à 0,8 pour cent en poids de K<sub>2</sub>O par rapport au Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'oxygène devra être réduit par hydrogénation à moins de 15 %, par exemple, entre 5 à 10 %.

Le catalyseur devra contenir de 1,0 à 3,5 % en poids de carbone sous forme de « carbure ». Ce carbone-carbure se trouve surtout sous la forme de Fe<sup>3</sup>C, et peut se former au mieux en soumettant le catalyseur à un traitement préalable par un gaz riche en CO dans lequel une pression partielle de CO est inférieure à 7 kg/cm<sup>2</sup> absolu, de préférence, de 1,7 à 5,3 kg/cm<sup>2</sup>, à des températures de 55 à 165° C au-dessous de la température de synthèse des hydrocarbures, pendant un intervalle de temps propre à obtenir le degré désiré de carbure. Cette température sera de 150 à 205° C. Ce conditionnement préalable du catalyseur avec le CO peut s'effectuer dans l'appareil à réaction avant la réaction de synthèse ou dans un récipient séparé.

Bien entendu, il est, de même important que la teneur optimum en carbone « carbure » du catalyseur soit maintenue dans l'appareil de réaction pendant la réaction de synthèse. On a trouvé que la teneur en carbone-carbure est sensible à la pression partielle de l'hydrogène en proportion inverse au dépôt de carbone de nature autre que le carbure sur le catalyseur produisant la désagrégation, c'est-à-dire que les pressions partielles plus élevées d'hydrogène forment davantage de carbone-carbure et moins de carbone de nature autre que le carbure extrinsèque, fixe, provoquant la désagrégation du catalyseur. Ainsi qu'il est décrit plus loin, lorsque la pression partielle d'hydrogène diminue en dessous de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> absolu pour une température de 343° C en utilisant un cataly-

seur activé et fluidifié au fer dans la synthèse des hydrocarbures, la teneur en carbone-carbure diminue au-dessous de la quantité de 1 % désirée.

PRESSION PARTIELLE D'HYDROGÈNE.	POIDS CARBONE-CARBURE.	
	Kg/cm <sup>2</sup> .	p. 100.
15,9	2,5	
11,9	1,3	
9,0	0,9	
5,2	0,6	

Comme indiqué précédemment, la teneur en carbone-carbure doit être maintenue au-dessus de 1 %, non seulement pour diminuer la formation de carbone fixe à la même pression partielle d'hydrogène, mais aussi afin de produire de bons rendements en hydrocarbures liquides. On a trouvé que lorsque la teneur en carbure augmente de 1,3 à 2,3 % en poids, la sélectivité à l'égard du carbone diminue de 75 % à la même pression partielle d'hydrogène et à la même température. Les données suivantes indiquent aussi l'effet du carbone-carbure sur les rendements en hydrocarbures liquides pour deux essais typiques de synthèses d'hydrocarbures, les autres conditions de l'opération restant les mêmes (c'est-à-dire, la température, le catalyseur fluidifié au fer, le taux d'alimentation, etc.).

P. 100 EN POIDS de CARBONE-CARBURE.	PRESSION PARTIELLE d'hydrogène.	P. 100 D'HYDROGÈNE dans l'alimentation totale.	Cm <sup>3</sup> DE C <sub>2</sub> + PAR M <sup>3</sup> DE H <sub>2</sub> , CO CONSOMMÉS.
2,3	0,130 kg/cm <sup>2</sup>	45,1	174
1,6	0,137 —	46,9	154

Par carbone « fixe », on entend, comme indiqué, du carbone formé sur le catalyseur sous une forme autre que du carbure de fer. Ce carbone fixe comprend une matière carbonée que l'on peut extraire au moyen d'un solvant hydrocarboné et, naturellement, un carbone non extractible.

Ainsi qu'il a été indiqué précédemment, le but de la présente invention est de réaliser une opération de synthèse d'hydrocarbures dans des conditions permettant d'obtenir de bons rendements de produits normalement liquides et, en même temps, de supprimer la tendance à la désagrégation du catalyseur. On a trouvé que la pression partielle de l'hydrogène de la matière gazeiforme, entrant dans la zone de réaction I par la conduite 3, a un effet important sur le

taux de carbone sur le catalyseur. Ce taux de dépôt de carbone ne peut être empêché entièrement, mais on peut le contrarier au point qu'une proportion non supérieure à 1/2 à 1 % en poids du carbone converti dans l'appareil de réaction en hydrocarbures et en hydrocarbures oxygénés, soit transformée en dépôts carbonés dans le catalyseur ou sur celui-ci. A cet égard, on a trouvé que la pression partielle d'hydrogène est sensible aux conditions de température qui règnent à l'intérieur de la zone de réaction, et, en général, on peut dire ici que des températures plus élevées demandent des pressions partielles plus élevées. Par exemple, si on augmente la température dans la zone de réaction de 14° C, avec une même pression partielle d'hydrogène, on double la vitesse de formation du carbone. Cela veut naturellement dire qu'aux températures plus élevées, la pression partielle d'hydrogène doit être augmentée, afin d'éviter un degré indésirable de formation de carbone. Lorsqu'on opère dans les limites de 288 à 400° C, il est nécessaire de maintenir une pression partielle d'hydrogène d'au moins 5,2 à 17,6 kg/cm<sup>2</sup> et ne dépassant pas 35 kg/cm<sup>2</sup>.

On a indiqué ci-dessous trois exemples de réalisation particuliers de l'invention et dans chaque cas les catalyseur, température, pression, et taux d'alimentation étaient les suivants :

Catalyseur (1) :

Température dans la zone de réaction, 337° C;

Pression dans la zone de réaction, 28 kg/cm<sup>2</sup>;

Taux de l'alimentation fraîche, 3,44 m<sup>3</sup> (H<sub>2</sub> + CO)/heure/kg de catalyseur.

Voici une analyse typique d'un catalyseur fraîchement préparé :

CuO, 0,09;

SiO<sub>2</sub>, 1,09;

Fe, 66,1;

Mn, 1,09;

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,45;

MgO, 0,09;

O<sub>2</sub>, 27,0;

NiO, 0,07;

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,05;

K<sub>2</sub>O, 1,10.

(1) Le catalyseur était un catalyseur de synthèse de l'ammoniac activé avec du carbonate de potassium ajouté.

Dans les exemples ci-dessous, la pression partielle d'hydrogène fut modifiée comme suit : Dans l'essai B, elle fut modifiée de celle de l'essai A en changeant le rapport d'hydrogène à l'oxyde de carbone par addition d'hydrogène à la charge fraîche, mais en se servant du

même taux de recyclage des gaz (conduite 26); et dans l'essai C, elle fut modifiée de celle de l'essai B en changeant le taux de recyclage des gaz avec le même rapport de charge fraîche hydrogène-oxyde de carbone que dans l'essai B.

ESSAI.	A.	B.	C.
Charge fraîche — p. 100 H <sup>2</sup> .....	69	62	64
CO.....	27	33	32
CO <sup>2</sup> .....	1	0	0
Autres gaz.....	3	5	4
H <sup>2</sup> /CO.....	2,5	1,9	2,0
Rapport de recyclage.....	2	2	6
Charge totale — p. 100 H <sup>2</sup> .....	53	42	18
CO.....	10	13	6
CO <sup>2</sup> .....	1	11	10
Autres gaz.....	36	35	66
Pression partielle de H <sup>2</sup> , kg/cm <sup>2</sup> absolu.....	15,40	11,95	5,2
Formation de carbone, poids p. 100 CO converti en hydrocarbures et matières oxygénées.....	0,07	0,14	1,3
Rendement liquide, cc C <sup>+</sup> / m <sup>3</sup> de H <sup>2</sup> et CO consommés.....	129	178	186

Les résultats ci-dessus indiquent que la pression partielle d'hydrogène à une température et une pression totale données affectent le taux de dépôts carbonés formés dans le catalyseur ou sur celui-ci. Ainsi, lorsque la pression partielle d'hydrogène est de 15,8 kg/cm<sup>2</sup>, le carbone fut formé au taux de 0,07 % de l'oxyde de carbone converti en hydrocarbures et hydrocarbures oxygénés. Lorsqu'on a abaissé la pression partielle d'hydrogène à 11,95 kg/cm<sup>2</sup>, ce taux fut augmenté à 0,14 % en poids. Lorsque dans l'essai C, la pression partielle d'hydrogène fut abaissée à 5,2 kg/cm<sup>2</sup>, ce taux fut de 1,3 %. Dans les deux premiers cas, il se produisit une faible désagrégation du catalyseur et une faible dilatation du lit, mais dans le cas C, la dilatation fut considérable, environ 30 % en 140 heures d'opération, ce qui constitue un résultat très indésirable. Il ressort clairement des résultats ci-dessus, par conséquent, que pour une température d'environ 337° C, la pression partielle d'hydrogène devrait être de l'ordre de 11,95 kg/cm<sup>2</sup> car cette façon d'opérer assurera une formation de carbone à un taux raisonnablement réduit et donnera en même temps de bons rendements en produits désirés. On a trouvé que les rendements en produits désirés ne se trouvaient pas modifiés d'une façon marquée en élevant la pression totale dans l'appareil de réaction à des valeurs aussi élevées

que 84 à 105 kg/cm<sup>2</sup>. Il en résulte que la formation de carbone peut être réglé entre certaines limites avec une composition des gaz d'alimentation, un taux de recyclage et une température de fonctionnement données. Pour des opérations à l'échelle industrielle, une formation de carbone au taux de 0,5 % en poids d'oxyde de carbone converti en hydrocarbures et hydrocarbures oxygénés est acceptable en ce sens que moins de 40 % des particules de 0 à 20 microns peuvent être maintenues dans l'appareil de réaction en ajoutant moins d'environ 10 % en poids de catalyseur dans l'appareil de réaction par jour, ce catalyseur ajouté étant soit neuf, soit re-traité, ne contenant aucune matière dans les limites de 0 à 20 microns. Les dimensions particulaires et la densité du catalyseur dans l'appareil de réaction et la fluidification dans l'appareil de réaction resteront constantes car, pour une formation de seulement 0,5 % en poids de carbone, la formation de catalyseur de 0-20 microns sera de moins de 10 % du catalyseur par jour. Comme, toutefois, les hautes pressions sont coûteuses et tendent à réduire les rendements en hydrocarbures liquides, la pression minimum partielle d'hydrogène pour diverses températures opératoires sont données dans le tableau suivant d'après de nombreux essais effectués dans des installations-témoins.

TEMPÉRATURE.	PRESSION PARTIELLE D'HYDROGÈNE.
315° C	7,0 kg/cm <sup>2</sup> absolu.
343° C	10,5 —
371° C	16,9 —

Il est, en général, désirable d'opérer à la température la plus élevée compatible avec la pression opératoire économiquement praticable. La température plus élevée donne une conversion plus élevée de gaz d'alimentation en produits désirables, une teneur plus grande des hydrocarbures en oléfines, une teneur plus grande en essence des hydrocarbures liquides et un indice d'octane plus élevé de l'essence avant et après le traitement de matières telles que la hauxite.

Il est évident, pour ceux qui sont au courant de cette technique, que la pression partielle d'hydrogène peut être modifiée au moyen de différents dispositifs dans le procédé ou de changements dans le mode opératoire. Ainsi qu'il a été indiqué précédemment, une pression totale plus élevée pour la même composition de gaz dans l'appareil à réaction donnera une pression partielle d'hydrogène plus élevée et moins de formation de carbone. Pour une pression totale donnée, la pression partielle d'hydrogène peut être modifiée en changeant la composition du gaz. On peut augmenter le pourcentage d'hydrogène dans l'alimentation fraîche pour une même quantité d'oxyde de carbone dans l'alimentation fraîche. Des diminutions dans le rapport de recyclage augmenteront la pression partielle d'hydrogène, parce que la teneur en hydrogène du gaz recyclé est moindre que celle du gaz d'alimentation, par suite de la consommation d'hydrogène au cours de la réaction et de la dilution de l'hydrogène par l'anhydride carbonique et les gaz hydrocarbonés légers. L'addition d'eau à la réaction augmente également la pression partielle d'hydrogène, parce qu'elle supprime la consommation d'hydrogène dans la réaction. Finalement l'élimination de l'anhydride carbonique de l'alimentation fraîche ou des gaz de recyclage aura pour effet d'augmenter la pression partielle d'hydrogène, par suite de la dilution diminuée par l'anhydride carbonique et par suite de la réaction réduite de l'hydrogène avec l'anhydride carbonique pendant la réaction.

Pour récapituler brièvement, on a trouvé que le procédé de synthèse des hydrocarbures peut

être sensiblement perfectionné, dans le cas où l'opération est pratiquée en réduisant les oxydes du carbone par l'hydrogène en présence d'un lit fluidifié de catalyseur pulvérisé au fer, en réglant la pression partielle de l'hydrogène entre des limites fixes, principalement en fonction de la température régnant dans la zone de réaction. En opérant à des températures entre 300 et 400° C, ce qui constitue la gamme générale habituelle de températures pour ce procédé, la pression partielle d'hydrogène des gaz dans la zone de réaction devrait être de 5,27 à 35 kg/cm<sup>2</sup>, de préférence de 7 à 17,6 kg/cm<sup>2</sup>. En conditionnant le catalyseur au préalable, soit dans l'appareil à réaction, avant la phase de production, soit dans un récipient séparé, au moyen de CO pur ou d'un gaz riche en CO, on forme du carbure de fer. Le traitement préalable est pratiqué à une température relativement basse. Ce traitement préalable conjointement avec une pression partielle d'hydrogène élevée maintenue dans la zone de réaction pendant la synthèse, transforme le catalyseur au fer en poudre en un état actif qui résiste en même temps à la fragmentation dudit catalyseur pendant la synthèse des hydrocarbures.

Bien qu'on ait décrit en détail un catalyseur particulier et qu'on ait donné sa composition, il est entendu que d'autres catalyseurs au fer convenablement activés peuvent être utilisés. Ces catalyseurs comprennent, par exemple, des cendres de pyrite concrétionnées, de l'oxyde de fer rouge, du fer obtenu au moyen d'un pistolet dit de « métallisation » et diverses autres formes de fer. On a reconnu que la désagrégation du catalyseur, avec une quantité donnée de dépôt carboné sur ou dans le catalyseur, dépend, dans une certaine mesure, de la résistance physique des particules du catalyseur et, par suite, les limites de la pression partielle d'hydrogène peuvent être modifiées quelque peu suivant le type particulier de catalyseur utilisé.

#### RÉSUMÉ.

Procédé de synthèse des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés, dans lequel un mélange gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est introduit dans une zone de réaction renfermant un lit fluidifié de catalyseur pulvérisé au fer préalablement traité par un gaz contenant du CO, caractérisé par les

points suivants séparément ou en combinaisons:

- 1° On réduit le dépôt des matières carbonées sur le catalyseur en maintenant une pression partielle absolue d'hydrogène dans la zone de réaction comprise entre 10,5 et 19 kg/cm<sup>2</sup>;
- 2° Le catalyseur au fer est un catalyseur de synthèse de l'ammoniaque;
- 3° Le catalyseur est activé par un composé de potassium;
- 4° Le catalyseur est traité au préalable par un gaz riche en CO à des températures inférieures d'environ 55° C à la température de synthèse;
- 5° La température dans la zone de réaction

est maintenue à une valeur suffisamment élevée 15 pour provoquer la formation d'une fraction d'essence renfermant des quantités sensibles d'oléfines;

6° Le mélange gazeux venant en contact à l'origine avec le catalyseur pulvérisé au fer 20 dans la zone de réaction contient de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sous un rapport moléculaire ne dépassant pas environ 2 à 1.

Société dite :  
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :  
SINGHNOT, RICHY BURNBELL et PONT.

