



No. 424929

## BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Classes Moyennes et des Affaires Économiques  
~~Le Ministre des Affaires Économiques,~~

Vu la loi du 24 mai 1854 ;

Vu la convention d'union pour la protection de la propriété industrielle ;

Vu le procès-verbal dressé le 30 novembre 1937 à 13 h. 10,

au Greffe du Gouvernement provincial du Brabant ;

### ARRÊTE :

Article 1. — Il est décerné à *Mastalgasellschaft Dthiangasellschaft,*  
*45, Boekenheimer Pöhlage, à Frankfurt 2/Main (Allemagne)*  
*repr. par l'Office National, Dr. & G. Pucher, success., en*  
*Bruxelles.*

un brevet d'invention pour : *Procédé pour la fabrication de hydro-*  
*carbures liquides,*

faisant l'objet d'une ~~de~~ première demande, de brevet, qu'elle a déclaré avoir déposées  
en *Allemagne* les 2 décembre 1936, 9 décembre 1936, 18  
décembre 1936 (deux demandes), et 15 janvier, 23 janvier,  
16 mars et 17 juillet 1937.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls,  
sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exacti-  
tude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention  
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 décembre 1937.

Au nom du Ministre et par délégation :  
Le Directeur, chef de service

*Capart*

ROYAUME DE BELGIQUE  
MINISTÈRE DES CLASSES MOYENNES  
ET DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES  
BREVET d'invention n° 424929  
DEMANDE DÉPOSÉE, le 30. XI 1937  
BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 31. XII. 1937

LC.

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

La Société dite: METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT.

pour :

Procédé pour la fabrication d'hydrocarbures liquides.

Demandes de brevets allemands en sa faveur des 2 décembre 1936,  
9 décembre 1936, 18 décembre 1936, 18 décembre 1936, 15 janvier  
1937, 23 janvier 1937, 16 mars 1937 et 17 juillet 1937.

La conversion catalytique des oxydes de carbone avec de l'hydrogène ou avec des gaz contenant ou libérant de l'hydrogène, opérée en présence d'un catalyseur apte à former du méthane, à des températures inférieures à celles requises pour former exclusivement du méthane et à des pressions égales à la pression atmosphérique ou peu différentes de celle-ci, est bien connue sous la dénomination de synthèse Fischer-Tropsch.

L'invention part de ce procédé connu, mais en employant des pressions supérieures à 2 atmosphères qui ont

déjà été proposées, il est vrai, mais qui n'ont guère donné jusqu'ici de résultat positif.

L'invention emploie ces pressions plus élevées en changeant en même temps les facteurs préjudiciables à la conversion catalytique de manière qu'on empêche malgré l'emploi de pressions supérieures à la pression atmosphérique une production nuisible de méthane au cours d'une catalyse opérée à des pressions de, par exemple, 7 à 15 atmosphères et davantage.

Suivant l'invention, pour convertir catalytiquement en hydrocarbures à plus d'un atome de C des oxydes de carbone avec de l'hydrogène ou avec des gaz contenant ou libérant de l'hydrogène, à des températures inférieures à celles requises pour produire exclusivement du méthane, on exécute la synthèse sous des pressions supérieures à 2 atmosphères et on contre-carre l'allure plus intense de la réaction, provoquée par l'emploi d'une pression élevée, en adoptant des conditions de réaction plus modérées en conséquence, ce qui revient à employer un gaz de synthèse si dilué et/ou des matières de contact si diluées ou contenant de si faibles quantités d'activateurs, et/ou à opérer à des vitesses de gaz si élevées (c'est-à-dire supérieures à un litre normal par gramme de cobalt du catalyseur et par heure) et/ou à des températures si basses, qu'en exécutant la synthèse sous la pression atmosphérique et dans des conditions de réaction par ailleurs égales (c'est-à-dire avec la même quantité de gaz par heure, la même température, le même catalyseur etc.), on n'obtiendrait que des productions qui seraient notablement inférieures aux productions maxima réalisables, notamment inférieures à 100 grammes d'hydrocarbures liquides ou solides par mètre cube normal de gaz de synthèse, calculés par rapport à un gaz contenant 100% d'oxyde de carbone et d'hydrogène.



Par suite, suivant l'invention, on change par exemple la composition des catalyseurs connus pour la synthèse de la benzine ou essence de pétrole selon Fischer-Tropsch, dans un sens tel que leur activité favorisant la formation de méthane à des températures élevées, ou la formation d'hydrocarbures à plus d'un atome de C à des températures inférieures à celles requises pour produire exclusivement du méthane, paraisse diminuée quand on les emploie sous la pression atmosphérique. En outre, suivant une autre caractéristique de l'invention, on change la composition du gaz de synthèse, qui contient généralement jusque 30% de monoxyde de carbone et jusque 60% d'hydrogène, de manière à diluer le gaz, par exemple en augmentant la quantité des constituants gazeux inertes. La dilution du gaz de synthèse à l'état d'un gaz à plus de 20% de constituants gazeux inertes peut être opérée de très diverses manières, par exemple en utilisant pour la synthèse sous pression élevée, conforme à la présente invention, un gaz final résultant de la synthèse de benzine connue sous pression atmosphérique selon Fischer-Tropsch, ou en soumettant à la synthèse sous pression, conforme à l'invention, le gaz final résultant de la synthèse du méthanol. Enfin, on peut opérer la dilution du gaz de synthèse en ramenant continuellement en circuit fermé à la circulation de gaz frais le gaz final résultant du procédé conforme à l'invention.

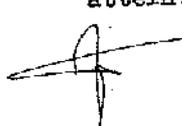
Les mesures consistant à changer la composition du catalyseur et/ou la composition du gaz prévu pour la synthèse peuvent être combinées de très diverses manières aux conditions de température, de pression et de vitesse de circulation, notamment quand on exécute la catalyse en plusieurs phases qui peuvent aussi être en même temps des phases de pression différentes.



On décrira ci-après plus en détail les catalyseurs, compositions de gaz, régimes de recirculation ou circulation de gaz en circuit fermé, vitesse de gaz, températures et pressions, qu'on doit employer pour la synthèse sous pression conforme à l'invention, ainsi que le raccordement mutuel des diverses phases de contact, requis à cet effet.

On a déjà essayé d'opérer à des pressions élevées supérieures à 2 atmosphères la conversion catalytique de l'oxyde de carbone des gaz contenant de l'hydrogène en hydrocarbures de nature principalement paraffinique et oléfinique. Toutefois, il se formait alors une si grande quantité de produits à température d'ébullition élevée qui bouchaient les pores du catalyseur, que la matière de contact perdait son activité en un minimum de temps (cf. par exemple la publication périodique "Brennstoffchemie", vol. 12, fascicule 19, et vol. 14, fascicule 1). Quand on augmente en même temps la température de réaction, le catalyseur reste actif plus longtemps, mais il se forme des produits indésirables solubles dans l'eau, tels que alcools, acides, etc., qui détruisent les appareils et qui compromettent ainsi les possibilités d'emploi du procédé.

Les catalyseurs qu'on emploie pour exécuter la synthèse se composent habituellement d'un métal ou mélange de métaux à action hydrogénante, par exemple de cobalt, de fer ou de nickel. En outre, ils contiennent des composés métalliques (par exemple de la nature des oxydes, comme les oxydes, carbonates ou composés analogues), que l'hydrogène ne réduit guère ou difficilement. Ces composés métalliques élèvent la production notablement au-dessus du niveau qui peut être atteint rien qu'à l'aide du métal du catalyseur. Ci-après on



les appellera brièvement activateurs. On précipite ce catalyseur proprement dit (métal ou mélange de métaux plus activateur), à l'état finement dispersé, sur une matière de support comme par exemple le kieselguhr, le gel de silice, le charbon actif, etc., et le produit ainsi formé constitue la matière de contact.

On sait que pour avoir une production élevée, il faut maintenir dans des limites déterminées relativement étroites le pourcentage d'activateurs rapporté à la proportion métallique du catalyseur (cf. "Brennstoffchemie" volume 12, page 225, 1931). Dans cette publication la teneur optimum en oxyde de thorium d'un catalyseur au cobalt-thorium est indiquée à titre d'exemple comme étant de 18% de  $\text{ThO}_2$  par rapport au cobalt métallique. Tant pour une teneur moins élevée que pour une teneur plus élevée la production, ainsi que la durée de la matière de contact, diminuent notablement.

Or on a trouvé que la synthèse jusqu'ici partiellement non réussie peut être exécutée avec un succès complet sous pression élevée, par exemple de 2 à 20 atmosphères effectives et davantage, lorsqu'on abaisse notablement en-dessous de la teneur optimum pour les conditions de pression ordinaires le pourcentage de métal et/ou d'activateurs dans le catalyseur.

Par exemple, pour la fabrication synthétique d'hydrocarbures au moyen d'oxyde de carbone et d'hydrogène à une pression de 10 atmosphères, on choisit un catalyseur ne contenant que 12% d'oxyde de thorium par rapport à la teneur en métal ou, éventuellement, seulement 5% d'oxyde de thorium, calculés par rapport à la quantité de cobalt métallique présent. Avec cette matière de contact on obtient une production de 130 grammes de produits liquides par mètre cube normal de



gaz de synthèse (toujours calculés par rapport à un gaz contenant 100% d'oxyde de carbone et d'hydrogène).

Il s'avère utile de diluer notablement le catalyseur granulé par rapport à sa teneur en métal actif, laquelle jusqu'ici était de 100 grammes cobalt par litre de matière de contact granulée. Par exemple le catalyseur précité au cobalt-oxyde de thorium, conforme à l'invention, ne contient que 25 grammes de cobalt par litre de matière de contact granulée. On peut employer des catalyseurs à teneur en cobalt et thorium plus élevée, si l'on travaille avec un gaz dilué, ou à teneur moins élevée, si l'on travaille avec un gaz à haut pourcentage d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Toutefois, conformément à l'invention, il est absolument nécessaire que les teneurs en cobalt et en thorium, ou au moins une de ces deux teneurs, restent en-dessous de la limite requise pour obtenir une production optimum lors de la synthèse sous pression ordinaire c'est-à-dire à peu près atmosphérique.

Suivant le procédé conforme à l'invention, on peut accroître encore davantage la durée de vie du catalyseur en maintenant en-dessous de 1%, de préférence en-dessous de 0,2%, la teneur de la matière de contact (catalyseur plus matières de support) en oxydes alcalins ou alcalino-terreux ou en carbonates alcalins ou alcalino-terreux. Dans des cas spéciaux, il peut même être avantageux d'employer des matières de contact totalement exemptes d'alcali ou même des matières de contact acides, par exemple contenant de l'acide phosphorique ou de l'acide borique. En outre, on peut prolonger la durée de la matière de contact en faisant en sorte que la teneur en fer métallique ou en oxydes de fer soit inférieure à 3% rapportés au poids total de la matière de contact, de préférence inférieure à 0,2%.



Lorsqu'on emploie au lieu d'oxyde de thorium d'autres activateurs, par exemple des oxydes ou carbonates d'uranium, aluminium, magnésium, manganèse, zirconium, béryllium, cérium, titane, chrome ou zinc, on diminue de la même manière, conformément à l'invention, les teneurs du catalyseur en ces activateurs.

La règle générale est que la teneur en ces métaux et/ou activateurs doit être d'autant plus faible que la pression employée pour la synthèse est élevée.

Souvent il est avantageux de travailler avec des teneurs en activateurs très peu élevées ou uniquement avec des métaux à action hydrogénante réduits en-dessous de la température de fusion. On peut aussi produire un catalyseur très utile pour la synthèse sous pression en réduisant incomplètement, pendant la fabrication du catalyseur, le métal faisant office d'accepteur d'hydrogène. Par exemple, on peut réduire de l'oxyde de cobalt, précipité sur du kieselguhr, en ne faisant passer à l'état métallique que 90 à 95 % du cobalt.

Suivant l'invention, on peut en outre employer des catalyseurs qui ne sont pas intéressants pour la synthèse sous pression atmosphérique en raison de leur activité insuffisante. Pour le reste, dans le procédé conforme à l'invention, on fait valoir la proposition de choisir le catalyseur pour la synthèse sous pression élevée, de manière à y employer un catalyseur ayant une activité plus faible qu'un catalyseur employé pour une grande production d'hydrocarbures liquides dans la synthèse sous pression atmosphérique, bien connus par le procédé Fischer-Tropsch.

Dans beaucoup de cas, il est recommandable de constituer la matière de contact de plusieurs couches dans lesquelles le catalyseur a des teneurs différentes en métaux et/ou en



activateurs; par exemple, on choisit la teneur minimum en métaux et/ou en activateurs pour l'entrée de gaz et la teneur maximum pour la sortie de gaz.

En outre, on peut accroître la production et la durée des matières de contact en maintenant à l'entrée de gaz une température moins élevée qu'aux autres endroits de la matière de contact ou d'une partie de celle-ci; par exemple, on fait monter la température depuis l'entrée de gaz, uniformément ou d'un coup.

Avec les catalyseurs à activité réduite décrits, on peut aussi dans certaines conditions provoquer un déplacement de la proportion de benzine dans les produits liquides obtenus dans le sens d'une augmentation de cette proportion, en entendant par benzine les composés hydrocarbonés bouillant en-dessous de 200°C. à la pression atmosphérique. On agit dans le même sens en employant des gaz de départ dilués, la dilution étant assurée par l'augmentation de la quantité de constituants inertes du gaz, par admixtion de gaz de recirculation ou circulant en circuit fermé, par admixtion des produits de réaction de la synthèse ou par admixtion de vapeur d'eau, acide carbonique ou fluide analogue. Toutefois, on peut aussi employer simplement un excédent d'oxyde de carbone ou d'hydrogène sur le rapport théorique de 1/2. Le rapport de la benzine à l'huile peut aussi être augmenté en réglant de manière appropriée la température de réaction et de la vitesse à laquelle le gaz est dirigé à travers la matière de contact, ou en faisant varier le refroidissement. Toutefois, toutes ces mesures favorisant la formation de benzine amènent, dans une synthèse sous pression atmosphérique, une diminution de la production totale de produits liquides, rapportée au mètre cube normal de gaz de synthèse débité.



En employant des pressions supérieures à 2 atmosphères on peut également accroître dans une très notable mesure la quantité spécifique de gaz débité, par unité de poids de la matière de contact, de manière à obtenir plus de 1 m<sup>5</sup> par kg. de cobalt et heure (voir exemple 2).

Lorsqu'on emploie des catalyseurs relativement vieux, dont l'activité commence à diminuer, on peut en travaillant sous une pression supérieure à la pression atmosphérique rétablir complètement ou en substance la production initiale en diminuant progressivement le débit de gaz avec la diminution de l'activité de catalyseur. En outre, on peut compenser jusqu'à un certain degré l'atténuation de l'activité du catalyseur en augmentant progressivement la température et/ou la pression. Lorsqu'on travaille sous pression avec du gaz de départ dilué ou avec du gaz circulant en circuit fermé, il s'offre aussi la possibilité de contrecarrer l'atténuation de l'effet de la matière de contact en augmentant la concentration d'oxyde de carbone et/ou d'hydrogène, par exemple en diminuant la proportion de gaz de recirculation dans la totalité du gaz débité.

#### EXEMPLE 1

On dissout dans l'eau, conjointement avec 20 grammes de nitrate de thorium, 100 grammes de nitrate de cobalt industriel souillé de Ni, Fe, Cu, As ou métaux analogues. Dans cette solution on introduit en agitant 150 grammes de kieselguhr. Puis on procède à la précipitation des métaux comme carbonates au moyen d'une solution de potasse, en agitant énergiquement. On filtre le précipité, on le lave à l'eau chaude et on le réduit à l'hydrogène à 350°C. Cette matière de contact, contaminée en partie par du Fe, Cu et As, donne pendant la synthèse d'un mélange gazeux contenant de



l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans le rapport de 1 : 2, à la température optimum de 230°C, sous la pression atmosphérique, 8 grammes d'huile et 40 grammes de benzine par mètre cube normal de gaz de départ toujours calculés par rapport à un gaz à 100%. Lorsqu'on ajoute des gaz de dilution, par exemple de l'azote, du méthane ou de la vapeur d'eau, la production d'huile et de benzine diminuent, la production de benzine cessant bientôt complètement.

Quand avec la même matière de contact et le même gaz on travaille sous une pression de 10 atmosphères, à une température plus basse, par exemple de 200 à 220°C, il se forme 60 grammes de benzine et 70 grammes d'huile par mètre cube de gaz de départ. Lorsqu'on recourt en outre à la dilution mentionnée, la production d'huile diminue progressivement avec la quantité de gaz ajouté. Toutefois, avec un débit de gaz calculé de manière appropriée, par exemple 2 mètres cubes normaux de gaz par heure et kilogramme de cobalt, la production totale de gaz et de benzine reste sensiblement la même. La variante du procédé conforme à l'invention, qui vise à augmenter la production de benzine, par exemple en employant des gaz dilués, présente l'avantage d'augmenter d'un multiple, par exemple de 3 fois, la durée de la matière de contact.

On peut en outre atténuer l'activité du catalyseur, conformément à l'invention, en fabriquant un catalyseur qui ne contient que des quantités relativement petites de substance métallique active c'est-à-dire moins de 100 grammes par litre de catalyseur granulé. Par exemple, suivant l'invention, lorsqu'on peut travailler sous une pression de 3 atmosphères absolues, on emploie un catalyseur ayant une teneur en métal de 20 à 70 grammes par litre de matière. Pour des pressions de, par exemple, 10 atmosphères absolues, convient un catalyseur contenant environ 50 grammes de substance métallique



active par litre de matière. Quand on travaille avec une pression de 100 atmosphères absolues, ces chiffres deviennent 0,5 à 10 grammes.

Suivant l'invention, non seulement on adapte avantageusement la teneur du catalyseur en substance active à la pression sous laquelle se produit la synthèse, mais encore on peut tenir compte de la composition du gaz à traiter. Lorsque le gaz contient de grandes quantités d'oxydes de carbone et d'hydrogène, on emploie un catalyseur pauvre, tandis que pour une teneur plus faible en oxydes de carbone et hydrogène on peut utiliser des catalyseurs plus riches, par exemple ceux employés dans la synthèse Fischer-Tropsch sous pression atmosphérique.

Le procédé suivant l'invention peut aussi être employé avec un mode opératoire en plusieurs phases, tant lorsque les mêmes pressions sont maintenues dans toutes les phases que lorsque des pressions différentes sont employées dans les diverses phases. Quand la pression est la même dans toutes les phases, on emploie avantageusement dans la phase subséquente un catalyseur un peu plus riche que dans la première phase. Par exemple, on détermine l'activité des catalyseurs dans les diverses phases de manière qu'elle augmente par degrés approximativement dans la même mesure que diminue la teneur du gaz traité en oxydes de carbone et hydrogène. On peut exécuter de la même manière le procédé conforme à l'invention quand la pression dans les phases subséquentes est plus élevée que dans la première phase. Toutefois, dans ce cas, il est souvent utile aussi d'employer dans toutes les phases des catalyseurs ayant sensiblement la même activité. Lorsqu'on situe en amont de la phase travaillant sous pression effective une phase fonctionnant sous la pression atmosphérique, on peut évidemment travailler dans cette phase de



la manière habituellement employée jusqu'à présent.

On peut aussi réaliser une variante de l'invention en employant au lieu de catalyseurs frais ayant conformément à l'invention une faible teneur en métal des catalyseurs, à teneur plus élevée en métaux actifs, dont l'activité est diminuée par l'usage et qui lors de la synthèse sous pression atmosphérique donneraient encore sensiblement les mêmes quantités de produits de synthèse que les premiers catalyseurs mentionnés. On peut aussi employer conformément à l'invention des catalyseurs à faible activité analogue, dont l'activité est diminuée à dessein ou qui sont fabriqués d'une autre manière, et qui sont impropres ou peu économiques pour la synthèse sous pression atmosphérique. En effet, on constate de manière surprenante qu'à la synthèse sous pression ces catalyseurs acquièrent leur pouvoir total et souvent un pouvoir encore plus élevé.

Alors que, par exemple, on peut considérer un catalyseur comme impropre ou devenu inutilisable pour la synthèse sous pression atmosphérique et dans des conditions de réaction par ailleurs favorables quand il fournit moins de 70 à 80 grammes de produits liquides par mètre cube normal de gaz traité à environ 90% d'oxyde de carbone et d'hydrogène, et à une vitesse normale de circulation d'un litre normal par gramme de cobalt et heure, utilisée dans la synthèse Fischer-Tropsch, ces catalyseurs conviennent très bien pour la synthèse sous pression plus élevée: Par exemple, un catalyseur fournissant 70 grammes de produits liquides à la pression atmosphérique en fournit 85 grammes à une pression de 2 atmosphères absolues. Les catalyseurs à faible teneur en métal actif, donnent des productions de 70 grammes et moins sous la pression atmosphérique et dans des conditions optima, lorsqu'on veut



s'en servir pour le procédé conforme à l'invention. En augmentant la pression, on peut par exemple employer de manière particulièrement avantageuse des catalyseurs qui fournissent 40 grammes et moins sous pression atmosphérique et dans des conditions optima. Sous 10 atmosphères, par exemple, la production s'élève de nouveau à plus de 80 grammes pour une durée de vie satisfaisante du catalyseur.

Lorsqu'on dispose plusieurs catalyseurs en série, on peut employer aux endroits que le gaz réactif parcourt en dernier lieu des catalyseurs à si grande activité qu'ils s'épuiseraient en un temps minimum dans les procédés connus jusqu'à présent. Par exemple, on peut employer dans les dernières couches ou derniers fours d'aval des catalyseurs granulés ayant des teneurs de plus de 100 grammes en substance métallique active par litre de matière, ou des catalyseurs qui, comme les catalyseurs dits à "squelette d'alliages" (cf. la publication périodique "Brennstoffchemie", volume 15, 1934, page 84 et suivantes), se composent entièrement de métal.

Enfin, on peut avantageusement changer l'activité des catalyseurs dans les diverses couches ou phases de contact, en convertissant dans chaque couche ou phase les mêmes poids de constituants gazeux réactifs, rapportés à l'unité de volume de matière de contact.

Au lieu d'atténuer l'activité des catalyseurs ou conjointement avec cette mesure, on dilue le gaz de synthèse envoyé à la réaction, c'est-à-dire qu'on en élève la teneur en constituants gazeux inertes, au-delà de la teneur usuelle, à 20% et davantage. On a déjà fait des essais avec des gaz de synthèse dilués qui, par rapport à un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à 100%, présentaient des degrés de dilution de 20 et 40% à la suite d'une adjonction d'azote,



méthane et acide carbonique (cf. "Journal of the Soc. of Chemical Industry of Japan", Vol. 37, 11, pages 704-716B). Les productions de produits liquides en centimètres cubes par mètre cube de gaz de synthèse, obtenues dans ces essais, n'atteignaient pas les productions d'un gaz de synthèse à pourcentage élevé avec un rapport usuel de monoxyde de carbone à l'hydrogène tel que 1 : 2. Au contraire, on a constaté que les gaz très dilués exerçaient une influence très nuisible sur la synthèse de la benzine, (cf. op. cit., page 711 B).

Or on a trouvé que dans la conversion d'oxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures liquides opérée au moyen des catalyseurs connus de la synthèse de benzine selon Fischer-Tropsch, on obtient les mêmes résultats ou même des résultats encore meilleurs en élevant la teneur des gaz de synthèse en constituants gazeux inertes au-delà de la teneur habituellement employée jusqu'ici, par exemple au-delà de 20%, et en opérant en même temps la synthèse sous une pression supérieure à la pression atmosphérique (pressions supérieures à 2 atmosphères) et à des températures inférieures à celles requises pour produire exclusivement du méthane. On choisit avantageusement la dilution du gaz de départ d'autant plus grande que la pression employée est élevée ou on choisit une pression croissant avec une dilution croissante.

On peut aussi fabriquer de la manière la plus simple un gaz de synthèse dilué conforme à l'invention en partant d'abord, de manière connue, d'un gaz de synthèse industriel ordinaire à environ 12% de constituants gazeux inertes et en le faisant réagir sous pression atmosphérique au moyen des catalyseurs connus de la synthèse de benzine selon Fischer-Tropsch, comme c'est décrit par exemple dans la publication périodique "Brennstoffchemie", 1932, fascicule 4, page 61 et suivantes. Après avoir séparé une partie ou la



totalité des produits de réaction formés du gaz final ainsi obtenu, on comprime alors conformément à l'invention le gaz sous une forme ainsi diluée au point de vue de sa teneur en oxyde de carbone et hydrogène et on le fait réagir dans un deuxième four de contact, éventuellement en plusieurs phases, sous pression élevée, au moyen des mêmes catalyseurs connus (par exemple, 33% de cobalt, 6% de Th O<sub>2</sub> et 61% de kieselguhr, c'est-à-dire 13% de Th O<sub>2</sub> par rapport à la teneur en cobalt).

Comme gaz de départ dilué on peut aussi employer avantageusement le gaz final résultant de la synthèse du méthanol, étant donné que ce gaz final contient de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, de l'acide carbonique, du méthane et de l'azote et qu'il est déjà sous la pression élevée de la synthèse du méthane (supérieure à 100 atmosphères). Par suite, conformément à l'invention, on fait suivre à la synthèse de méthane connue, opérée à des températures supérieures à 250°C et à des pressions supérieures à 100-200 atmosphères, une synthèse de benzine opérée sous pression et à des températures inférieures à 300°C, avantageusement comprises entre 180 et 260°C.

Par exemple, on peut détendre à la pression de travail requise pour la synthèse de la benzine, par exemple à une pression de 20 atmosphères, dans un compresseur, en produisant du travail et en récupérant éventuellement du froid, un gaz résiduel de la synthèse du méthanol, obtenu sous une pression de 200 atmosphères, qui contient environ 15 à 25% d'oxyde de carbone, 10 à 20% d'hydrogène et 20 à 30% de méthane (le reste est constitué d'acide carbonique'azote). On peut ensuite porter le gaz froid à la température convenant pour la deuxième phase du procédé conforme à l'invention,



savoir pour la synthèse de benzine, en utilisant la chaleur de réaction de la synthèse du méthanol, puis l'envoyer dans le four de contact pour la conversion catalytique en hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques. Au sortir de ce four, on sépare tout ou partie des produits de réaction, avantageusement aussi l'acide carbonique, pour accroître la pression partielle de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène non encore convertis. On peut alors ramener ce gaz en circuit fermé, une ou plusieurs fois, conjointement avec du gaz frais, au four de contact, où on le soumet seul, encore une fois, dans une seconde phase de contact, à la même synthèse.

On obtient des résultats particulièrement avantageux avec des gaz ou vapeurs d'admixtion qu'on peut facilement éliminer des gaz finals par les procédés industriels ordinaires, c'est-à-dire qui n'encombrent pas inutilement les installations montées en aval et servant à séparer les produits de la réaction. Parmi les substances sont par exemple le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{H}_2\text{O}$ , les alcools, les hydrocarbures supérieurs, etc. En outre, il est avantageux d'employer comme agent de dilution des substances qui sont engendrées au cours de la réaction comme produits subsidiaires moins désirables (par exemple, le  $\text{CH}_4$ , le  $\text{CO}_2$  et les autres). De cette façon, on peut, selon les proportions du mélange, non seulement améliorer la possibilité d'exécuter la synthèse sous pression, mais encore conduire jusqu'à un certain point la réaction. Lorsqu'on ajoute au gaz de synthèse des hydrocarbures supérieurs, par exemple des vapeurs de benzine, on peut déplacer la réaction dans le sens d'une production plus élevée d'huile de paraffine; il en est de même pour une admixtion de vapeurs de gasols (hydrocarbures en  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_4$ ). En outre, on prolonge par une addition de vapeurs de benzine au gaz de synthèse la durée du catalyseur, étant donné qu'il

se produit une extraction automatique des substances à température d'ébullition élevée, qui nuisent à l'activité de la matière de contact.

Le nouveau procédé peut être employé avec un succès particulier dans le cas où on se propose d'utiliser ultérieurement les gaz de synthèse débarrassés de produits de réaction, par exemple comme gaz d'éclairage ou comme gaz de départ pour une nouvelle fabrication de gaz de synthèse. On peut alors, déjà avant l'entrée du gaz de synthèse dans le four de contact, ajouter à ce gaz, comme agent de dilution, les constituants gazeux qui manquent encore dans le gaz final ou qui y sont contenus dans une mesure insuffisante. On assure donc par ce moyen deux effets, savoir une amélioration de l'état de la réaction dans le four de contact et la fabrication d'un gaz final utilisable pour d'autres fins utiles.

De manière générale, il a été constaté que la teneur en gaz ou vapeurs d'admixtion désirable dans l'intérêt d'une réaction sans entrave peut être d'autant plus élevée que la pression employée pendant la réaction est élevée. Quand on travaille sous pression atmosphérique avec des gaz dilués, on obtient, ainsi que c'est spécifié à de nombreuses reprises dans la littérature, une production notablement moindre de produits liquides.

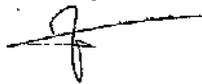
Il n'est pas indispensable de mélanger le gaz frais au gaz de recirculation avant leur entrée dans le four de contact, il est même possible, de manière particulièrement avantageuse, d'opérer l'admixtion du gaz frais par exemple au milieu de la zone de réaction ou en la répartissant graduellement sur plusieurs zones de réaction. On assure ainsi une répartition uniforme de la réaction sur tout le four de contact, tandis qu'autrement la réaction principale se con-

centre du côté de l'entrée des gaz, ce qui crée à son tour le risque d'une surchauffe indésirable avec formation intensifiée de produits subsidiaires indésirables.

EXEMPLE 2.

Comme gaz de départ pour la synthèse on emploie un gaz ayant la composition suivante: 20% de  $N_2$ , 7% de  $CO_2$ , 10% de  $CH_4$  et 42% de  $H_2$ . Après avoir fait passer ce gaz de synthèse sur une matière de contact constituée de 33% de cobalt, 6% d'oxyde de thorium et 61% de kieselguhr, à  $190^\circ C$ . et à une vitesse de gaz de 1,6 litres normaux par gramme de cobalt de la matière de contact et par heure, on obtient une production de benzine, huile et paraffine, c'est-à-dire de produits liquides, qui est de 68 grammes par mètre cube normal de gaz de départ calculée toujours par rapport à un gaz à 100% d'oxyde de carbone et d'hydrogène, quand on travaille à la pression atmosphérique (pression ordinaire). Lorsqu'on exécute la même réaction dans le même four de contact conformément à l'invention, sous 12 atmosphères, on obtient une production d'hydrocarbures liquides de 88 grammes par mètre cube normal si l'on maintient la température moins élevée ( $180^\circ C$  au lieu de  $190^\circ C$ ) en conformité avec la pression plus élevée. Lorsqu'on convertit catalytiquement au moyen de la même matière de contact le même gaz de départ à une pression de 60 atmosphères et à une température de  $174^\circ C$ , la production d'hydrocarbures liquides précités s'élève à 96 grammes par mètre cube normal.

Un autre avantage de l'invention est que l'accroissement de la pression pendant le cours de la catalyse facilite extraordinairement la séparation des produits précieux de la réaction. De même, elle permet de séparer beaucoup plus avantageusement d'autres substances des gaz finals des phases de synthèse fonctionnant à la pression ordinaire ou à des pres-



sions plus élevées, ainsi que des gaz résiduels restant après la dernière phase de synthèse, - quand on veut procéder à cette séparation. Ainsi, par exemple, en employant une pression élevée, on peut séparer en aval de la première phase ou de la première partie de la catalyse toute l'huile et une grande partie de la benzine, et à une pression suffisamment élevée, même toute la benzine et tout les gasols (hydrocarbures en  $C_3$  et  $C_4$ ), et on peut de la manière la plus simple séparer l'acide carbonique par lavage à l'eau sous pression. Il est aussi possible de procéder de la même manière simple avec les gaz finals après chaque phase suivante. On peut aussi accroître la pression entre les deux parties ou entre les diverses phases en vue de faciliter particulièrement la séparation des produits de la réaction et opérer une détente avant l'entrée dans la partie suivante ou dans la phase de réaction suivante en récupérant en même temps, avantageusement, de la manière connue l'énergie libérée pendant la détente, pour diminuer la consommation de force motrice des compresseurs.

Selon le cas envisagé la pression régnant dans la partie sous pression de la catalyse peut être différente. Il est utile qu'elle soit suffisamment élevée pour que la pression partielle des constituants gazeux réagissant dans ces phases (oxyde de carbone et hydrogène) corresponde au moins à la pression partielle dans le gaz de départ pendant la synthèse sous pression atmosphérique. Par exemple, quand le gaz final de la première phase fonctionnant sensiblement sous 1 atmosphère contient encore 30% d'oxyde de carbone et d'hydrogène pour 90% d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans le gaz de départ, on travaille dans les phases suivantes, conformément à l'invention, à une pression égale par exemple à au moins 3 atmosphères. Quand il est



prévu en outre une troisième phase, on y maintient conformément à l'invention la pression au-dessus de 4,5 atmosphères, par exemple à 5 - 6 atmosphères, pour une teneur de par exemple 20% d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Les températures de réaction dans la ou les phases de la partie sous pression de la catalyse peuvent être choisies égales à celles couramment employées pour la synthèse sous pression atmosphérique. Toutefois, on peut aussi employer des températures moins élevées ou plus élevées. Ceci dépend par exemple de l'état de la matière de contact, de la pression et de la vitesse de circulation spécifique (par gramme de métal actif du catalyseur).

De manière générale, on travaille avec une température moins élevée quand la matière de contact est fraîche et que la pression est élevée et/ou la vitesse spécifique peu élevée, tandis que pour une pression plus faible ou une matière de contact vieillie ou encore une vitesse spécifique inférieure à un litre par gramme de métal du catalyseur et par heure une température de réaction plus élevée s'avère utile.

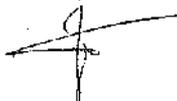
#### EXEMPLE 3.

Lorsqu'on envoie sur le même catalyseur que celui décrit dans l'exemple 2, à la pression atmosphérique, un gaz de synthèse se composant de 4% de  $N_2$ , 2% de  $CO_2$ , 4% de  $CH_4$ , 30% de monoxyde de carbone et 60% de  $H_2$  (gaz dit "frais"), et qu'on dilue ce gaz de synthèse ordinaire, par recirculation, avec les gaz finals résultant de cette synthèse sous pression atmosphérique, on obtient un gaz de synthèse dilué contenant environ 10% de  $N_2$ , 6% de  $CO_2$ , 17% de  $CH_4$  + homologues, 22% de monoxyde de carbone et 45% de  $H_2$ . Quand on maintient le débit de gaz, à son tour, à 1 litre normal par



gramme de cobalt et par heure, rapporté au gaz frais et calculé par rapport à un gaz contenant 100% d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on obtient à la pression atmosphérique et à 190°C 95 grammes d'hydrocarbures liquides par mètre cube normal de gaz frais, contenant 100% d'oxyde de carbone et d'hydrogène, tandis qu'à une pression de 12 atmosphères et à 180°C on obtient 121 grammes et à 60 atmosphères et 174°C on obtient même 138 grammes par mètre cube normal de gaz frais calculé comme mentionné ci-dessus. Enfin, quand on élève la pression à 200 atmosphères, il est recommandable de pousser encore plus loin la dilution du gaz à l'entrée du four de contact, par exemple en créant une recirculation plus intense du gaz final, de manière qu'il ait sensiblement la composition suivante: 20% de  $N_2$ , 13% de  $CO_2$ , 42% de  $CH_4$ , 8% de  $CO_2$  et 17% de  $H_2$ . Au moyen de ce gaz dilué on obtient ensuite à 170°C et dans les mêmes conditions du catalyseur 148 grammes d'hydrocarbures liquides par mètre cube normal de gaz frais.

Pour employer utilement le gaz final, contenant encore de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, qui résulte de la conversion catalytique précitée de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, on soumet avantageusement ce gaz final encore une fois à la même conversion catalytique dans un four de contact. Le gaz final contient encore en moyenne environ 10% d'oxyde de carbone et 20% d'hydrogène après avoir parcouru plusieurs fois en circuit fermé un ou plusieurs fours de contact. Lorsqu'on envoie ce gaz, qui constitue un gaz de synthèse à 30%, dans un second four de contact, fonctionnant sans recirculation, on peut encore produire 30 à 40 grammes d'hydrocarbures supérieurs par mètre cube de gaz final. Si dans ce second four on travaillait aussi en circuit fermé, on ne produirait de plus, dans le cas le



plus favorable, que 20 grammes de produits, sans parler du coût élevé de la conduite d'une recirculation. Pour tenir compte de la faible teneur en gaz de synthèse du gaz final de la première phase, on opère avantageusement dans la seconde phase avec une plus longue durée de séjour, une température plus élevée, une plus grande activité de la matière de contact. (par exemple en employant une matière de contact concentrée à plus de 100 grammes de cobalt par litre ou une matière de contact nouvelle) ou encore avec une pression qu'on conserve élevée, et on peut employer chacun de ces moyens séparément ou les employer tous à la fois.

Le rapport de l'oxyde de carbone à l'hydrogène dans les gaz envoyés au premier groupe de fours fonctionnant en circuit fermé peut être maintenu à 1 : 2. On peut toutefois aussi choisir avec succès un gaz plus riche en oxyde de carbone, ce qui donne des produits plus anti-cognants. Naturellement, les gaz sortant du premier groupe de fours de contact contiennent alors eux aussi un gaz plus riche en oxyde de carbone. Vu que ce gaz est trop pauvre en hydrogène pour une conversion ultérieure, on le corrige avantageusement avant son entrée dans le second groupe de fours, ne fonctionnant pas en circuit fermé, par exemple en lui ajoutant de l'hydrogène.

Au lieu de monter en série des systèmes de fours de contact distincts, on peut aussi, avec un seul four de contact, limiter la circulation en circuit fermé à une partie de la longueur du four et on laisse sans circulation en circuit fermé uniquement la seconde partie du four.



## R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé pour convertir catalytiquement en hydrocarbures à plus d'un atome de C les oxydes du carbone avec de l'hydrogène ou avec des gaz contenant ou libérant de l'hydrogène, à des températures inférieures à celles requises pour produire exclusivement du méthane, caractérisé en ce qu'on exécute la synthèse sous des pressions supérieures à 2 atmosphères et on contrecarre l'allure plus intense de la réaction, provoquée par l'emploi d'une pression élevée, en choisissant des conditions de réaction plus modérées en conséquence, ce qui revient à employer un gaz de synthèse si dilué et/ou des matières de contact si diluées ou contenant de si faibles quantités d'activateurs, et/ou à opérer à des vitesses de circulation si élevées et/ou à des températures si basses, qu'en exécutant la synthèse sous la pression atmosphérique et dans des conditions de réaction par ailleurs égales, on n'obtiendrait que des productions qui seraient notablement inférieures aux productions maxima réalisables, notamment inférieures à 100 grammes d'hydrocarbures liquides ou solides par mètre cube normal de gaz de synthèse, calculés par rapport à un gaz contenant 100% d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on opère la conversion catalytique en plusieurs phases et on augmente la pression dans les différentes phases au fur et à mesure que la teneur en constituants gazeux inertes croît.

3.- Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la teneur du catalyseur en métaux et/ou en activateurs est d'autant plus faible que la pression sous



laquelle on opère la conversion catalytique de gaz de synthèse est élevée.

4.- Procédé suivant les revendications 1-3, caractérisé en ce que la teneur en métaux et/ou en activateurs dans de la matière de contact diffère, avantageusement de manière qu'à l'endroit le plus rapproché de l'entrée de gaz elle soit la plus faible et qu'elle augmente progressivement ou par degrés dans le sens de la sortie de gaz.

5.- Procédé suivant les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on emploie des matières de contact qui, dans les conditions favorables connues de la synthèse de la benzine à la pression atmosphérique et pour un débit de gaz d'un litre normal par gramme de métal actif et par heure, donnent une production inférieure à 100 grammes d'hydrocarbures liquides par mètre cube normal de gaz de synthèse (calculés par rapport à la somme de monoxyde de carbone et d'hydrogène.)

6.- Procédé suivant les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur contient moins de 100 grammes de métal actif par litre de matière de contact, de préférence 0,5 à 70 grammes par litre.

7.- Procédé suivant les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, dans un mode opératoire en plusieurs phases, on emploie dans les phases de contact subséquentes des catalyseurs plus actifs que dans les phases de contact précédentes, l'activité du catalyseur croissant avantageusement dans la même mesure que diminue la teneur des gaz réactifs en oxyde de carbone et hydrogène.

8.- Forme d'exécution du procédé suivant la revendication 7, caractérisée en ce qu'on convertit dans chaque phase de contact les mêmes quantités en poids de constituants gazeux réagissants, rapportées à l'unité de volume du catalyseur.



9.- Variante du procédé suivant la revendication 7, caractérisée en ce qu'on élève la pression dans les phases de contact subséquentes et en même temps on confère au catalyseur la même activité que dans la phase précédente.

10.- Procédé suivant les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les températures à l'intérieur de la matière de contact croissent depuis l'entrée de gaz jusqu'à la sortie de gaz.

11.- Procédé suivant les revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'au fur et à mesure que la durée de fonctionnement augmente, on élève la température ou la pression ou on diminue le débit de gaz ou encore on combine entre elles ces mesures.

12.- Procédé suivant les revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on change la composition du gaz pour la synthèse de manière qu'il contienne outre sa teneur en oxydes de carbone et hydrogène des gaz à action diluante en quantité supérieure à celle couramment employée jusqu'à présent, par exemple plus de 20% de constituants gazeux inertes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), la dilution étant choisie avantageusement d'autant plus grande que la pression employée est élevée.

13.- Forme d'exécution du procédé suivant la revendication 12, caractérisée en ce qu'on emploie comme gaz de synthèse dilué un gaz final qui résulte de la synthèse de composés hydrocarbonés contenant de l'oxygène (synthèse du méthanol) opérée à des températures supérieures à 250°C. et à des pressions supérieures à 100 atmosphères.

14.- Forme d'exécution du procédé suivant la revendication 12, caractérisée en ce qu'on emploie comme gaz de synthèse dilué un gaz final qui résulte de la synthèse d'hydrocarbures opérée à la pression atmosphérique ou à une pression peu différente de celle-ci (synthèse de la benzine),



avantageusement après avoir séparé une partie ou la totalité des produits de la réaction.

15.- Procédé suivant les revendications 13 et 14, caractérisé en ce qu'on comprime le gaz final, comme gaz de départ pour la synthèse de la benzine, à une pression si élevée que la pression partielle des constituants gazeux réagissants (oxyde de carbone et hydrogène) atteigne sensiblement la pression partielle des mêmes constituants gazeux dans le gaz de départ de la synthèse précédente sous pression atmosphérique ou dépasse cette pression partielle.

16.- Procédé suivant les revendications 13 et 14, caractérisé en ce que la pression à laquelle on porte le gaz final, comme gaz de départ de la synthèse d'hydrocarbures dans un deuxième four de contact, est comprise entre deux et trente atmosphères et se répartir sur plusieurs phases de pression, avantageusement deux phases de pression dont la première s'exécute à 3 atmosphères et la seconde à 20 atmosphères.

17.- Procédé suivant les revendications 14 à 16, caractérisé en ce qu'on opère la séparation d'une partie ou de la totalité des produits de réaction du gaz final de la synthèse d'hydrocarbures produite sous pression atmosphérique, en employant une pression élevée, par exemple la pression de la phase de pression subséquente.

18.- Procédé suivant les revendications 14 à 17, caractérisé en ce qu'on ne sépare du gaz final de la synthèse d'hydrocarbures opérée sous pression atmosphérique que les produits de réaction qu'on peut séparer par simple refroidissement, tandis qu'on ne sépare les produits de réaction restants qu'après passage du gaz final dans la partie sous pression de la synthèse d'hydrocarbures.



19.- Procédé suivant les revendications 14 à 18, caractérisé en ce qu'on opère une séparation de substances gazeuses comme l'anhydride carbonique sous la pression de la partie sous pression de la synthèse d'hydrocarbures ou sous une pression plus élevée.

20.- Procédé suivant les revendications 14 à 19, caractérisé en ce qu'on maintient les températures dans la partie sous pression de la synthèse moins élevées que dans la partie sous pression atmosphérique, et lorsqu'il y a plusieurs phases de pression, on maintient la température moins élevée dans la phase à pression maximum que dans la phase à pression inférieure.

21.- Forme d'exécution du procédé suivant la revendication 12, caractérisée en ce qu'on opère la dilution du gaz de départ de la synthèse d'hydrocarbures sous pression en ramenant continuellement, en circuit fermé, au gaz de départ le gaz final obtenu après séparation des produits de réaction formés dans la synthèse, et en retirant continuellement du circuit fermé un courant de gaz final correspondant à la contraction des gaz réactifs.

22.- Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce qu'on envoie le gaz de départ de la synthèse sous pression sur la matière de contact en aval de l'endroit d'entrée du gaz final circulant en circuit fermé, en un ou en plusieurs endroits du four de contact et par fractions égales ou différentes.

23.- Procédé suivant les revendications 13 à 14, caractérisé en ce que pour diluer le gaz de départ de la synthèse sous pression on mélange à ce gaz des gaz ou vapeurs qui figurent comme produits de réaction pendant la synthèse d'hydrocarbures, par exemple des vapeurs de benzine ou des gaz qui permettent de mettre facilement en valeur le gaz

final, par exemple du méthane, des hydrocarbures supérieurs et/ou des gaz qu'on peut de nouveau éliminer facilement des gaz finals par des moyens industriels connus, par exemple de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'alcool.

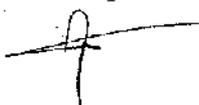
24.- Procédé suivant les revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'on adapte la température de réaction dans le four de contact et aux abords de la matière de contact à la composition du gaz de synthèse au point de vue de sa teneur en oxyde de carbone et hydrogène en maintenant la température peu élevée aux endroits où on fait réagir un gaz de synthèse contenant un pourcentage relativement élevé d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

25.- Procédé suivant les revendications 21 à 24, caractérisé en ce qu'on monte en aval d'un ou de plusieurs fours de contact à recirculation des gaz finals dans le gaz réactif un ou plusieurs fours de contact sans recirculation des gaz finals.

26.- Procédé suivant la revendication 25, caractérisé en ce qu'on rend la durée de séjour des gaz dans le groupe de fours sans recirculation de gaz finals, plus longue que dans les groupes montés en amont et pourvus d'une recirculation de gaz finals.

27.- Procédé suivant les revendications 25 et 26, caractérisé en ce qu'on emploie dans la phase finale une matière de contact particulièrement active, par exemple les catalyseurs de la synthèse Fischer-Tropsch.

28.- Procédé suivant les revendications 25 à 27, caractérisé en ce qu'on maintient la pression ou la température, ou les deux, plus élevées dans la phase finale que dans les phases précédentes.



29.- Procédé suivant les revendications 25 à 28, caractérisé en ce qu'on emploie dans les fours de contact fonctionnant avec recirculation un mélange gazeux contenant plus de 1 volume d'oxydes de carbone pour 2 volumes d'hydrogène, et on corrige ensuite au point de vue de sa teneur en hydrogène la composition des gaz finals avant leur entrée dans les groupes de fours fonctionnant sans recirculation.

30.- Procédé pour fabriquer des hydrocarbures liquides, en substance comme c'est décrit aux exemples cités.

Bruxelles, le 30 Novembre 1937

P. Pon. de la Soc. dite: METALLGESELLSCHAFT A.G.

OFFICE KIRKPATRICK

H. & C. PLUCKER Succ<sup>rs</sup>.

