

**Procédé pour la réaction catalytique de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.**

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 8 juin 1953, à 13^h 56^m, à Paris.

Délivré le 23 juin 1954. — Publié le 3 janvier 1955.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 10 juin 1952,

au nom de Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT.)

On connaît la réaction catalytique de l'hydrogène avec les oxydes du carbone, en particulier l'oxyde de carbone, et l'on a également proposé comme cas particulier de faire passer sur les catalyseurs des gaz contenant de l'oxyde de carbone mélangés avec de la vapeur d'eau, avec ou sans hydrogène. Ces synthèses fournissent un mélange d'hydrocarbures et l'on peut également obtenir, dans une proportion plus ou moins importante, leurs dérivés oxygénés. On a employé dans ce but des catalyseurs renfermant des métaux du 8^e groupe du système périodique, en particulier du fer, du cobalt et du nickel.

Si l'on désire, en travaillant avec ces catalyseurs, élever la température, par exemple pour accroître la vitesse réactionnelle, il se produit comme réaction secondaire, en particulier au voisinage de 270° et au-delà, dans une mesure croissante, une séparation de carbone. Ce phénomène est particulièrement gênant avec des catalyseurs fixes, car l'augmentation de volume qui en résulte disloque les catalyseurs, colmate les espaces réactionnels et provoque tout une série d'autres difficultés. Mais si l'on emploie des catalyseurs en poudre, le carbone déposé oblige également à une régénération très fréquente ou à un remplacement rapide du catalyseur.

On connaît également l'emploi, pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, de catalyseurs renfermant des oxydes des métaux des groupes 2, 3, 5, 6 et 7 du système périodique, ainsi qu'un alcali. On choisit des oxydes non-réductibles ou réductibles seulement en composés de degré d'oxydation inférieurs dans les conditions de la synthèse. Cette synthèse conduit à des produits contenant d'importantes quantités de dérivés oxygénés à côté des hydrocarbures, dérivés qui doivent être ensuite réduits ou déshydratés en hydrocarbures au cours d'une autre opération si l'on désire obtenir des essences anti-détonantes. Les températures de synthèse se situent ici entre 200 et 600°.

L'invention permet, en utilisant des catalyseurs à degré d'oxydation supérieur, d'obtenir des produits essentiellement constitués par des hydrocarbures et passant de façon prépondérante jusqu'à 200°; la formation d'hydrocarbures à 1 et 2 atomes de carbone reste relativement faible.

Un autre avantage de l'invention est que les hydrocarbures d'essence produits offrent déjà un indice d'octane élevé, supérieur à 70 environ, sans autre traitement ultérieur tels que raffinage à chaud, isomérisation ou autre.

L'invention consiste à utiliser, pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone en hydrocarbures, des catalyseurs renfermant au moins deux oxydes non-réductibles dans les conditions de la synthèse, en une combinaison telle que ces oxydes soient présents dans les catalyseurs sous forme de composés du type spinelles, essentiellement exempts de métaux libres du groupe du fer du système périodique. On fait travailler ces catalyseurs à des températures de préférence inférieures à 500°, convenablement entre 250 et 400°.

Sont particulièrement avantageux les catalyseurs renfermant du Fe₂O₃ dans le spinelle. Cependant l'oxyde d'aluminium et le Cr₂O₃ peuvent aussi former le composant acide du spinelle, en particulier s'il s'y trouve FeO comme oxyde bivalent. On emploie avec avantage comme oxydes bivalents les oxydes de magnésium, de cuivre, de zinc, de manganèse. On peut toutefois utiliser également d'autres oxydes bivalents ou trivalents, par exemple les oxydes de béryllium, de calcium, de strontium, de baryum, de titane, les oxydes des terres rares ou autres. Le catalyseur peut, en outre, contenir d'autres oxydes, par exemple les anhydrides boriques, phosphoriques, silicique, molybdique, tungstique, vanadique ou autres.

Un autre avantage déterminant de l'invention est le fait que même pour des températures de synthèse de 400° la séparation de carbone sur le

catallyseur au cours de la synthèse est supprimée ou réduite à un degré qui n'est plus nuisible.

Les catalyseurs de l'invention peuvent être préparés par les méthodes les plus diverses connues pour l'obtention des spinelles artificiels. On peut ainsi les obtenir par voie de fusion, d'agglutination ou de frittage. On peut mélanger les uns avec les autres les composants des oxydes séparés, ainsi éventuellement que d'autres constituants des catalyseurs, ou une partie de ces substances, puis soumettre le mélange à la réaction de formation du spinelle. On peut également préparer des mélanges d'oxydes appropriés par précipitation à partir de solutions puis continuer le traitement après addition éventuelle des autres constituants encore nécessaires.

Pour former les spinelles, on chauffe les mélanges au-dessus de 500° environ, avantageusement entre 700 et 1 000° environ. On obtient par exemple de bons catalyseurs en employant un ou plusieurs des constituants sous forme de carbonates ou d'hydroxydes, par exemple de carbonate de magnésium, de carbonate de zinc, d'hydroxyde de magnésium ou d'hydroxyde de zinc ou autres. On peut éventuellement accélérer la formation du spinelle de la façon connue, en ajoutant par exemple de l'acide borique, des sels volatils tels que le chlorure d'ammonium, le fluorure d'ammonium ou le fluorure d'aluminium.

Les catalyseurs peuvent être utilisés sous forme de spinelles purs ou encore en mélange avec d'autres substances, par exemple des supports comme le Kieselguhr, la terre de Floride, la ponce, le kaolin, le ciment d'argile, l'oxyde d'aluminium activé, le charbon actif et autres.

On peut souvent se servir pour les synthèses, des catalyseurs de l'invention sans aucun traitement préalable par des gaz, par exemple de l'hydrogène ou autres. On peut par exemple dans une synthèse conduite sous pression, mettre directement la pleine pression de synthèse sur le catalyseur aussitôt son introduction dans le four de contact, puis élever en quelques heures la température à la valeur requise pour la transformation désirée. Il peut être avantageux dans d'autres cas d'effectuer un pré-traitement avec une charge gazeuse prudente et éventuellement à température assez basse, puis de passer seulement alors aux conditions de synthèse définitives.

Si les catalyseurs de l'invention contiennent un alcali, celui-ci peut être ajouté avant, pendant ou après la formation du spinelle. L'alcali peut être employé sous forme d'oxyde, d'hydroxyde ou de carbonate, ou encore d'autres sels, par exemple de nitrate, silicate, borate, phosphate ou autres. Par exemple, après formation des spinelles, on imprègne les catalyseurs se présentant sous forme d'une poudre fine ou sous une forme plus grossière, à l'aide

des solutions contenant les alcalis désirés. L'alcali reste sur la masse de contact après évaporation du solvant. Si l'on précipite les oxydes à partir de solutions salines en employant des agents de précipitation contenant l'alcali, on peut également laisser une partie de celui-ci dans les oxydes précipités. La teneur en alcali exerce une influence favorable sur le produit de la synthèse. En particulier la présence d'alcali diminue la formation d'hydrocarbures à 1, 2 ou 3 atomes de carbone et accroît celle de composés à chaîne plus longue.

Les oxydes difficilement réductibles éventuellement présents dans les nouveaux catalyseurs, tels que les anhydrides silicique, titanique, borique, phosphorique, molybdique, tungstique, vanadique ou autres, ont, en mélange avec les alcalis, des actions particulièrement favorables. C'est ainsi que l'on peut en graduant le rapport, par exemple entre SiO_2 et l'alcali, exercer une influence sur le rapport dans lequel sont consommés l'oxyde de carbone et l'hydrogène. Les catalyseurs peuvent encore contenir d'autres oxydes difficilement réductibles, tels que les oxydes d'aluminium, de cérium, de calcium, de strontium, de baryum, de magnésium ou autres, qui ne sont pas liés sous forme de spinelles.

Il s'est montré particulièrement avantageux d'ajouter encore, à ces catalyseurs du type spinelles, des phosphures, des siliciures ou des nitrures des métaux du groupe 8. On peut ajouter un seul ou encore 2 ou 3 de ces composés. Une très bonne combinaison est celle du spinelle avec le phosphore. Une autre amélioration est obtenue par addition de cuivre à ce catalyseur. On arrive ainsi à des dépôts de carbone très faibles sur le catalyseur, et à une essence de pouvoir anti-détonant élevé à côté d'hydrocarbures en C3 et C4 fortement insaturés, pouvant être transformés avec un bon rendement en essence de polymérisation.

Les catalyseurs de l'invention peuvent être préparés selon les méthodes les plus diverses; on précipite par exemple d'abord du phosphate de fer et de l'hydroxyde de fer, on réunit les deux précipitations dans les proportions déterminées, puis on incorpore, par agitation dans la solution, de l'oxyde, de l'hydroxyde, ou du carbonate de magnésium, en quantités telles que le catalyseur contienne 1 molécule d'oxyde de magnésium pour 1 molécule d'oxyde de fer. On sèche ensuite après essorage et éventuellement lavage de l'alcali puis on porte au rouge à l'air, par exemple à 850°. Il se forme préférentiellement le spinelle MgO , Fe_2O_3 . On réduit ensuite, par l'hydrogène par exemple, jusqu'à ce que la quantité désirée de phosphure de fer se soit formée à partir du phosphate de fer. Une autre méthode consiste à mélanger ensemble du phosphate de fer, de l'oxyde de fer et de l'oxyde de magnésium, sous forme d'une poudre sèche, à

porter la masse au rouge pour former le spinelle, puis à réduire afin de transformer en totalité ou en partie le phosphate de fer en phosphore de fer. On peut également prendre du Fe_3O_4 de frittage par laminage comme composant d'oxyde de fer, puis, avant la réduction, soumettre le mélange à un traitement oxydant au-dessus de 800° afin de transformer le Fe_3O_4 en Fe_2O_3 . Le spinelle se forme simultanément à partir du Fe_2O_3 et du MgO . On obtient ainsi des catalyseurs particulièrement bons. On peut encore incorporer d'autres façons le phosphore au catalyseur : des méthodes sont décrites, par exemple, dans la demande de brevet M 13 798 IVd/120. Il s'est montré particulièrement avantageux de ne pas préparer le spinelle du catalyseur en proportions exactement molaires, par exemple à l'état de MgO , Fe_2O_3 , mais avec un certain excès du composant non-ferreux, dans ce cas un excès de MgO . La composition stoechiométrique du spinelle est de 50 mol % de chacun des deux composants; on peut porter la teneur en composant non-ferreux à 60 mol % et davantage. Des teneurs de 51/70 mol % en MgO , ZnO , etc., se sont montrées particulièrement favorables.

On peut se servir des nouveaux catalyseurs à la pression normale ou sous pression. Ces catalyseurs travaillent de façon particulièrement avantageuse par exemple à 6,8, 14, 20, 30 atmosphères ou davantage. On peut encore les mettre en service en différents stades de synthèse se succédant à des pressions différentes, par exemple à une pression croissante de façon à maintenir constante la pression partielle des gaz réagissant. Dans une synthèse à plusieurs stades, on peut éliminer plus ou moins complètement entre les stades les produits précieux et la vapeur d'eau, ainsi éventuellement que le gaz carbonique, ou encore laisser dans le gaz une partie de ces substances. Si l'on travaille en circuit gazeux fermé, le gaz de retour peut être traité d'une façon analogue.

Le catalyseur peut être disposé à l'état fixe entre des surfaces d'évacuation de chaleur ou encore dans des liquides servant à éliminer les calories, par exemple dans les produits de synthèse liquides qui passent par exemple avec le gaz à faire réagir sur le catalyseur. Le catalyseur d'autre part peut être utilisé sous une forme finement divisée, soit qu'on le mette en suspension dans un liquide que traverse dans un état de grande dispersion le gaz à faire réagir, soit qu'on le fasse passer avec le gaz, à la vitesse correspondante, à travers un four réactionnel dans lequel on peut également disposer des surfaces destinées à l'évacuation des calories. Si le catalyseur est disposé à l'état fixe entre des éléments de refroidissement, il peut être chargé de gaz frais à raison d'environ 300/2 000 volumes de gaz par volume de catalyseur et par heure. Les sortes les plus diverses de circuits gazeux fermés sont possibles

ici, par exemple avec ou sans séparation intermédiaire du produit du circuit, en ne renvoyant pas par exemple dans le circuit le produit liquide à point d'ébullition élevé qui s'écoule du contact. Le circuit gazeux fermé peut être appliqué séparément à chaque stade de synthèse ou à une partie de ces stades, ou encore en commun à deux ou plusieurs stades.

Un autre avantage essentiel du catalyseur de l'invention réside dans le fait que l'on synthétise préférentiellement des hydrocarbures ou dérivés d'hydrocarbures légers. On peut ainsi obtenir des produits dont plus de 90 % en poids passent dans le domaine d'ébullition de l'essence et de l'huile pour Diesel.

Les catalyseurs de l'invention possèdent en outre la propriété de consommer plus d'hydrogène que de CO au cours de la réaction. On peut donc les employer avantageusement s'il s'agit de faire réagir des gaz riches en hydrogène, ou des gaz relativement enrichis en hydrogène par une réaction antérieure sur d'autres catalyseurs travaillant de façon contraire. On produit par exemple avantageusement au cours d'un premier stade, sur des catalyseurs à consommation préférentielle de CO, un gaz riche en hydrogène, que l'on fait réagir ensuite sur les catalyseurs de l'invention. Ces catalyseurs ne provoquant aucun dépôt gênant de carbone, on peut aussi traiter avec le même succès un gaz riche en CO.

Exemple I. — On prépare un catalyseur de composition 100 (MgO , Fe_2O_3) - 2,5 K_2O - 5 SiO_2 en précipitant à l'ébullition une solution de nitrate de fer et de magnésium par une lessive de potasse. La solution des nitrates renferme 45 g de fer Fe et 15 g de magnésium Mg par litre. Elle est précipitée par une solution à 215 g par litre de KOH. La précipitation achevée le pH est de 7,0. On lave par épuisement jusqu'à élimination de l'alcali, ou essore soigneusement et incorpore par malaxage les quantités indiquées plus haut de K_2O et de SiO_2 sous forme d'une solution d'orthosilicate de potassium (l'orthosilicate de potassium renferme 12,8 % de K_2O et 26,0 % de SiO_2). La masse formée et séchée à 120° est portée au rouge à 850° à l'air pendant quatre heures. Ainsi que le montrent les spectres de rayons X, la totalité des oxydes de fer et de magnésium est alors passée à l'état de spinelle MgO , Fe_2O_3 .

A l'aide du catalyseur ainsi préparé, on réalise une synthèse d'hydrocarbures sous 20 atmosphères et avec une composition gazeuse H_2 : CO = 1 l. Le catalyseur est placé dans des tubes de 10 mm de diamètre intérieur refroidis par de l'eau à l'ébullition sous pression. On fait passer 300 vol de gaz par volume de catalyseur et par heure, et l'on obtient les résultats suivants :

Température : 290° ;

Transformation CO- H_2 : 61,6 %;

Rapport CO : H₂ après réaction : 1 CO : 0,81 H₂.
Analyse du produit de synthèse par distillation :
Passant jusqu'à 200° : 61 % en poids;
Passant entre 200/320° : 28 % en poids;
Passant au-dessus de 320° : 11 %.

La fraction d'essence présente un indice d'octane de 72. La teneur en carbone du catalyseur est de 2,3 % en poids après une durée d'exploitation de deux mois et demi.

Exemple 2. — On prépare de la façon suivante un catalyseur de composition semblable à celle du catalyseur de l'exemple 1 :

5 kg de Fe₂O₃ de frittage par laminage, d'une teneur en fer de 75 % sont intimement mélangés avec 1,8 kg de MgO puis ce mélange est mis en pâte avec 1,3 kg d'orthosilicate de potassium d'une teneur en K₂O de 12,8 % et en SiO₂ de 26,0 % et formé en grains. Après séchage à 120° la masse est frittée quatre heures à 900° dans un courant d'air. Le catalyseur possède la composition 100 (MgO, Fe₂O₃), 6,9 MgO, 2,5 K₂O, 5,0 SiO₂, c'est-à-dire qu'il présente un excès de MgO par rapport à la composition du spinelle MgO, Fe₂O₃, qui est de 50 mol % de chacun de ces oxydes, si bien que la composition est maintenant d'environ 57 mol % de MgO et 43 mol % de Fe₂O₃.

Ce catalyseur est chargé dans le même appareil qu'à l'exemple 1 à raison de 500 vol de gaz par volume de catalyseur et par heure. On renvoie au circuit 3 parties du gaz ayant passé sur le catalyseur pour 1 partie de gaz frais et l'on fait retourner sur le catalyseur les produits synthétisés que l'on ne sépare pas par un simple refroidissement. On obtient les valeurs suivantes :

Température de synthèse : 320°;
Transformation CO-H₂ : 73 %;
Rapport CO : H₂ après réaction 1 CO : 0,85 H₂.
Analyse du produit de synthèse par distillation :
Passant jusqu'à 200° : 68 % en poids;
Entre 200 et 320° : 24 % en poids;
Au-dessus de 320° : 8 % en poids;

La fraction d'essence possède un indice d'octane de 70. La teneur en carbone du catalyseur est de 1,8 % en poids après trois mois d'exploitation.

Exemple 3. — On met en service dans l'appareil décrit à l'exemple 1 un catalyseur de composition 100 Fe, 15,2 P, 11,8 K₂O. Il s'agit ici d'une combinaison d'une masse de contact au phosphore avec une masse de contact au spinelle, que l'on obtient de la façon suivante : 39,4 kg de Fe (NO₃)₃, 9 H₂O dissous dans 150 litres d'eau sont précipités par 19,8 kg de phosphate triammonique dissous dans 150 litres d'eau. Le pH est 7,0 après précipitation, cette dernière ayant lieu à l'ébullition. Dans une 2^e opération 105,2 kg de Fe (NO₃)₃, 9 H₂O dissous dans 300 litres d'eau sont précipités par 54,8 kg d'ammoniaque à 25 % dilués à 250 litres. Le pH final est de même 7,0. La solution d'ammoniaque

froide est versée dans la solution de nitrate de fer portée à ébullition. Les deux précipitations sont réunies, on essore et lave avec 400 litres d'eau. Après un essorage soigneux on incorpore par malaxage à la masse 2,36 kg de MgO et une solution de 0,73 kg de K₂CO₃ dans 3 litres d'eau de façon à obtenir une pâte tout à fait homogène. La pâte est ensuite formée en grains filiformes de 6 mm; on sèche à 120° et porte au rouge à 850° pendant quatre heures pour former le spinelle. On effectue ensuite une réduction par l'hydrogène pendant quatre heures à 600°. Une grande partie du phosphate de fer est réduite en phosphore de fer. Environ 70 % en poids du phosphore total du catalyseur sont présents après réduction sous forme de phosphore et environ 30 % en poids sous forme de phosphate.

Avec un rapport H₂ : CO = 1 : 1 et une charge de 500 volumes de gaz par volume de contact et par heure, on obtient les valeurs suivantes en renvoyant au circuit 3 parties de gaz résiduel pour 1 partie de gaz frais :

Température de synthèse : 280°;
Transformation CO-H₂ : 78 %;
Rapport CO : H₂ après réaction 1 CO : 1,20 H₂.
Analyse du produit de synthèse par distillation :
Passant jusqu'à 200° : 79 % en poids;
Passant entre 200 et 320° : 18 % en poids;
Passant au-dessus de 320° : 3 % en poids.

La fraction d'essence possède un indice d'octane de 78. La teneur en carbone du catalyseur est de 1,5 % en poids après quatre mois de service.

Exemple 4. — Le même catalyseur qu'à l'exemple 3, avec cette différence qu'il contient 5 parties de cuivre pour 100 parties de fer, est préparé et mis en service ainsi qu'il est décrit à cet exemple. Le cuivre est ajouté au catalyseur de la façon suivante : on prépare séparément par précipitation du phosphate de fer et de l'hydroxyde de fer; dans une troisième opération on prépare la quantité correspondante d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre en précipitant une solution de nitrate de cuivre par une lessive de potasse, précipitation effectuée à l'ébullition à partir de 3,8 kg de Cu(NO₃)₂, 3 H₂O dissous dans 22 litres d'eau et de 1,76 kg de KOH dissous dans 9 litres d'eau. On réunit les trois précipitations et continue le traitement comme à l'exemple 3.

Avec une charge gazeuse de 500 volumes de gaz par volume de catalyseur et par heure, un rapport H₂ : CO dans le gaz frais de 1 : 1 et un retour de 3 parties de gaz résiduel pour 1 partie de gaz frais, on obtient les valeurs suivantes :

Température de synthèse : 275°;
Transformation CO-H₂ : 76 %;
Rapport CO : H₂ après réaction 1 CO : 1,25 H₂.
Analyse du produit de synthèse par distillation :
Passant jusqu'à 200° : 76 % en poids;

Passant de 200 à 320° : 19 % en poids;

Passant au-dessus de 320° : 5 % en poids.

La fraction d'essence possède un indice d'octane de 82. La teneur en carbone du catalyseur est de 0,8 % en poids après trois mois et demi de marche.

Exemple 5. — Un catalyseur de même composition que celui de l'exemple 4, c'est-à-dire 100 Fe, 5 Cu, 15,2 P, 11,8 MgO, 2,5 K₂O, est préparé non par précipitation mais par simple mélange des constituants sous forme de poudres. Du phosphate de fer en poudre, du Fe₃O₄ de frittage par laminage (à 75 % de Fe), du MgO et de l'oxyde cuivreux Cu₂O sont intimement mélangés dans les proportions correspondantes puis dissous avec la quantité calculée de K₂CO₃; on met en pâte avec un peu d'eau, on sèche à 120° et on porte au rouge à 850° à l'air; le spinelle se forme ainsi à partir du MgO et du Fe₃O₄ ou du Fe₂O₃ en résultant par chauffage au rouge. On réduit ensuite quatre heures à 600° par l'hydrogène, comme il est indiqué à l'exemple 3; environ 75 % en poids du phosphore total contenu dans le catalyseur passent alors à l'état de phosphure, 25 % restant à l'état de phosphate. Avec les mêmes conditions qu'à l'exemple 4 on obtient pratiquement les mêmes résultats.

Exemple 6. — On prépare de la façon suivante un catalyseur de composition :

100 Fe, 15,2 P, 13 MgO, 2,5 K₂O :

dans 9,9 kg d'acide phosphorique (H₃PO₄) à 84,5 %, dilués par 20 litres d'eau, on dissout d'abord 15,1 kg de Mg(NO₃)₂, 6 H₂O et 960 g de KNO₃.

On incorpore à cette solution, en agitant continuellement, 23,8 kg de Fe₃O₄ de frittage par laminage (dimension des particules 0,1 mm; teneur en Fe 75 %). Après une heure de repos, il se fait une pâte visqueuse que l'on forme en grains. On sèche ensuite six heures à 120°, puis on porte deux heures au rouge à 850° à l'air. On effectue ensuite une réduction par l'hydrogène pendant deux heures à 800°, opération après laquelle 75 % en poids du phosphore total sont à l'état de phosphure et 25 % en poids à l'état de phosphate. Au total 70 % environ du fer sont fixés au phosphore et 30 % environ sont sous forme du spinelle MgO, Fe₂O₃.

Avec un gaz de rapport H₂ : CO = 1,4 : 1, une charge gazeuse de 500 volumes de gaz par volume de catalyseur et par heure et un retour de 3 parties de gaz résiduel pour une partie de gaz frais, on obtient les résultats suivants :

Température de synthèse : 285°;

Transformation CO-H₂ : 77 %;

Rapport CO : H₂ après réaction 1 CO : 1,45 H₂.

Analyse du produit de synthèse par distillation :

Passant jusqu'à 200° : 80 % en poids;

Passant entre 200 et 320° : 18 % en poids;

Passant au-dessus de 320° : 2 % en poids.

La fraction d'essence possède un indice d'octane de 77 et la teneur en carbone du catalyseur est de

1,2 % en poids après une durée d'exploitation de trois mois et demi.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne :

1. Un procédé d'hydrogénation catalytique des oxydes du carbone avec l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène et des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau, ou de la vapeur d'eau seule, principalement à des pressions élevées et à des températures supérieures à 250°, en hydrocarbures à plusieurs termes ou en leurs dérivés oxygénés ou en mélanges de ces produits, caractérisés par les points suivants considérés isolément ou suivant toute combinaison :

1° On emploie des catalyseurs renfermant comme constituant actif des oxydes sous forme de spinelles, de préférence du type MgO, Fe₂O₃, et qui sont essentiellement exempts de métaux libres du groupe du fer du système périodique;

2° On emploie des catalyseurs dont le spinelle renferme de l'oxyde ferrique, ferreux, de magnésium d'aluminium, de cuivre, de zinc, de chrome, de manganèse ou de titane;

3° Les catalyseurs sont utilisés à des températures auxquelles des catalyseurs contenant des métaux libres du groupe du fer provoqueraient un dépôt important de carbone;

4° Les catalyseurs sont utilisés à des températures de synthèse allant jusqu'à 500°, de préférence entre 250 et 400°;

5° On emploie des catalyseurs contenant des composés de métaux alcalins, en particulier du sodium ou du potassium;

6° On emploie des catalyseurs contenant des composés du thallium et éventuellement des composés de métaux alcalins, en particulier du sodium ou du potassium;

7° On emploie des catalyseurs qui, en dehors des oxydes donnant lieu à la formation de spinelles, renferment également d'autres oxydes ne donnant pas lieu à la formation de spinelles, tels que les anhydrides silicique, borique, phosphorique ou autres;

8° On emploie des catalyseurs renfermant de 0,1 à 80 parties de cuivre non lié sous forme de spinelle, et de préférence de 3 à 20 parties;

9° On emploie des catalyseurs contenant des phosphures, siliciures, ou nitrures, en particulier des métaux du groupe 8 du système périodique, ou des mélanges de ces composés;

10° On emploie des catalyseurs qui sont soumis à un forming par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone ou par des gaz contenant un mélange de ces composés;

11° Les catalyseurs sont utilisés avec retour au four de contact du gaz qui sort de ce four;

12° Les catalyseurs sont utilisés à des tempéra-

tures allant en augmentant le long du parcours gazeux;

13° Les catalyseurs sont utilisés en couches épaisses de plus de 10 et jusqu'à 80 mm environ, de 30 à 50 mm par exemple, entre des surfaces destinées à l'évacuation des calories et utilement refroidies par de l'eau, par exemple dans des tubes, ou entre des tubes de refroidissement;

14° On emploie des catalyseurs sous forme finement divisée, les catalyseurs étant entraînés par le gaz de synthèse à travers le compartiment de contact, séparés des gaz à l'extérieur de ce compartiment et utilisés à nouveau éventuellement avec régénération ou compensation continue ou discontinue;

15° On emploie des vitesses gazeuses allant jusqu'à 12 à 15 m/sec environ.

16° Les catalyseurs sont utilisés dans un liquide dans lequel ils sont soit disposés à l'état fixe, soit répartis sous forme divisée, et qui est traversé de bas en haut par les gaz à faire réagir;

17° Les catalyseurs sont utilisés pour des synthèses à 1, 2 ou plusieurs stades;

18° On emploie des catalyseurs préparés en portant au rouge, à des températures convenablement supérieures à 500°, comprises par exemple entre 700 et 1 000° environ, les mélanges de leurs constituants passant à l'état de spinelles, mélanges obtenus par exemple par mélange intime ou par précipitation commune de solutions, des substances additionnelles pouvant être incorporées au mélange

avant, pendant, ou après le chauffage au rouge, ou à différents stades de l'obtention des catalyseurs.

II. — Un catalyseur d'hydrogénation catalytique des oxydes de carbone en hydrocarbures précieux, dérivés d'hydrocarbures ou leurs mélanges avec des hydrocarbures, caractérisé par les points suivants considérés isolément ou suivant toute combinaison :

19° Il contient comme constituant principal des oxydes métalliques sous forme de spinelles non réductibles en métal dans les conditions de la synthèse, de préférence du type MeO , Fe_3O_4 , la désignation MeO se rapportant en particulier à ZnO , MgO , CuO , MnO , CaO , SrO , BaO , FeO ou autres;

20° Il contient des métaux alcalins, en particulier du potassium ou du sodium ou du thallium, sous forme de composés oxygénés de ces métaux;

21° Il contient d'autres oxydes difficilement réductibles tels que les anhydrides silicique, borique, phosphorique, molybdique, titanique, tungstique, vanadique, sous forme réactive ou liée;

22° Il contient des phosphures, siliciures ou nitrures, de préférence des métaux du groupe du fer, ou deux ou plusieurs de ces composés.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
et Société dite : LURCI GESELLSCHAFT
FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉRIE, André ARWENGAUD et G. HOUSSARD.