

## BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 1.032.614



Procédé pour la fixation catalytique de gaz à l'eau sur les hydrocarbures non saturés.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 25 novembre 1950, à 10<sup>h</sup> 58<sup>m</sup>, à Paris.Délivré le 1<sup>er</sup> avril 1953. — Publié le 3 juillet 1953.*(2 demandes de brevet et de brevet additionnel déposées en Allemagne : brevet, le 28 novembre 1949; brevet additionnel, le 27 janvier 1950. — Déclaration du déposant.)*

Dans le brevet français 860.289 de la demande, il est décrit un procédé pour la fixation catalytique d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur les hydrocarbures non saturés, procédé que l'on a l'habitude d'appeler sous forme concise « formylation des hydrocarbures ».

Pour la mise en œuvre de ce procédé on utilise jusqu'ici des catalyseurs au cobalt ou au fer réduits, comme on en utilise habituellement de préférence dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. Lors de la fixation, des catalyseurs de cette sorte présentent cependant l'inconvénient que les produits formés sont colorés, dans la plupart des cas, en noir, moins souvent en brun foncé ou brun-rouge. Cette coloration indésirable est provoquée par les métaux en particulier par le cobalt et le fer qui sont dissous dans les produits de réaction. Lorsqu'on emploie des catalyseurs contenant de la magnésie, la plupart du temps on peut déceler du magnésium dans les produits de réaction. Les métaux cités peuvent être éliminés des produits de la formylation à l'aide d'acides minéraux ou organiques ou de sels acides. Une purification de cette sorte exige cependant des phases de travail supplémentaires et diminue le rendement.

La teneur en métal des produits de fixation dépend beaucoup des conditions de travail. Des mélanges d'aldéhydes qui contiennent, à côté d'hydrocarbures non transformés, 30-60 % d'aldéhydes présentent en général une teneur en métal de 0,4-1,5 g de cobalt par litre, de temps en temps on a pourtant observé une teneur allant jusqu'à 6 g de cobalt par litre. En outre, des quantités variables de fer sont présentes, en général 200-400 mg de Fe par litre. Lors de l'emploi d'un catalyseur normal d'hydrogénation de l'oxyde de carbone contenant du cobalt, de

l'oxyde de thorium, de l'oxyde de magnésium et du kieselguhr, la teneur en magnésium de l'aldéhyde brut s'élève à 1-3 mg par litre.

On a trouvé que les produits de fixation ne sont souillés que dans de très faibles proportions lorsqu'on emploie comme catalyseur des combinaisons non réduites et des composés des métaux du groupe VIII de la classification périodique, de préférence du cobalt, présentant une réaction acide. La réduction habituelle des composés métalliques à utiliser comme catalyseur n'est donc pas nécessaire, elle est même nuisible parce qu'elle provoque la haute teneur en métal des produits de la réaction.

Lorsqu'on précipite, de la manière habituelle aujourd'hui, du carbonate de cobalt sur de la magnésie comme substance support et qu'on réduit ce catalyseur dans les conditions normales il se produit des aldéhydes avec une teneur en métal de par exemple 1,5 g de cobalt par litre. Avec des catalyseurs contenant du carbonate neutre de cobalt et de l'oxy-chlorure de magnésium acide comme support et non réduits avant la fixation catalytique du gaz à l'eau, il se produit déjà des aldéhydes avec une teneur en métal notablement inférieure. En outre, les produits de réaction obtenus ainsi possèdent une densité inférieure et un indice de réfraction moindre. Ces propriétés indiquent, pour une teneur en aldéhydes égale ou supérieure, une teneur moindre en huiles épaisses; par huiles épaisses, on comprend les produits de polymérisation et de condensation qui se forment, lors de la fixation, par suite de réactions secondaires indésirables. En outre, les substances catalyseurs déposées sur l'oxychlorure de magnésium, comparées aux catalyseurs habituels métal-kieselguhr, sont essentiellement plus dures et plus résistantes à l'abrasion.

La préparation des catalyseurs décrits ci-dessus est très simple. A partir de carbonate neutre de cobalt, oxyde de magnésium et acide chlorhydrique, on prépare d'abord une bouillie claire qui, après deux à trois heures, est devenue si plastique qu'elle peut être travaillée, dans les installations habituelles de mise en forme du catalyseur, en fil ou autres corps de contact. Après deux heures encore le catalyseur est totalement durci et on peut le sécher au voisinage de 105° C sans diminution de sa solidité. La masse de catalyseur perd alors environ 6 % de l'eau retenue et environ 16 % d'eau de cristallisation. Ceci correspond à une perte de 5 mol. d'eau sur les 11 mol. d'eau de cristallisation présentes dans l'oxychlorure de magnésium, de telle sorte que, par mol. de  $Cl \cdot Mg$  il reste encore 6 mol. d'eau de cristallisation.

Lors de la fixation de gaz à l'eau, un tel catalyseur donne sans réduction préalable un traitement de 95 % des oléfines introduites. Pour 1 000 cm<sup>3</sup> d'un mélange d'hydrocarbures contenant 50 % en volume d'oléfines, on introduit avantageusement 7 g de cobalt = 47 g du catalyseur précité. La température de traitement la plus favorable se trouve aux environs de 138-140° C, la pression de réaction aux environs de 150 kg par cm<sup>2</sup> et la durée de réaction aux environs de 2 h. Les aldéhydes obtenus de cette manière ne contiennent que 100-190 mg environ, de cobalt par litre.

Si l'on réduit légèrement le catalyseur ci-dessus, la durée de réaction se trouve il est vrai réduite mais la teneur en cobalt du mélange d'aldéhyde obtenu s'élève rapidement au double de cette valeur. Pour abaisser la teneur en métal indésirable des aldéhydes, l'emploi de catalyseurs non réduits est donc essentiel.

Des catalyseurs ayant une réaction alcaline abaissent aussi la teneur en métal dissous. Avec un catalyseur dont le support se compose d'oxychlorure de magnésium et contient pour 1 mol. de  $Cl \cdot Mg$  environ 4 mol. de  $MgO$ , on obtient des aldéhydes qui contiennent environ 1 400 mg de cobalt métallique par litre.

Des aldéhydes avec une teneur particulièrement basse en métal peuvent être obtenus si l'on opère dans la zone acide, avec des catalyseurs non réduits. Un catalyseur particulièrement bien approprié pour cela se compose, par exemple, d'un mélange de sulfate de cobalt et de gypse ou de sulfate de magnésium, auquel cas, dans ce mélange, on ajoute la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour ramener la valeur du pH entre 1 et 3. Avec ce catalyseur la fixation sur les oléfines donnent des aldéhydes colorés en jaune qui ne contiennent, par litre, que 15 mg de cobalt. La teneur en fer présente également, qui

provient en grande partie des récipients de réaction utilisés, s'élève à environ 50 mg par litre. Si l'acide sulfurique libre est dilué à une valeur du pH de 3, la teneur en fer tombe il est vrai à 15 mg de Fe par litre, mais la teneur en cobalt s'élève alors à 50 mg de cobalt par litre. Avec des catalyseurs dont la valeur du pH est supérieure à 7, le gaz à l'eau ne peut être que difficilement fixé sur les oléfines.

L'emploi de catalyseur suivant l'invention présente de nombreux avantages. Des catalyseurs non réduits, qui sont préparés, en combinaison avec des supports à base d'alcalino-terreux, peuvent souvent être réemployés de nouveau sans traitement intermédiaire, tandis que les catalyseurs réduits, usuels à ce jour, doivent, à la fin de chaque réaction de fixation, être d'abord réactivés par un traitement intermédiaire par de l'hydrogène, si une grosse partie sinon la totalité du cobalt métallique n'a pas été dissoute et enlevée du catalyseur. Avec un catalyseur au cobalt, non réduit, précipité sur du chlorure de magnésium, on peut opérer par exemple sur plus de 20 charges.

Par suite de leur grande dureté les catalyseurs suivant l'invention peuvent être disposés solidement à l'intérieur de récipients de réaction et utilisés pour travailler en continu.

On peut, d'une manière plus avantageuse encore réaliser la fixation d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur des hydrocarbures non saturés en employant, comme catalyseur, les composés métalliques sous forme d'une solution aqueuse d'un sel acide. Il est particulièrement avantageux d'utiliser des sels de cobalt, en particulier le sulfate de cobalt seul ou en mélange avec d'autres sulfates. La concentration de la solution aqueuse de sulfate de cobalt doit être de 100-400 g de préférence 350 g de cobalt heptahydraté ( $SO \cdot Co, 7H \cdot O$ ).

L'acidification des solutions de sels métalliques a lieu avantageusement jusqu'à une valeur du pH inférieure à 7, de préférence jusqu'à pH 1-3. En égard aux récipients de réaction, on utilise pour l'acidification de préférence l'acide nitrique, car dans ce cas on peut travailler avec les aciers chrome-nickel habituels résistants aux acides. Si on doit traiter des produits acides de l'hydrogénation catalytique, on peut réaliser une acidification particulière des solutions de sels métalliques inférieure.

La solution de sels métalliques utilisés comme catalyseur, de préférence une solution de sulfate de cobalt est amenée, avec le mélange d'oléfines à traiter, dans un récipient de réaction, et là finement divisé et intimement mélangé à l'aide d'une installation d'agitation ou mélangeage hydrostatique. Il suffit en général, d'introduire,

par litre de mélange d'hydrocarbure à traiter 50-2 000 cm<sup>3</sup> de préférence 100 cm<sup>3</sup> de solution saline aqueuse.

Lors de l'emploi de solution de sels métalliques, la fixation du mélange hydrogène-oxyde de carbone peut être réalisée entre 120-220° C, de préférence de 140-160° C. Cet intervalle de température est essentiellement plus grand que lors de l'emploi de catalyseurs métalliques réduits qui travaillent dans un intervalle de température de 130-160° C. L'intervalle de température notablement plus grand permet une élimination de la chaleur de réaction du récipient de réaction. Le temps de réaction lui-même est, dans le cas de catalyseurs à base de sels métalliques dissous, notablement plus faible et peut être abaissé aux environs de 30-60 mn, tandis qu'il faut, lors de l'emploi de catalyseurs sels métalliques solides, des temps de transformation de 90-180 mn. A côté d'un temps de transformation essentiellement plus court, on a encore l'avantage de pouvoir réaliser la séparation du catalyseur dissous dans l'eau des produits insolubles par une simple décantation, le cas échéant dans le récipient de réaction lui-même ou, dans le cas de produits de réaction solubles dans l'eau, par distillation. L'emploi d'installation de filtration et les inconvénients qui en résultent sont totalement évités. La solution de sels métalliques peut être réemployée, à volonté plusieurs fois, sans diminution de son activité. Les pertes de métal, qui ont lieu, s'élèvent par exemple à 0,015-0,030 g de cobalt métallique par litre de produits de réaction, au lieu de 1,5 à 6 g de cobalt métallique, par litre de produits de réaction, qui restent dans le produit final lors de l'emploi de catalyseur au cobalt réduit. Par suite des faibles pertes en métal les produits de réaction sont à peine colorés.

Enfin, on peut, dans le cas de catalyseurs dissous dans l'eau, régler d'une façon particulièrement bonne la température de réaction. Des surchauffes locales, comme il s'en produit avec les catalyseurs solides, n'ont pas lieu, de telle sorte que la température de réaction peut être amenée à la valeur optimum et par là on peut obtenir des rendements élevés. La formation de produits secondaires elle-même est, par l'emploi de solution aqueuse de catalyseur, fortement diminuée, car ces solutions ne sont pas capables d'activer l'hydrogène au-dessus d'un rapport CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1. Une polymérisation des produits de réaction ne se produit pas malgré une élévation de la température de traitement de telle sorte qu'il n'y a pas à craindre la formation d'huile épaisse indésirable, ce qui était considéré comme inévitable dans la conduite habituelle de l'oxo-synthèse.

Il est particulièrement avantageux d'employer des solutions acides de sels métalliques à la place d'autres catalyseurs dans la fixation d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur les mélanges d'hydrocarbures non saturés des acides organiques. C'est le cas, par exemple, lorsque l'on a à travailler des fractions provenant de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. Lors de l'emploi de catalyseurs métalliques réduits, comme il était usuel jusqu'ici dans la formylation (oxo-synthèse), le catalyseur est rapidement détruit par les acides organiques présents dans la matière première, et ainsi la réaction s'arrête après un laps de temps court ou bien il y a formation de sous-produits.

*Exemple 1.* — On prépare un catalyseur en mélangeant 161 g d'oxyde de magnésium (MgO), 200 g d'acide chlorhydrique (35 % ClH), 53 g d'eau et 161 g de carbonate neutre de cobalt, et séchant à 105° C. On mélange 1 000 cm<sup>3</sup> d'une fraction d'hydrocarbure oléfinique comportant un nombre d'atomes de carbone C<sup>8</sup> à C<sup>9</sup>, fraction obtenue comme produit primaire de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, avec 47 g du catalyseur. Dans cette bouillie on fait passer, à 140° C et sous une pression de 150 kg par cm<sup>2</sup>, du gaz à l'eau. En 3 h 7 mn, le mélange réactionnel, dans le cas d'un espace libre de 1 200 cm<sup>3</sup> absorbe au total 180 kg/cm<sup>2</sup> de gaz à l'eau.

Des oléfines présentes, 94,5 % sont transformées en aldéhydes. Le produit de réaction ayant pris naissance est coloré en brun-jaune et contient 81 mg de cobalt par litre, 53 mg de fer et 1,8 mg de magnésium. En général il présente les caractéristiques suivantes :

- Densité D<sub>20</sub> = 0,781;
- Indice de réfraction N<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4193;
- Indice de neutralisation IN = 1,1;
- Indice d'ester IE = 5,9;
- Indice d'hydroxyle I<sub>OH</sub> = 3;
- Indice de carbonyle I<sub>CO</sub> = 179;
- Indice d'iode I<sub>I</sub> = 5.

*Exemple 2.* — A partir de 290 g de gypse, 120 g de carbonate de cobalt et 54 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré (d = 1,84), on prépare, avec addition d'une quantité suffisante d'eau, une bouillie plastique ayant un pH de 1,6. Après un durcissement suffisant, on traite 75 g de la masse, correspondant à 7,7 g de cobalt, et 1 000 cm<sup>3</sup> d'une oléfine obtenue, comme produit primaire, par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone à 138-140° sous une pression de 150-170 kg/cm<sup>2</sup>, avec du gaz à l'eau. Au bout d'un temps de traitement de 3 h 20 mn l'absorption de gaz est terminée, et on interrompt le chauffage du récipient de réaction. Le produit

de réaction ayant pris naissance contient, par litre, 20 mg de cobalt, 30 mg de fer et des traces de composés calciques. Le taux de transformation, c'est-à-dire l'effet de formylation, s'élève à 98 %. Le produit de réaction possède les caractéristiques suivantes :

Indice d'iode  $I_1 = 8$ ;

Indice d'ester  $I_2 = 4,6$ ;

Indice de carbonyle  $I_{CO} = 172$ .

*Exemple 3.* — D'un mélange d'hydrocarbures bouillant entre 130-145° C et ne contenant, essentiellement, que des carbures en C<sup>9</sup> et 50 % d'oléfines, on traite 1 000 cm<sup>3</sup> avec 35 g de sulfate de cobalt cristallisé (SO<sup>4</sup>Co. 7H<sup>2</sup>O) obtenu par cristallisation à partir d'une solution faiblement acide avec un pH de 1,8. Ce mélange est traité, dans un autoclave de 2 300 cm<sup>3</sup> à 138-140° C et sous une pression de 138-193 kg/cm<sup>2</sup>, avec du gaz à l'eau. En 88 mn (1 h 28), dans le cas d'un espace libre, de 1 200 cm<sup>3</sup>, sont absorbés au total 118 kg par cm<sup>3</sup> de gaz à l'eau. Après refroidissement et détente, on obtient 1 010 cm<sup>3</sup> d'un produit de réaction qui présente les caractéristiques suivantes :

Indice de carbonyle = 153;

Indice d'iode = 10;

Indice d'ester = 8;

Teneur en cobalt = 15 mg Co/lit;

Teneur en fer = 135 mg Fe par litre.

La matière première oléfinique possède un indice d'iode de 99 tandis que le produit final ne présente qu'un indice d'iode de 10. En tenant compte de la différence des indices d'iode de 89, on aurait dû, dans le cas le plus favorable avoir, un indice de carbonyle de 159. Etant donné que le produit final présente un indice de carbonyle de 153 on a atteint dans la fixation du gaz à l'eau un rendement en aldéhydes de 96 %.

*Exemple 4.* — A partir d'une solution contenant des quantités équivalentes de sulfate de cobalt et de sulfate de magnésium et présentant un pH de 3 on obtient, après une évaporation suffisante, par refroidissement, un sel double légèrement acide ayant la composition (SO<sup>4</sup>Co, SO<sup>4</sup>Mg, 14H<sup>2</sup>O). Pour la formylation de la fraction d'hydrocarbure indiquée dans l'exemple 3 on introduit, pour 1 000 cm<sup>3</sup>, 80 g de ces sels doubles ce qui correspond à une quantité de métal de 8,8 g de cobalt par 1 000 cm<sup>3</sup> de mélange d'hydrocarbure. La fixation de gaz à l'eau a lieu dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3 et est terminée en 90 mn. Le produit de réaction obtenu a les caractéristiques suivantes :

Indice de carbonyle = 160;

Indice d'iode = 8;

Indice d'ester = 8;

Teneur en cobalt = 38 mg de Co/litre;

Teneur en fer = 14 mg de Fe/litre.

La matière première possède un indice d'iode de 102. On a donc un traitement correspondant à la différence de 94 sur l'indice d'iode, ce qui devrait donner un indice de carbonyle de 168. Etant donné que le produit ne présente qu'un indice de carbonyle de 160, le rendement en aldéhyde s'élève à 95 %.

*Exemple 5.* — A partir d'un mélange gazeux contenant des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène (gaz à l'eau), on obtient, en employant des catalyseurs au fer, un mélange d'hydrocarbures synthétiques qui après extraction des alcools et esters présents contient des hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques. Par distillation, on sépare une fraction bouillant entre 160-175° C qui se compose essentiellement d'hydrocarbures en C<sup>10</sup>. Ce mélange contient 47 % en volume d'oléfines en C<sup>10</sup> et présente les caractéristiques suivantes :

Indice d'iode = 86;

Indice de neutralisation = 0,4;

Indice d'ester = 0;

Indice d'hydroxyle = 1;

Indice de carbonyle = 7.

De ce mélange d'oléfines obtenu ainsi, on introduit 1 000 cm<sup>3</sup> dans un autoclave muni d'un agitateur et ayant une capacité utilisable de 2 300 cm<sup>3</sup>.

Outre ceci, on ajoute 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse qui contient par litre, 350 g de sulfate de cobalt heptahydraté, et, avec de l'acide nitrique, on amène le pH à la valeur de 2,5. Le total occupe au total 1 100 cm<sup>3</sup> et contient 7 g de cobalt sous forme de sulfate de cobalt. Au-dessus du liquide il reste dans l'autoclave un espace vide de 1 200 cm<sup>3</sup>.

On amène le mélange, sous agitation continue à 130° et ensuite on introduit du gaz à l'eau jusqu'à une pression de 188 kg/cm<sup>2</sup>. Après 55 mn, l'hydrocarbure non saturé a absorbé une quantité de gaz à l'eau telle que la pression du gaz tombe de 108 kg/cm<sup>2</sup>. La réaction est alors terminée. On retire le mélange de l'autoclave et on sépare la solution de catalyseur liquide constituant la couche inférieure. On obtient 1 000 cm<sup>3</sup> de produit de réaction non aqueux avec les caractéristiques suivantes :

Indice d'iode = 2;

Indice d'ester = 8;

Indice de carbonyle = 136.

Ces indices montrent que le produit final contient 41 % d'aldéhyde en C<sup>11</sup> et 5 % d'ester. A partir de l'indice d'iode restant, on peut calculer que les hydrocarbures non saturés mis en œuvre ont été transformés lors de la fixation d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans la proportion de 97 %.

*Exemple 6.* — A partir d'une paraffine de

pétrole on sépare, par décomposition et distillation du produit de décomposition, un hydrocarbure qui possède un intervalle d'ébullition de 60-130° C. Le nombre d'atomes de carbone moyen est de 7. Son indice d'iode s'élève à 151 et indique que ce mélange d'hydrocarbure contient 58,5 % de composés non saturés.

On traite, de la manière indiquée dans l'exemple 5, 1 000 cm<sup>3</sup> de cet hydrocarbure avec du gaz à l'eau, en employant comme catalyseur une solution de 20 g de sulfate de cobalt heptahydraté et 10 g de sulfate de magnésium heptahydraté dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau. On amène cette solution de catalyseur, par addition d'acide nitrique, préalablement au pH de 2,5.

En maintenant une pression d'environ 170 kg/cm<sup>2</sup>, on fixe, à 150°, avec un volume libre pour les gaz dans le récipient de réaction de 1,13 litre, en ramenant périodiquement la pression, au total 293 kg/cm<sup>2</sup> de gaz à l'eau.

Le produit de réaction obtenu se compose de 52% d'aldéhyde avec un nombre moyen d'atomes de carbone de C<sup>8</sup> et présente les caractéristiques suivantes :

- Indice d'iode = 3;
- Indice de neutralisation = 1;
- Indice d'ester = 5;
- Indice d'hydroxyle = 1;
- Indice de carbonyle = 228.

*Exemple 7.* -- A partir d'une essence de térébenthine de baume portugais qui ne contient, à la suite d'un traitement approprié, essentiellement que des hydrocarbures bicycliques, on sépare une fraction, bouillant entre 158 et 163° C, qui possède un indice d'iode de 189 et un poids moléculaire moyen de 136. Il s'agit alors d'un terpène bicyclique monoléfinique de formule brute C<sup>10</sup>H<sup>16</sup>.

On a mélangé dans un autoclave, 1 000 cm<sup>3</sup> de ce produit avec 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse qui contient 35 g de sulfate de cobalt heptahydraté. Par addition de petites quantités d'acide sulfurique, on acidifie jusqu'à pH = 2,8. Ensuite on agite, à 138° et sous une pression de gaz à l'eau de 150 kg/cm<sup>2</sup> pendant 3 h. Pendant ce temps sont absorbés, en ramenant périodiquement la pression, 389 kg/cm<sup>2</sup> de gaz à l'eau.

Le produit final de la fixation du gaz à l'eau possède les caractéristiques suivantes :

- Indice d'iode = 10;
- Indice de neutralisation = 2;
- Indice d'ester = 14;
- Indice d'hydroxyle = 6;
- Indice de carbonyle = 240.

Par fixation de gaz à l'eau il se forme, à côté de faibles quantités d'acides, d'alcools et d'esters,

principalement des aldéhydes terpéniques et avec un rendement d'environ 74 %, calculé d'après l'indice d'iode. Le reste des terpènes est transformé en produits de polymérisation.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé pour la formylation des hydrocarbures non saturés par fixation catalytique de gaz à l'eau, procédé présentant les caractéristiques suivantes prises séparément et en combinaison :

a. On utilise, comme catalyseur, des composés, non réduits et présentant une réaction acide, de métaux du groupe VIII de la classification périodique, de préférence le cobalt,

b. Les composés métalliques non réduits sont déposés sur des supports formés de composés alcalino-terreux ayant une réaction alcaline ou mélangés avec de tels composés,

c. Pour les substances supports de catalyseurs on utilise des durcissants alcalino-terreux,

d. On utilise comme support de catalyseur le gypse et/ou le sulfate de magnésium ou l'oxychlorure de magnésium,

e. On ajoute aux composés alcalino-terreux servant de support des acides minéraux libres de préférence de l'acide sulfurique pour amener le pH à 1-3,

f. On emploie un catalyseur formé d'un mélange sulfate de cobalt, gypse et acide sulfurique, qui présente un pH de 1-2,

g. Les composés métalliques servant de catalyseurs sont utilisés sous forme d'une solution aqueuse acide de sel métallique,

h. Les solutions de sels métalliques utilisées ont un pH inférieur à 7 et de préférence compris entre 2 et 3,

i. On emploie des solutions acides de sulfate de cobalt,

j. On emploie des solutions de sulfate de cobalt qui contiennent par litre 100-400 g de préférence 350 g de sulfate de cobalt heptahydraté (SO<sup>4</sup>Co, 7H<sup>2</sup>O),

k. On emploie par litre de mélange d'hydrocarbure non saturé à traiter, 50-2 000 cm<sup>3</sup> de préférence 100 cm<sup>3</sup> de solution saline aqueuse,

l. La fixation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène a lieu à 120-220° C de préférence à 140-160° C;

2° Une mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

a. La solution aqueuse de sels et le mélange d'hydrocarbures non saturés à traiter sont introduits à contre-courant dans une couche de corps

[1.032.614]

— 6 —

de remplissage avec introduction simultanée  
d'un mélange gazeux contenant de l'oxyde de  
carbone et de l'hydrogène,

b. La solution aqueuse de sels métalliques

servant de catalyseur et le mélange d'hydrocar-  
bures à traiter sont agités et intimement mé-  
langés dans une installation de mélangeage sous  
introduction de gaz à l'eau.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par représentation :

G. BEAU DE LOMÈRE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.