

192

Catalyseurs perfectionnés et leur procédé de préparation.

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

Demandé le 28 avril 1948, à 14^h 7^m, à Paris.

Déposé le 28 juin 1950. — Publié le 9 janvier 1951.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 30 juillet 1947, aux noms de MM. James F. BLACK et Kenneth K. KEARBY. — Déclaration du déposant.)

La présente invention concerne des transformations catalytiques et des catalyseurs perfectionnés pour ces transformations. Plus particulièrement, l'invention concerne des catalyseurs perfectionnés à base de fer pour la synthèse par catalyse d'hydrocarbures normalement liquides et de composés oxygénés d'hydrocarbures à partir de CO et de H².

Les catalyseurs du type au fer sont normalement employés dans la synthèse des hydrocarbures à des températures relativement hautes d'environ 232 à 427°C et sous des pressions absolues relativement élevées d'environ 3-100 atmosphères, ou plus, pour obtenir en majeure partie des produits oxygénés et des produits non saturés d'où l'on peut extraire des combustibles pour moteurs à indice d'octane élevé.

La sensibilité extrême à la température et la perte relativement rapide de l'activité du catalyseur dans la synthèse des hydrocarbures ont conduit, dans ces dernières années, à des essais divers et à des propositions pour employer la technique dite à « catalyseur fluide » dans laquelle le gaz de synthèse est mis en contact avec un lit turbulent dense de catalyseur finement divisé et fluidifié par les produits et les réactifs gazeux. Cette technique permet le remplacement du catalyseur sans interruption du procédé et elle améliore grandement le réglage des températures. Toutefois, l'adaptation de la synthèse des hydrocarbures à la technique des catalyseurs fluides a rencontré de sérieuses difficultés, en particulier lorsqu'on utilise des catalyseurs au fer.

L'application de la technique des catalyseurs fluides exige, en plus des caractéristiques usuelles qui déterminent l'activité du catalyseur telles que le rendement total désiré et la durée de l'activité du catalyseur, l'aptitude à la fluidification et la résistance à la désagrégation. Aucun

des catalyseurs utilisés dans la technique antérieure ne répond de manière satisfaisante à toutes ces exigences.

Les catalyseurs au fer sont ordinairement préparés par réduction d'oxydes de fer synthétiques ou naturels, ou par la décomposition des fer-carbonyles. L'activité catalytique étant accrue par des activateurs tels que les divers composés des métaux alcalins ou les oxydes de chrome, de zinc, d'aluminium, de magnésium, de manganèse, les métaux des terres rares et autres, en petites quantités d'environ 1-10 %. Alors que certains de ces catalyseurs présentent d'excellentes caractéristiques du point de vue de l'activité, ils sont tous, sans exception, insuffisants en ce qui concerne l'aptitude à la fluidification ou la résistance à la désagrégation, ou même à la fois en ce qui concerne ces deux propriétés particulièrement lorsqu'ils sont utilisés industriellement pendant des durées de plusieurs centaines d'heures. Même les catalyseurs fluidifiés obtenus à partir du fer fritté, qui se sont révélés présenter d'excellentes caractéristiques de résistance et de fluidification, montrent des signes de désagrégation dans les opérations de longue durée.

On a constaté que la cause de ce manque général de résistance mécanique ou de cette diminution régulière de résistance mécanique au cours d'une opération réside dans le taux élevé du dépôt de carbone sur le catalyseur tel qu'il se produit dans les conditions nécessaires à la synthèse utilisant des catalyseurs au fer. La désagrégation du catalyseur qui accompagne un dépôt excessif de carbone est considérée comme le résultat d'un transport du carbone dans le réseau du fer par le mécanisme d'une formation de carbure interstitiel suivie d'une désagrégation de carbure pour libérer le carbone. Ce processus peut se poursuivre jusqu'à ce que

Prix du fascicule : 25 francs.

la masse du catalyseur contient environ 99 % de carbone.

On comprendra, par ce qui précède, qu'un catalyseur au fer qui présente une activité et une sélectivité satisfaisantes en ce qui concerne la synthèse et qui puisse être utilisé dans une exploitation industrielle sans se désagréger sensiblement du fait du dépôt de carbone, est un besoin qui se fait fortement sentir dans la technique de la synthèse. Ce défaut des catalyseurs au fer a été le principal obstacle dans tous les essais d'application de la technique des catalyseurs fluides à la synthèse des hydrocarbures par catalyseurs au fer.

La présente invention surmonte cet obstacle et, à cette fin, son but principal est la réalisation de catalyseurs au fer perfectionnés pour la synthèse catalytique des hydrocarbures à partir du CO et de H².

L'invention a encore pour autres buts :

— la mise en œuvre d'un procédé perfectionné de synthèse des hydrocarbures en présence de catalyseurs au fer qui ne soient pas sujets à une désagrégation excessive, par suite du dépôt de carbone;

— la mise en œuvre d'un procédé perfectionné de synthèse des hydrocarbures utilisant la technique du catalyseur fluidifié en présence de catalyseurs au fer présentant une résistance à la désagrégation beaucoup plus grande pendant toute la durée des opérations sur le plan industriel.

On exposera dans la description ci-après d'autres buts et avantages de l'invention.

Conformément à l'invention, le dépôt de carbone sur les catalyseurs de synthèse au fer est sensiblement réduit, et la désagrégation du catalyseur pratiquement éliminée, en combinant le fer avec un autre élément métallique soluble dans les lessives alcalines ou dans des solutions oxydantes contenant des lessives alcalines, et qui n'a pas d'effet préjudiciable sur la synthèse des hydrocarbures, pour former un composé intermétallique présentant un réseau cristallin composé exclusivement de fer et de l'autre élément métallique. On préfère utiliser des alliages ou des composés intermétalliques de fer et de silicium ou de fer d'aluminium, ou à la fois de fer, de silicium et d'aluminium, qui ont été reconnus comme donnant les meilleurs résultats. Un ou plusieurs des éléments tels que le plomb, l'étain, le manganèse, le chrome, le vanadium, le titane, et autres, peuvent être utilisés comme constituants pour former des alliages en combinaison avec le fer. Les proportions relatives des éléments dans ces composés peuvent varier dans de larges limites. Toutefois, la teneur en fer ne doit pas être inférieure à 10% environ.

Sans vouloir limiter l'invention à une théorie précise quelconque ou à un mécanisme de réaction probable, on pense que la liaison de l'atome de fer à des éléments de ce type empêche le fer d'entrer en combinaison avec le carbone pour former des carbures facilement décomposables.

Comme exemples de composés utiles de ce type, on peut citer le ferro-silicium (74 % de Fe, 26 % de Si ou 52 % de Fe, 48 % de Si), le ferro-chrome (31 % de Fe, 68 % de Cr, 1 % de Si), l'alliage V-7 (34 % de Fe, 31 % de Cr, 20 % de Si, 14 % de Mn, 1 % de Ti), le ferrotitane (23,2 % de Ti, 72,7 % de Fe, 3,2 % de Si, 9,9 % de C), le ferro-vanadium (47 % de Fe, 52 % de V, 1 % de Si), le ferro-bore (80 % de Fe, 19 % de B, 1 % de Si), le ferro-aluminium (85 % de Fe, 15 % d'Al; 50 % de Fe, 50 % d'Al, ou 40 % de Fe, 80 % d'Al).

On a en outre constaté que le degré du dépôt de carbone et de désagrégation des catalyseurs du type décrit ci-dessus est encore réduit et que l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs sont considérablement augmentées lorsqu'ils sont, avant d'être utilisés, superficiellement attaqués par un agent alcalin qui enlève, d'une manière sélective, de la surface du catalyseur au moins un des éléments combinés avec le fer. Des agents qui conviennent à cette fin comprennent les lessives alcalines de concentration diverses, les meilleurs résultats étant obtenus en utilisant des lessives alcalines caustiques, en particulier des lessives de potasse caustique, d'une concentration de 5 à 40 % environ. Certains de ces agents d'attaque du catalyseur tels que KOH ou NaOH agissent en même temps comme activateurs du catalyseur lorsqu'on les laisse sur ce dernier.

La durée de l'attaque dépend principalement de la température, de la concentration de la lessive et de la nature de l'élément à retirer du catalyseur. Bien que cette durée puisse varier de quelques minutes à plusieurs heures, il est important pour les propriétés du catalyseur, en ce qui concerne la résistance à la désagrégation et la faible aptitude à la cokéfaction, qu'une petite portion seulement des éléments ajoutés soit retirée de la surface du catalyseur et que la majeure partie du fer rester liée à un autre élément. C'est ainsi qu'on a constaté que les meilleurs résultats pouvaient être obtenus en retirant 0,5 à 10% environ du constituant autre que le fer, par rapport à la totalité du catalyseur, par attaque des catalyseurs à base d'alliages et constitués de particules qui, pour la plupart, peuvent passer approximativement à travers des tamis de 150 à 44 microns. Par exemple, dans le cas d'alliages au silicium, dont les particules ont les dimensions ci-dessus, on retire

par l'attaque de préférence de 1,5 à 3 % du silicium, évalué par rapport à la totalité du catalyseur.

On peut préparer un catalyseur au fer propre aux fins de la présente invention en mélangeant les oxydes des métaux constitutifs et en faisant suivre ce mélange d'une réduction par un gaz réducteur tel que H^2 à une température à laquelle se produit la réduction des oxydes en ces éléments et en solution solide. Lorsque les éléments constitutifs sont présents à l'état réduits, ils peuvent être fondus ensemble, de préférence en l'absence d'oxygène. D'autres procédés classiques de préparation des composés du type envisagé peuvent être utilisés.

Le composé de fer préparé au préalable peut être attaqué ou mordu par mélange avec une solution mordante alcaline appropriée, après quoi l'excès d'agent d'attaque peut être éliminé par lavage à l'eau, le catalyseur séché en atmosphère inerte et le composé sec réduit à une température d'environ 370-590° C. Il peut être ultérieurement fritté en atmosphère inerte ou réductrice à des températures de 535-870° C. Le catalyseur est alors prêt à être utilisé dans la synthèse des hydrocarbures, soit sous forme de granules dans un mode opératoire à lit fixe, soit sous forme de particules finement divisées dans un mode opératoire à catalyseur fluidifié.

Dans certains cas, on peut préparer des catalyseurs actifs d'une très grande résistance à la désagrégation à partir de composés intermétalliques et sans attaque ou morsure. Il en est spécialement ainsi si les composés sont oxydés en surface par la vapeur ou l'air, puis réduits par l'hydrogène. Toutefois, l'attaque par des agents alcalins est décisive pour obtenir des catalyseurs, qui peuvent être reproduits semblables à eux-mêmes, de la plus grande activité, de la plus faible tendance à la carbonisation et de la résistance à la désagrégation la plus persistante.

Voici la description d'exemples particuliers de mise en œuvre de l'invention.

Exemple 1. — On mélange 990 grammes d'un alliage ferro-silicium contenant 85 % de Fe et 15 % de Si, avec une solution de 10,1 grammes de K^2CO^3 dans suffisamment d'eau pour former une pâte épaisse avec le ferro-silicium. La pâte est séchée à 120° C, mélangée à 2 % d'une huile solide hydrogénée de graines de coton pour en faciliter l'agglomération, et mise en boulettes. Le catalyseur est réduit à 482° C dans un courant d'hydrogène et essayé dans un appareil de laboratoire à couche fixe à une température d'environ 343° C, une pression de 17,5 kg/cm², un débit de 200 v/v/h et un rap-

port H^2/CO de 1/1. Les résultats pour 32-80 heures de marche, sont les suivants :

Pourcentage de transformation de CO : 53;
Production de C_4+ , en cm³ par m³ de $H^2 + CO$: 147;
Production de C_3+ , en cm³ par m³ de $H^2 + CO$: 176;
Rapport C^3+/C_1+ : 0,66;
Carbone en molécules / 100 CO en molécules en réaction : 0,25;
Sélectivité du carbone en pourcentage par rapport à la référence de base : 3,01;

La base de comparaison est la formation de carbone sur un catalyseur comprenant 99 % d'oxyde de fer précipité et 1 % de fluorure de potassium à une conversion de CO à 95 % et une production de C_4+ de 180 à 200 cm³ par m³ de $H^2 + CO$ transformés.

Les chiffres ci-dessus montrent que la formation de carbone sur le catalyseur de l'invention n'est qu'une fraction seulement de celle observée sur le catalyseur de comparaison, tandis que les rendements en produits liquides restent satisfaisants.

Exemple 2. — On traite 3 kilogrammes du ferro-silicium de l'exemple au moyen d'une solution de soude caustique bouillante à 60 % de concentration, jusqu'à ce qu'il se soit dégagé 30 litres d'hydrogène et qu'on ait extrait environ 5 % de silicium. Le produit est soigneusement lavé à l'eau distillée et mélangé avec une solution de 30,1 grammes de carbonate de potassium pour former une pâte épaisse, puis séché à 120° C. La matière est mélangée à 2 % d'une huile solide hydrogénée de graines de coton pour en faciliter l'agglomération, et mise en boulettes. Le catalyseur est réduit et essayé dans les conditions données dans l'exemple I. Les résultats déterminés pendant 31-76 heures de marche sont les suivants :

Pourcentage de transformation de CO : 92;
Production en C^4+ , en cm³ par m³ de $H^2:CO$: 160;
Production en C^3+ en cm³ par m³ de $H^2:CO$: 221.
Rapport C^3/C_1+ : 0,55;
Carbone en molécules / 100 CO en molécules en réaction : 0,36;

Sélectivité du carbone en pourcentage par rapport à la base de comparaison : 16,0.

La base de comparaison est la formation de carbone sur un catalyseur comprenant 99 % d'oxyde de fer précipité et 1 % de fluorure de potassium, à 95 % de transformation de CO et une production en C^4+ de 180 à 200 cm³ par m³ de $H^2 + CO$ transformés.

Les chiffres indiqués ci-dessus indiquent que la légère attaque du catalyseur sous forme d'at-

liage selon l'invention améliore considérablement le rendement en produit liquide tandis que la formation de carbone n'est que légèrement augmentée pour une transformation de CO grandement améliorée.

Exemple 3. — On mélange 990 grammes d'une poudre d'un ferro-silicium contenant 52% de fer et 48% de silicium, avec une solution de 10,1 grammes de carbonate de potassium dans assez d'eau pour former une pâte épaisse. Celle-ci est séchée à 120°C et mélangée avec 2% d'une huile solide hydrogénée de graines de coton, pour en faciliter l'agglomération, et mise en boulettes. Le catalyseur est traité par l'air et la vapeur à 1.937°C, puis séché et essayé comme décrit dans l'exemple 1. Les résultats déterminés en 31-76 heures sont les suivants :

Pourcentage de transformation de CO : 46;

Production en C² +, en cm³ par m³ de H² + CO : 142;

Production en C³ +, en cm³ par m³ de H²:CO : 207;

Rapport C²/C¹ : 0,48;

Carbone en molécules / 100 CO en molécules en réaction : 0,044;

Sélectivité du carbone en pourcentage par rapport à la base de comparaison : 1,0;

La base de comparaison est la formation de carbone sur un catalyseur comprenant 99% d'oxyde de fer précipité et 1% de fluorure de potassium, à une transformation de 95% de CO et une production en C² + de 180 à 200 cm³ par m³ de H² + CO transformé.

On voit que ce catalyseur donne des rendements satisfaisants en même temps qu'une formation de carbone extrêmement basse.

Exemple 4. — On traite 3 kilogrammes de la poudre de ferro-silicium de l'exemple 3 au moyen d'une solution de 795 grammes d'hydroxyde de sodium dans 4.500 cm³ d'eau à 80-93° C, jusqu'à ce qu'il se soit dégagé 26, 8 litres d'hydrogène et qu'on ait retiré environ 1,5% de silicium. La matière est soigneusement lavée et imprégnée de 25 grammes de carbonate de potassium dans 50 cm³ d'eau, et séchée. La matière sèche est mélangée à 3% d'une huile solide hydrogénée de graines de coton, pour en faciliter l'agglomération, et mise en boulettes. Le catalyseur est traité et essayé comme décrit dans l'exemple 3. Les résultats déterminés en 55-100 heures sont les suivants :

Pourcentage de transformation de CO : 96;

Production en C⁴ +, en cm³ par m³ de H² + CO : 183;

Production en C³ +, en cm³ par m³ de H² + CO : 237;

Rapport C⁴ + / C¹ + : 0,626;

Carbone en molécules / 100 CO en molécules en réaction : 0,06;

Sélectivité du carbone en pourcentage par rapport à la base de comparaison : 6,01.

La base de comparaison est la même que dans les exemples précédents.

Ces chiffres montrent que l'extraction d'environ 1,5% de silicium du catalyseur de l'exemple 3 selon l'invention donne lieu à une augmentation sensible du rendement en produit liquide, à une formation de carbone extrêmement basse et à une transformation élevée de CO.

Exemple 5. — On prépare un catalyseur en principe comme expliqué dans l'exemple 4 avec cette différence qu'on utilise 3 kilogrammes de soude caustique jusqu'à ce qu'il se soit dégagé 48, 3 litres d'hydrogène et qu'on ait retiré environ 3% de silicium. Les résultats d'essai déterminés dans les conditions de l'exemple 4, en 55-100 heures de marche, sont les suivants :

Pourcentage de transformation de CO : 93;

Production en C⁴ +, en cm³ par m³ de H² + CO : 205;

Production en C³ +, en cm³ par m³ de H² + CO : 254;

Rapport C⁴ + / C¹ + : 0,686;

Carbone en molécules / 100 CO en molécules en réaction : 0;

Sélectivité du carbone en pourcentage par rapport à la base de comparaison : 0.

La base de comparaison est la même que dans les exemples précédents.

Les chiffres ci-dessus montrent que l'extraction d'environ 3% de silicium du ferro-silicium, selon l'invention, produit d'excellents rendements sans formation mesurable de carbone.

Exemple 6. — On traite 3 kilogrammes de la poudre de ferro-silicium de l'exemple 3, au moyen d'une solution de 800 grammes de soude caustique dans 4.500 cm³ d'eau distillée à 93° C jusqu'à ce que 340 litres d'hydrogènes se soient dégagés et qu'on ait retiré environ 6% de silicium. Le produit est soigneusement lavé, imprégné avec 28 grammes de carbonate de potassium dans 50 cm³ d'eau, et séché. Il est mélangé à 3% d'une huile solide hydrogénée de graines de coton, pour faciliter l'agglomération, puis mis en boulettes. Le catalyseur est traité et essayé comme décrit dans l'exemple 3. Les résultats déterminés en 55-100 heures de marche sont les suivants :

Pourcentage de transformation de CO : 89;

Production en C⁴ +, en cm³ par m³ de H² + CO : 141;

Production en C³ +, en cm³ par m³ de H² + CO : 141;

Rapport C⁴ + / C¹ + ;

Carbone en molécules/100 CO en molécules en réaction : 0,18;

Sélectivité du carbone en pourcentage par rapport à la base de comparaison : 10,0.

La base de comparaison est la même que dans les exemples précédents.

Ces chiffres montrent clairement un renversement dans l'effet de l'extraction du silicium du catalyseur selon l'invention, pour une extraction du silicium d'environ 6%, parce que le rendement en produit liquide est considérablement plus faible et la formation de carbone considérablement plus élevée que ceux obtenus dans les conditions de l'exemple 5.

Exemple 7. — On ajoute 1.200 grammes de la poudre de ferro-silicium de l'exemple 3 à une solution de 1.200 grammes de soude caustique dans 4.800 cm³ d'eau distillée et chauffée à 92° C pendant deux jours, puis on ajoute 1.600 cm³ d'une solution de soude caustique à 20% et la solution totale est chauffée pendant quarante heures environ. Après quoi le liquide en excès est remplacé par une solution fraîche de 1.200 grammes de soude caustique dans 4.800 cm³ d'eau distillée et le mélange est chauffé pendant 48 heures. On répète la dernière opération. Le produit est soigneusement lavé, imprégné avec une solution de 6 grammes de carbonate de potassium dans 500 cm³ d'eau, et séché à 120° C. Le catalyseur contient environ 75% de Fe, 24% de Si, et 1% de K₂CO₃. Il est traité et essayé comme décrit dans les exemples 3 à 6. Les résultats déterminés en 55-100 heures de marche sont les suivants :

Pourcentage de transformation de CO : 93;

Production en C₄ +, en cm³ par m³ de H₂ + CO : 92;

Production en C₃ +, en cm³ par m³ de H₂ + CO : 139;

Rapport C₄ +/C₁ + : 9,356;

Carbone en molécules/100 CO en molécules en réaction : 0,04;

Sélectivité du carbone en pourcentage par rapport à la base de comparaison : 3,0.

La base de comparaison est la même que dans les exemples précédents.

Les chiffres de cet exemple montrent que l'extraction d'environ 50% du silicium présent dans l'alliage original, donne lieu à une réduction sensible du rendement en produit liquide et, de ce fait, à un catalyseur d'un intérêt relativement faible en dépit du fait que la formation de carbone est peu affectée.

Exemple 8. — On traite trois échantillons de ferro-aluminium, contenant 40% de Fe et 60% d'Al, avec trois quantités différentes de solutions d'hydroxyde de sodium contenant une proportion stoechiométrique de NaOH, respectivement, de 12,5%, 50% et 100% de l'Al présent dans l'alliage. Ces traitements sont poursuivis jusqu'à ce que le dégagement de gaz ait cessé. La concentration de la soude caustique utilisée dans la préparation de ce catalyseur peut varier dans de larges limites les concentrations plus basses exigeant des températures plus élevées. En général, on préfère utiliser une solution de soude caustique à 20%. Lorsque l'alliage utilisé comme matière de départ est finement pulvérisé, un refroidissement initial est nécessaire et, quand la réaction s'apaise, la solution est chauffée et maintenue à 100° C environ pendant 3 à 6 heures. L'alliage traité est alors soigneusement lavé et séché en atmosphère inerte.

Les trois échantillons préparés comme on vient de le décrire sont essayés dans un appareil de laboratoire à couche fixe, à des températures d'environ 315 à 330° C, sous une pression de 21,6 kg/cm², un débit de 200 v/v/h environ et un rapport H₂/CO de 1/1 environ. Les résultats sont résumés dans les tables ci-dessous :

% STOECHIOMÉTRIQUE DE NaOH PAR RAPPORT À Al.	12,5 %		50 %		100 %	
	C ⁺ + /m ³ DE CO + H ₂ consommés.		C ⁺ + /m ³ DE CO + H ₂ consommés.		C ⁺ + /m ³ DE CO + H ₂ consommés.	
Heures de marche :	τ.	τ.	τ.	τ.	τ.	τ.
0-24.....	315	80	315	80	315	75
24-48.....	315	175	315	155	315	115
48-72.....	315	240	315	155	330	95
72-96.....	315	205	315	130		
96-120.....	315	165	343	180		
120-144.....	315	175	343	150		
144-168.....	330	180	343	140		
168-192.....	330	180				

Les chiffres ci-dessus montrent clairement l'avantage considérable des catalyseurs constitués par des alliages particulièrement lessivés selon

l'invention, par rapport aux catalyseurs au fer du type Reney dont le constituant de l'alliage a été complètement extrait par lessivage.

Exemple 9. — Le catalyseur préparé conformément à l'exemple 4 a été réduit en particules pour donner un produit qui, passé à travers les tamis définis ci-dessous en microns, les traverse avec les pourcentages indiqués.

DIMENSIONS EN MICRONS.	%
0-44.....	37,1
44-62.....	29,3
62-88.....	22,6
88+.....	11

Le catalyseur est essayé dans un appareil de synthèse des hydrocarbures, à catalyseur fluidifié, à une température d'environ 343° C, sous une pression de 14,4 kilos par cm², avec un rapport de la charge remise en circuit à la charge d'alimentation fraîche de 1/1, un débit total de gaz de 1.300 v/v/h et un rapport H²/CO de 1/1. Les résultats déterminés pour 23-25 heures de marche sont les suivants :

Pourcentage de transformation de CO : 32;
Production en C4 +, en cm³ par m³ de H₂ + CO : 213;

Rapport C4 + C1 + : 7 9;

Carbone en molécules/100 CO en molécules en réaction : 62.

Le passage du catalyseur au tamis d'essai après 66 heures environ donne les résultats suivants :

DIMENSIONS EN MICRONS.	%
0-44.....	28,5
44-62.....	37,9
62-88.....	20,4
88+.....	13,2

Les chiffres ci-dessus permettent de remarquer que le catalyseur de l'invention, dont on a retiré 1,5 de Si par lessivage, combine des rendements excellents en produit liquide avec une résistance satisfaisante à la désagrégation.

Exemple 10. — On attaque un échantillon de ferro-silicium contenant 73,9% de Fe, 26% de Si et 9,1% de C, et dont les particules traversent un tamis de 3-6 trous par cm, par immersion dans une solution à 50% de KOH, à 82-93° C, pendant 11 minutes. La matière attaquée est séchée dans un courant d'azote à environ 93° C, puis réduite à 482° C, avec un débit de 1.000 v/v/h.

Une autre charge du même échantillon de ferro-silicium est attaquée par l'acide fluorhydrique en solution aqueuse à 10,9% de HF, pendant une demi-heure environ, l'attaque étant suivie d'un lavage à l'eau distillée.

Les deux catalyseurs préparés comme on vient de le décrire sont essayés dans un appareil à couche fixe de 100 cm³ avec un rapport H²/CO de 1/1 et une vitesse spatiale de 200 v/v/h, et une pression de 18 kg/cm², au manomètre. Les résultats des essais sont résumés dans le tableau ci-dessous :

PRÉPARATION DU CATALYSEUR.	ATTAQUÉ PAR KOH.			ATTAQUÉ PAR HF.		
Heures de traitement.....	63 à 108	153 à 208	261 à 306	63 à 84	139 à 184	242 à 287
Températures ° C.....	55,9	53,7	51,2	34,7	35,8	36,0
% de conversion.....	95,5	97,5	97,5	"	86,0	"
C ⁴ + /m ³ de charge totale.....	78	113	124	11	57	42
C ⁴ + /m ³ de charge convertie.....	108	144	165	"	126	"
Produit liquide (densité).....	0,723	"	0,719	"	0,740	0,723
Indice de brome (vol.).....	76,2	73,5	60,2	"	64,6	55,2
% oxygène.....	1,38	"	"	"	0,42	"
Fraction C ⁴ % butylène.....	68,5	72,2	71,4	"	73,9	"
% isobutylène.....	6,7	8,3	6,2	"	7,9	"
Butène 2/butène-1.....	2,2	2,7	2,0	"	1,7	"
n-butane/iso-butane.....	6,2	12,9	15,8	"	14,4	"
Catalyseur utilisé (exempt de paraffine):						
% C.....	"	9,75	"	"	3,20	"
% H.....	"	0,03	"	"	0,11	"

Les chiffres de ce dernier exemple montrent que le catalyseur en ferro-silicium attaqué selon l'invention est fortement actif et sélectif et que la formation de carbone est négligeable comparée à celle des autres catalyseurs au fer sur les-

quels le carbone s'amasse jusqu'à 50%, en poids, dans des conditions similaires. On remarquera aussi que le carbone formé sur le catalyseur attaqué par KOH n'est seulement qu'une petite fraction du carbone formé sur le catalyseur

attaqué par HF et que le premier est bien supérieur en ce qui concerne les rendements en produit, particulièrement après 160 heures de marche environ.

L'invention ne se limite pas aux mécanismes des modes opératoires décrits ni aux théories émises, ni aux exemples donnés simplement pour mieux faire comprendre la nature et les avantages de l'invention.

RÉSUMÉ :

1. Catalyseurs perfectionnés comprenant un composé intermétallique de fer avec un métal soluble dans les solutions alcalines, pour la synthèse des hydrocarbures et, plus particulièrement, pour la synthèse à catalyseur fluidifié, caractérisés par les points ci-après, séparément ou en combinaisons :

a. Le catalyseur est constitué de particules comprenant un composé intermétallique de fer avec un métal soluble dans les solutions alcalines;

b. La teneur en fer desdites particules est plus grande dans les couches de surface qu'au centre;

c. On enlève une partie du métal soluble dans les solutions alcalines;

d. La surface des particules du catalyseur est attaquée par une solution alcaline caustique;

e. Le catalyseur contient de petites quantités d'un métal alcalin;

f. Le catalyseur contient de petites quantités de potassium;

g. Le catalyseur contient une proportion prépondérante de ferro-silicium;

h. Le catalyseur contient une proportion prépondérante de ferro-aluminium.

2. Procédé de préparation des catalyseurs au fer pour la synthèse des hydrocarbures, à partir de CO et de H₂, caractérisé par les points ci-après, séparément ou en combinaisons :

1° On combine le fer avec un métal soluble dans les solutions alcalines pour former un composé intermétallique;

2° Le composé intermétallique est attaqué par une lessive de soude caustique pour en enlever une petite proportion du métal soluble dans les solutions alcalines;

3° On introduit un activateur dans les particules qui constituent le catalyseur;

4° On enlève du catalyseur au moyen d'une solution alcaline caustique jusqu'à 15-20% du dit métal par rapport au poids total du catalyseur;

5° Lorsque le composé intermétallique est un ferro-silicium, on extrait environ 1,5 à 3% de Si par rapport au poids total du catalyseur, en attaquant ce dernier par une solution alcaline caustique.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINOT, BLURDELL et POIN.