

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 870.679



Procédé pour produire des hydrocarbures.

Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 7 mars 1941, à 14^h 35^m, à Paris.

Délivré le 22 décembre 1941. — Publié le 20 mars 1942.

(11 demandes de brevets déposées en Allemagne les 23 juillet, 8 novembre 1938, 24 janvier, 14 février, 17 juillet, 30 et 30 octobre, 15 et 30 décembre 1939, 2 janvier et 8 avril 1940. — Déclaration du déposant.)

Dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène avec formation d'hydrocarbures renfermant des proportions appréciables d'hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone et avec lesquels peuvent également se former des composés organiques oxygénés, on a déjà employé des catalyseurs qui, tels que les catalyseurs dits au cobalt ou au fer, contenaient des métaux du huitième groupe du système périodique et de composés oxygénés de ces métaux, et souvent aussi d'autres substances, telles que d'autres métaux, des oxydes difficilement réductibles, une composition de support, etc. Tous les catalyseurs connus à ce jour avaient ce défaut que la synthèse, en plus des substances intéressantes, donnait naissance à des quantités relativement considérables de méthane.

La présente invention a pour objet de diminuer sensiblement l'indésirable formation de méthane lors de l'hydrogénation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène avec utilisation de catalyseurs, notamment de catalyseurs au fer. On y parvient suivant l'invention par l'introduction de verre soluble, qu'on peut amener à se former à l'état finement disséminé dans le catalyseur au cours de sa préparation ou y introduire par

impregnation alors qu'il est déjà à l'état de poudre ou de fragments convenablement façonnés. L'effet escompté s'obtient donc du fait que c'est sous forme finement disséminée que le verre soluble existe dans les constituants chargés des métaux ou composés métalliques actifs du catalyseur.

Un autre effet avantageux du procédé suivant l'invention réside en ce que, durant la synthèse, l'abandon par le catalyseur de particules détachées de sa surface et entraîné de ces dernières par les hydrocarbures de passage se trouvent combattues. La présence de verre soluble préconisée par l'invention n'a pas en ce cas pour unique effet de consolider le catalyseur mais aussi et surtout de conférer une haute activité au métal agissant dans l'hydrogénation, par exemple au fer ou à ses composés. De plus, le catalyseur suivant l'invention se distingue par une stabilité chimique particulièrement élevée, c'est-à-dire que son activité ne se modifie que peu en cours de service, si bien que les hauts rendements initiaux persistent uniformément durant de longs mois. Au contraire, dans les catalyseurs connus, il se produit à la longue une diminution de rendement et un abaissement du poids moléculaire moyen des produits de réaction princi-

Prix du fascicule : 10 francs.

paux en même temps que la formation de méthane augmente. En revanche, non seulement les catalyseurs suivant l'invention donnent lieu à une formation de méthane remarquablement minime mais celle-ci le demeure à peu près constamment pendant des mois de service continu. Les rendements en hydrocarbures solides à la température normale (paraffine) sont sensiblement plus élevés que lorsqu'on emploie les catalyseurs connus et le demeurent à peu près uniformément durant des mois. Tout particulièrement favorables sont les rendements en paraffine dite dure, c'est-à-dire en hydrocarbures qui bouillent aux températures supérieures à 320° C. sous une pression absolue de 2 mm. de mercure et qui sont particulièrement appréciés dans le commerce.

Cependant, grâce à des mesures techniques convenables prises lors de la synthèse et telles que des températures de réaction élevées, par exemple supérieures à 200 ou 250° C., une alimentation en gaz abondante, supérieure à 100 litres normaux par litre de substance catalytique et par heure, une forte proportion (plus de 20 %) de constituants inertes dans le gaz à synthèse, une pression opératoire relativement faible, par exemple inférieure à 20 atm., une réduction poussée de la composition catalytique à l'état métallique, une forte dilution du catalyseur par des substances de support ou de charge, les catalyseurs suivant l'invention peuvent aussi servir à la préparation de produits en majeure partie volatils. Dans ce cas encore ils fournissent des rendements remarquablement élevés et constants sans que la formation de méthane augmente fortement.

Suivant l'invention, le catalyseur peut renfermer le verre soluble sous forme de silicate de potassium ou de sodium ou encore sous forme des silicates des autres métaux alcalins.

Il s'est révélé que pour le catalyseur suivant l'invention la présence d'un verre soluble potassique est particulièrement avantageuse. On peut obtenir de bons résultats en remplaçant une partie du verre soluble potassique par du verre soluble sodique ou par d'autres silicates alcalins.

On peut combiner la préparation du catalyseur suivant l'invention avec la décomposi-

tion, connue en soi, de nitrates de fer ou autres. On effectue aussi d'une façon particulièrement avantageuse cette préparation par précipitation à partir de solutions, par exemple en formant un précipité contenant des composés oxydiques, comme les hydroxydes, carbonates ou autres de métaux agissant hydrogénéativement du huitième groupe du système périodique, notamment du fer, en même temps que des composés métalliques difficilement réductibles tels que les oxydes, carbonates ou autres des métaux terreux, des métaux des terres rares ou analogues, ou des composés de métaux ayant une action activante, par exemple du cuivre, ou d'alcalis, par exemple sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de nitrates et autres sels, ou de la terre d'infusoires, du charbon actif ou d'autres substances de support, ou contenant quelques unes ou la totalité de ces diverses substances. Après la précipitation on ajoute du verre soluble, de préférence potassique, à la boue de catalyseur recueillie le cas échéant par filtrage avec ou sans lavage. On adjoint ce verre soluble, par exemple, sous forme solide ou sous forme d'une solution, par agitation, malaxage ou autrement. La précipitation peut s'effectuer à partir de solutions de nitrate au moyen de potasse caustique, de carbonate de potassium, d'une solution aqueuse de soude caustique, d'ammoniaque ou de carbonate de sodium. Mais on peut aussi employer sensiblement avec le même succès comme agents précipitants d'autres réactifs basiques aptes à transformer en hydroxydes les nitrates des métaux lourds, la teneur optimum en potasse pouvant alors être conférée au précipité par l'adjonction de quantités convenables de silicate de potasse. D'autres solutions de sels métalliques, par exemple d'oxalates, conviennent également comme matières premières pour la préparation du catalyseur. Il est avantageux par exemple de partir du chlorure de fer, qu'on aura préparé par exemple en faisant passer du chlore sur du fer chauffé. Il y a intérêt avant la précipitation, à acidifier légèrement le chlorure de fer ou analogue.

Mais le verre soluble peut également être incorporé au catalyseur d'autre manière. Si par exemple le catalyseur est préparé par

précipitation à partir de solutions de sels de fer, on peut introduire dans celles-ci une solution de verre soluble avant la précipitation ou en même temps que l'agent précipitant. La précipitation de la solution contenant les sels de fer sera avantageusement effectuée par un mélange composé de solutions d'alcali et de verre soluble. Ce verre soluble passe alors tout au moins en grande partie, au cours de la précipitation dans le précipité d'hydroxyde de fer, par exemple sous forme de silicates, d'acide silicique, et à l'état adsorbé, si bien qu'il s'y trouve mélangé de façon extrêmement intime avec les hydroxydes ou autres précipités. Il s'est aussi maintes fois révélé avantageux d'engendrer tout ou partie du verre soluble dans l'agent précipitant destiné à la solution saline, par exemple en traitant durant un court laps de temps et de préférence à chaud au moyen de l'agent précipitant des substances de support renfermant de l'acide silicique, notamment de la terre d'infusoires, de manière à former ainsi la quantité nécessaire de verre soluble.

C'est dans ce mélange qu'on introduit ensuite la solution primitive destinée à la préparation du catalyseur. Le verre soluble peut aussi s'employer utilement en commun avec d'autres composés alcalins convenables comme agent précipitant pour la solution primitive du catalyseur. Si, en procédant ainsi ou autrement pour introduire le verre soluble dans le catalyseur, il se produit une décomposition partielle dudit verre soluble, donnant naissance par exemple à de l'acide silicique, ce phénomène, loin d'être nuisible, a souvent pour effet d'améliorer encore l'efficacité du catalyseur.

La proportion de verre soluble dans le catalyseur, calculée en tant que carbonate alcalin, sera réglée à plus de 2 %, avantageusement entre 10 et 30 % par rapport au poids total du catalyseur. Des proportions de verre soluble encore bien plus élevées sont également utilisables.

Les effets produits suivant l'invention par le verre soluble se manifestent déjà dans des catalyseurs composés d'ailleurs uniquement de fer métallique et de composés oxygénés du fer. Mais ils sont particulièrement évidents lorsque le verre soluble existe ainsi que le préconise l'invention dans d'autres cataly-

seurs hautement actifs à base de fer, par exemple ceux qui contiennent du cuivre en proportions pouvant atteindre environ 25 %, ou du nickel ou du cobalt avantageusement en proportions plus faibles, par exemple inférieures à 1 %. Les effets spécifiques d'autres adjuvants connus en eux-mêmes pour les catalyseurs au fer, tels que des oxydes difficilement réductibles, par exemple ceux des métaux terreux ou des terres rares, les oxydes du zinc, du magnésium, du manganèse, du zirconium, du thorium, de l'uranium ou autres, sont eux aussi encore améliorés par la présence de verre soluble suivant l'invention. Elle est également avantageuse pour les catalyseurs au fer qui renferment, en outre ou au lieu de tout ou partie de ces adjuvants, des compositions de support, par exemple de la terre d'infusoires, du gel de silice, du charbon actif, ou plusieurs de ces substances, qu'on introduira de préférence sous forme pulvérulente. Outre le silicate alcalin le catalyseur suivant l'invention peut renfermer aussi d'autres alcalis.

On peut améliorer encore sensiblement l'activité des catalyseurs suivant l'invention par des mesures convenables prises lors de leur préparation ou de leur emploi.

En vue de préparer des catalyseurs, suivant l'invention, hautement actifs et de qualité invariable, on peut par exemple, par brassage dans un troisième récipient, ou d'une autre manière, par exemple par introduction simultanée dans une pompe centrifuge, mélanger de préférence à chaud la solution contenant sous forme de sels le métal agissant hydrogénéativement et le cas échéant des substances complémentaires, par exemple sous forme de nitrates, avec le réactif utilisé pour la précipitation, par exemple une solution aqueuse d'alcali caustique, de manière à maintenir une valeur de pH choisie, comprise entre 7,5 et 11 ou, mieux, entre 9 et 10, par exemple de 9,2. On peut également verser la solution des sels métalliques dans la solution aqueuse d'alcali caustique et brasser le tout, l'opération se terminant lorsque la solution en contact avec le précipité a pris la valeur de pH indiquée. Dans le cas de catalyseurs au cobalt il peut être avantageux d'introduire la solution aqueuse d'alcali caustique dans la solution des sels

métalliques. La détermination de la valeur de pH peut s'effectuer de façon très simple colorimétriquement au moyen de papiers indicateurs. On peut aussi effectuer la mesure de la valeur de pH électrométriquement avec réglage automatique de l'alimentation au moyen d'une impulsion déterminée par la valeur de pH. Il y a avantage à effectuer l'opération de précipitation rapidement, par exemple en un petit nombre de minutes (environ 1 à 2 minutes) et à chaud.

Si l'on rapporte le catalyseur sur des compositions de support, par exemple de la terre d'infusoires, du charbon actif, etc., on peut introduire la composition de support à l'avance dans les solutions ou seulement vers la fin de la précipitation ou aussitôt après qu'elle est terminée. Ce qui fait l'intérêt de la structure finement pulvérisée de la composition de support est que, dans le cas de compositions granuleuses, on n'a aucun contrôle sur la valeur de pH à l'intérieur du grain, si bien qu'on ne peut pas obtenir une activité satisfaisante. La quantité de substance de support mise en œuvre sera utilement d'au moins 50 % de la quantité de fer ou de cobalt utilisée et calculée sous forme de métal; elle sera de préférence de 200 à 500 % de cette quantité.

Le lavage de la boue catalytique précipitée s'effectuera avantageusement au moyen par exemple d'eau chaude simplement jusqu'à ce que l'eau de lavage ait à sa sortie une valeur de pH déterminée. Il y a intérêt à terminer le lavage avant que la valeur de pH soit tombée au-dessous de 7,5. On peut également effectuer le lavage au moyen d'eau ayant d'avance la valeur de pH à établir, avantageusement d'une eau ayant une valeur de pH de 8 à 9.

La suite du traitement de la boue de catalyseur consiste à la mélanger intimement avec du verre soluble puis à la façonner comme on le sait en billes ou boudins et à la dessécher, en vue de quoi des températures inférieures à 150° C. avec présence d'une atmosphère de vapeur d'eau et lente élévation de la température en deçà de cette limite se sont révélées comme particulièrement convenables. La dessiccation du précipité s'effectuera utilement avec précautions, afin qu'il soit le moins possible modifié dans sa struc-

ture intérieure et son volume extérieur, à quoi l'on parvient le mieux par une dessiccation à des températures inférieures à 100° C. Si l'on emploie des températures supérieures à 100° il y a intérêt à opérer au moyen d'un gaz renfermant de la vapeur d'eau et voisin du point de rosée de la vapeur d'eau. On obtient un catalyseur final particulièrement actif lorsqu'on effectue la dessiccation dans une atmosphère de vapeur d'eau et sous pression élevée.

On peut mettre la composition catalytique en service aussitôt après la dessiccation. Il faut toutefois qu'elle subisse une formation durant plusieurs semaines avant que soient atteints les rendements normaux. Afin de permettre une immédiate entrée en service à plein rendement on a intérêt, suivant l'invention, à effectuer une réduction dans des conditions atténuées bien déterminées. On opère par exemple au moyen d'hydrogène ou de gaz en contenant, à des températures inférieures à 350-300° C., dans le cas de catalyseurs au fer avantageusement 250° C., en s'arrangeant pour que la masse catalytique desséchée soit balayée en mince couche, par exemple de 1 à 20 cm., au maximum de 50 cm., par plus de 1.000 m³ normaux d'hydrogène, avantageusement jusqu'à 20.000 m³ normaux d'hydrogène par mètre cube de composition catalytique et par heure. Il suffit généralement de traiter le catalyseur durant une demi-heure. On peut poursuivre la réduction, dans le cas de catalyseurs au fer, par exemple jusqu'à ce qu'on obtienne 5 à 25 % de métal, calculé sous forme de fer et par rapport à la quantité totale de fer réductible; par exemple, on a dissous dans l'eau pour obtenir au total 2,5 m³ :

600 kgr. de Fe (NO₃)₃ · 9 H₂O (correspondant à 80 kgr. de Fe);

16 kgr. de Cu (NO₃)₂ · 3 H₂O;

55 kgr. de Al (NO₃)₃ · 9 H₂O,

on a porté la solution à l'ébullition et on l'a versée en 2 minutes tout en agitant énergiquement dans une solution chaude de 332 kgr. de potasse caustique pure dans l'eau formant en tout 2,5 m³. (Les quantités de solutions de sels et de potasse caustique nécessaires pour l'obtention de la valeur de pH voulue avaient été déterminées auparavant par un essai à petite échelle). Au lieu

de nitrates on peut aussi employer d'autres composés métalliques exempts de soufre. 98 à 99 % de la quantité de solution de nitrates déterminée sur la base de l'essai à 5 échelle réduite ayant été introduits, on a déterminé la valeur de pH de la précipitation, puis on l'a réglée à 9,2 par l'adjonction de petites quantités supplémentaires de la solution soit de nitrates soit de potasse caustique.

10 Au tout on a incorporé ensuite, tout en agitant, 100 kgr. de terre d'infusoires, puis on l'a versé dans un tambour filtrant, où, au moyen d'environ 2 m³ d'eau chaude, on a effectué le lavage de manière que l'eau de 15 lavage adhérent au résidu de filtrage n'ait plus à la fin qu'une valeur de pH de 8,0. Dans le gâteau de catalyseur lavé on a incorporé ensuite par malaxage 100 kgr. d'une solution aqueuse de potasse caustique de 20 densité 1,25. Par refoulement à travers des filières on a ensuite converti la masse pâteuse ainsi obtenue en fils de 4 mm. de grosseur, que dans un courant d'air chaud à une température de 90° C. on a desséchée avec précautions, c'est-à-dire jusqu'à ce que sa couleur pâlisce, après quoi on l'a brisée et puis traitée en une demi-heure en couche épaisse de 50 cm. et à une température de 250° C. au moyen de 1.000 m³ d'hydrogène. Ce 30 dernier était ramené en cycle fermé sur le catalyseur après élimination continue de l'eau de réaction. On a obtenu 550 l., soit 270 kgr. de catalyseur définitif renfermant 8 % de fer libre.

35 Ce mode de préparation est encore susceptible de maintes variantes; par exemple, dans la solution d'alcali destinée à la précipitation on fait bouillir durant 2 à 3 minutes la terre d'infusoires servant de support au catalyseur, 40 jusqu'à ce qu'il s'en soit dissous quelques centièmes avec formation du silicate alcalin correspondant, ou bien on ajoute à la solution alcaline du verre soluble. Après cela, au moyen de cette solution ou dans son sein, on 45 provoque la précipitation de la solution de sels métalliques, on recueille par filtrage le précipité qu'on lave et qu'on façonne. Après la dessiccation et le cas échéant la réduction, qu'on peut effectuer par exemple ainsi qu'il 50 a été dit précédemment, ce catalyseur fournit un haut rendement pour une durée utile de 8 à 12 mois. La paraffine qu'on obtient en

autre de l'essence et de l'huile a une couleur claire allant jusqu'au blanc pur.

L'invention est également applicable dans 55 le cas de catalyseurs obtenus par décomposition par exemple de nitrates. Pour cette préparation du catalyseur on opère par exemple en mélangeant intimement et après coup le verre soluble avec les oxydes pulvérulents ou 60 déjà façonnés résultant de la décomposition, par exemple en les imprégnant au moyen de la solution de verre soluble. L'introduction du verre soluble peut également n'avoir lieu 65 qu'après la réduction du catalyseur pulvérulent ou granulé, par exemple aussi par imprégnation au moyen de la solution de verre soluble.

Cette introduction du verre soluble dans le catalyseur pulvérulent ou façonné et le cas 70 échéant réduit, par exemple par imprégnation au moyen de la solution de verre soluble, est utilisable aussi pour les catalyseurs dits de précipitation, c'est-à-dire obtenus par précipitation. 75

Les catalyseurs préparés suivant l'invention par décomposition de nitrates ou autres sont particulièrement propres à la transformation catalytique à haut rendement de gaz chargés d'oxyde de carbone et d'hydrogène 80 en hydrocarbures liquides lorsqu'on effectue la décomposition des nitrates ou autres, à des températures inférieures à 500° C. ou, mieux à 400° C. en employant des conditions favorables à la décomposition, comme le passage 85 d'air ou de gaz agissant de façon analogue, telles qu'à la fin de la décomposition la teneur en azote, calculée sous forme de NO², soit inférieure à 15 % et de préférence comprise entre 5 et 9 % par rapport au fer présent 90 dans le catalyseur. Prolonger exagérément la durée comme mesure favorisant la décomposition n'est pas à conseiller. Il est au contraire utile de limiter à 20 minutes ou moins la durée du chauffage. On calcule celle-ci à 95 partir du moment où l'on commence à chauffer la composition catalytique préalablement desséchée à une température de 100 à 150° C.

La réduction de la composition catalytique préalablement concassée de manière connue 100 s'effectuera utilement ainsi qu'il a été dit précédemment.

Pour obtenir de hauts rendements en paraffine dans l'hydrogénation catalytique de

l'oxyde de carbone on n'avait jusqu'à ce jour d'autres ressources que d'employer des catalyseurs au cobalt. Des essais visant à utiliser à cet usage des catalyseurs au fer n'ont en général conduit qu'à des rendements en paraffine faibles, de l'ordre de 10 à 20 % par rapport aux produits de réaction liquides et solides.

Si l'on tient à de hauts rendements en paraffine il y a intérêt, après avoir précipité et de préférence granulé et desséché les catalyseurs suivant l'invention, à les réduire dans des conditions de température modérées (200 à 400° C.) au moyen de gaz renfermant de l'hydrogène, puis à les soumettre à un traitement modéré au moyen d'agents oxydants, par exemple de vapeur d'eau. On peut également, déjà lors de la réduction, opérer au moyen d'un mélange d'agents oxydants et réducteurs, par exemple d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau.

Le traitement oxydant concomitant ou consécutif à la réduction s'effectuera dans des conditions assez modérées pour qu'autant que possible seule diminue la teneur en fer libre, et cela de préférence jusqu'à des proportions inférieures à 15 %, par exemple de 1 à 5 %, par rapport au fer présent au total. Il y a d'ailleurs intérêt à ce que la composition catalytique finale renferme autant de FeO que possible. Il n'y a pas d'inconvénient à ce que ce dernier se trouve combiné au Fe²O³, par exemple sous forme de Fe³O⁴. Les quantités en excès de Fe²O³ qui ne sont pas fixées au FeO jouent principalement le rôle d'un diluant.

Des compositions catalytiques qui se sont particulièrement bien comportées sont celles dont la composition, après leur préparation et avant leur mise en service, se trouve comprise dans les limites suivantes :

- 0,5 à 20 % du Fe sous forme métallique;
- 25,0 à 50 % du Fe sous forme de FeO;
- 10,0 à 75 % du Fe sous forme de Fe²O³.

(ces taux centésimaux se rapportent à la quantité totale du fer présent; le FeO et le Fe²O³ se trouvent en partie présents sous forme de Fe³O⁴);

Cu, 0 à 25 % par rapport au fer total;
K²CO³ ou KOH, 1 à 20 % par rapport à l'ensemble de la masse;

Terre d'infusoires, 10 à 70 % par rapport à l'ensemble de la masse;

Verre soluble, notamment potassique, 5 à 50 % par rapport à l'ensemble de la masse.

En vue d'obtenir de hauts rendements en paraffine on dispose la composition catalytique, de préférence amenée à l'état granulé, dans des fours de catalyse entre des éléments réfrigérants maintenus à température constante et disposés assez dru (écartement de 10 à 20 mm. environ). Plus le refroidissement se manifeste de façon uniforme sur l'ensemble de la composition catalytique, plus sont élevés les rendements en hydrocarbures intéressants et longue la durée utile des catalyseurs. Afin d'augmenter encore celle-ci il y a intérêt à ce que l'épaisseur de la composition catalytique à l'état tassé, mesurée dans le sens vertical, ne soit pas trop considérable. On la choisira avantageusement inférieure ou égale à 2 m. La chaleur de réaction sera éliminée de manière connue en soi des éléments réfrigérants du four catalytique avantageusement au moyen de tubes ou autres échangeurs de chaleur dans lesquels circule de l'eau bouillante.

Dans le procédé suivant l'invention, la synthèse peut s'effectuer sous la pression atmosphérique. Toutefois, on améliore les rendements en paraffine et l'on prolonge d'ailleurs la durée utile du catalyseur en opérant sous des pressions supranormales; c'est ainsi que des pressions opératoires de 10 à 20 atm. ont donné de bons résultats.

Suivant l'activité de la composition catalytique, la pression de réaction, l'alimentation en gaz, la température de réaction peut varier entre environ 180 et 300° C. En vue d'obtenir de hauts rendements en paraffine il y a intérêt à opérer à température aussi peu élevée que possible et de ne pas convertir au cours d'un même passage à travers le four de synthèse plus de 75 % du monoxyde de carbone et de l'hydrogène présents dans le gaz de synthèse.

De manière connue, on peut refroidir en une seule ou en plusieurs étapes les gaz qui s'échappent du four de catalyse, avantageusement de manière que se déposent ainsi de la paraffine, de l'huile et de l'eau de réaction. Afin d'éliminer l'essence et les hydrocarbures gazeux éventuels, on peut en outre les traiter alors dans des installations à charbon actif. Dans le cas notamment où l'on met en

œuvre des mélanges gazeux relativement riches en hydrogène dans les limites indiquées, il y a intérêt à prévoir un cycle gazeux fermé, c'est-à-dire à réintroduire une partie des gaz qui s'échappent des fours de synthèse, qu'on soustraira au courant gazeux par exemple en aval de l'appareil de condensation ou de l'appareil à charbon actif et qu'on adjoindra au gaz neuf avant son entrée dans les fours de catalyse. Suivant le rapport qu'on choisira entre le gaz de retour et le gaz neuf on pourra régler de la façon voulue dans chaque cas le rapport de consommation $\text{CO} : \text{H}^2$ dans la composition catalytique. Plus la proportion de gaz de retour est forte plus il se trouve transformé d'hydrogène par unité de volume de monoxyde de carbone.

La réduction et l'oxydation du catalyseur précipité par exemple sur de la terre d'infusoires, ou la réduction et l'oxydation simultanées, peuvent s'effectuer dans des appareils connus en eux-mêmes. Il y a souvent intérêt à utiliser à cet effet le four de synthèse lui-même. Il y a en cela cet avantage qu'après sa préparation le catalyseur n'entre plus en contact avec l'air ou des gaz étrangers et qu'on peut au contraire le balayer directement au moyen du gaz de synthèse.

Avant la mise en route de la synthèse on peut également, au moyen de gaz ou de vapeurs agissant réductivement, réduire les catalyseurs suivant l'invention dans des conditions telles que le fer existe à peu près exclusivement sous forme de fer métallique et d'oxyde ferreux. Il faut alors que la teneur en fer métallique du catalyseur définitif soit de 25 à 90 %, avantageusement de 50 à 70 % par rapport au fer total. Il faut que la teneur en fer trivalent soit aussi faible que possible, avantageusement de 3 à 0,3 %. On obtient alors de très hauts rendements en essence.

Si l'on emploie les fours de catalyse dont il a été question précédemment sous des pressions de réaction comprises entre 5 et 25 atm., si d'autre part on emploie des gaz de synthèse ou l'oxyde de carbone et l'hydrogène se trouvent à peu près dans le rapport de 1 : 1 (tels que le gaz à l'eau), et si de plus on fait passer les gaz de réaction en cycle fermé de manière connue avec une alimentation en gaz, considérant le gaz de synthèse

neuf, inférieure à 300 litres normaux par heure et par litre de substance catalytique mise en œuvre, il est possible, en employant ces catalyseurs à fortes teneurs en fer métallique, de maintenir des températures opératoires relativement peu élevées d'environ 200 à 220° C. qui, jusqu'à ce jour, ne donnaient de résultats intéressants qu'avec des catalyseurs au cobalt. Le rendement en essence, d'ailleurs moins détonante, est alors meilleur que dans le cas de catalyseurs au cobalt.

Si au cours de la préparation des catalyseurs au fer suivant l'invention, ou après cette préparation, on y introduit du nickel ou du cobalt ou les deux métaux à l'état finement divisé et en proportions inférieures à environ 1 %, la réaction au cours de la synthèse se trouve influencée en ce sens qu'il y a une plus forte consommation de l'hydrogène du gaz de synthèse que dans le cas de catalyseurs au fer exempts de nickel et de cobalt. On parvient donc alors à transformer de façon très complète des gaz de synthèse ayant des teneurs en hydrogène telles qu'elles existent par exemple dans le gaz à l'eau, ou même des gaz encore plus riches en hydrogène, si bien que le CO et le H^2 se trouvent consommés dans le rapport même où ils existent dans le gaz, notamment lorsqu'on a recours pendant la synthèse à une circulation fermée du gaz à travers le four catalytique utilement accompagnée de l'élimination d'une partie des produits de la réaction, parce que la réaction consomme alors davantage d'hydrogène qu'en l'absence du gaz de retour, et parce qu'on peut alors, grâce à un réglage de la proportion de gaz de retour, opérer dans le sens d'un glissement plus accentué du rapport de la consommation de monoxyde de carbone et d'hydrogène en faveur de ce dernier.

Exemple 1. — Dissoudre à chaud ou à froid dans de l'eau jusqu'à obtenir 1 m³ de liquide, 240 kgs. de nitrate de fer à 9 d'eau de cristallisation et 6,4 kgs. de nitrate de cuivre à 3 d'eau de cristallisation. Verser tout en agitant énergiquement la solution portée à l'ébullition dans une solution bouillante de 133 kgr. de potasse caustique dans 1 m³ d'eau, à laquelle on aura ajouté 40 kgr. de terre d'infusoires, jusqu'à ce que la valeur de pH du liquide de précipitation soit de 9,5.

Recueillir ensuite par filtrage à chaud le précipité de catalyseur et le laver à deux reprises au moyen chaque fois de 400 litres d'eau chaude. Après élimination par aspiration de 5 l'eau de lavage, faire une pâte du dépôt avec 34,2 kgr. d'une solution aqueuse à 25 % de silicate de potassium et façonner cette pâte en fils par passage à la filière. Des-
 10 sécher à une température de 120° les fils obtenus, les briser et les cribler; sous cette forme le catalyseur est déjà prêt à servir. Dans le cas du présent exemple on a opéré ainsi :

On a réduit pendant 20 minutes le cata-
 15 lyseur brut à une température de 250° au moyen de 1.000 m³ d'hydrogène par heure. On a ensuite chassé l'hydrogène au moyen de vapeur d'eau et fait ensuite passer à travers la masse du catalyseur et à une température de 350° C. un supplément de 400 kgr.
 20 de vapeur d'eau. On a laissé ensuite refroidir protégée par de l'anhydride carbonique, la masse catalytique ainsi traitée, à la suite de quoi elle était prête à servir. On a chargé 25 500 kgr. de cette composition catalytique (soit environ 1000 litres), dans un four de contact contenant 1 m³ de catalyseur. Ce four de contact avait un diamètre d'environ 3 m. et une hauteur de 5 m. Il était équipé
 30 de tubes, stables à la pression, de 44 mm. de diamètre intérieur soudés à l'autogène à leurs deux bouts dans des plaques tubulaires. Chacun de ces tubes contenait un second tube de 24 mm. de diamètre extérieur fermé
 35 aux deux bouts. La paroi extérieure des tubes de 44 mm. et la paroi intérieure des tubes de 24 mm., qui communiquaient en haut et en bas par des entretoises creuses avec la chambre à eau entourant les tubes
 40 de 44 mm., étaient en contact avec de l'eau bouillante sous pression qui, par suite du phénomène d'ébullition, maintenait constante la température de la composition catalytique granulée tassée entre les deux tubes.
 45 Le four était alimenté à une température de 150° C. au moyen de 100 m³ normaux de gaz à l'eau épuré de manière connue et mis en œuvre sous une pression de 20 atm. La température s'établissait en même temps peu
 50 à peu au régime de 240° C. pour lequel la réaction s'amorçait en plein. Les gaz issus du four étaient conduits d'abord dans un réci-

ipient servant à recueillir la paraffine bouillie Fischer dite Fischergatsch, puis dans un appareil de condensation où se déposaient des
 55 huiles et l'eau de réaction. A la sortie de l'appareil de condensation le courant de gaz était bifurqué. Une partie (40 m³ par heure) traversait un appareil à charbon actif servant à recueillir l'essence et le «gasol». 60
 Quant à l'autre partie, elle était réintroduite au moyen d'une soufflerie de circulation dans la conduite d'alimentation du four de contact. La quantité de gaz de retour était de 250 m³ normaux par heure. 65

Le four de contact fournissait un rendement de 138 gr. de produits de réaction liquides et solides par mètre cube normal du CO et du H² présents dans le gaz à l'eau primitif. Les produits de réaction obtenus
 70 se composaient pour 72 % de paraffine blanche bouillant aux températures supérieures à 320° C., dont 2/3 de paraffine dure, de grande valeur, bouillant aux températures supérieures à 450° C.), 13 % d'huile
 75 (bouillant entre 200 et 320° C.) et 15 % d'essence (bouillant jusqu'à 200° C.). La fraction paraffinique bouillant entre 320 et 450° C. convient remarquablement pour l'oxydation avec formation d'acides gras. 80
 Quant à la paraffine dure, un dédoublement modéré suivi, s'il y a lieu, d'une hydrogénation des produits de dédoublement, permet de la transformer elle aussi en une
 85 matière première propre à la préparation d'acides gras par oxydation. L'huile a une teneur en oléfines d'environ 60 % et convient donc éminemment pour la production complémentaire d'huiles lubrifiantes, d'agents déter-
 90 sifs synthétiques, etc. Présentant une teneur en oléfines de 70 %, l'essence est à ce point indétonante que sans autres adjuvants on peut l'utiliser dans les moteurs d'automobiles.

Par l'annexion d'une seconde étape de réaction on peut de manière connue parfaire
 95 le traitement des gaz résiduels provenant du premier four de contact. Les rendements et températures de réaction susindiqués sont demeurés rigoureusement constants pendant les trois premiers mois de service; pendant les huit mois suivants il a suffi d'élever
 100 de 9° C. la température de réaction. La diminution de rendement jusqu'à la fin du service était inférieure à 10 gr. par mètre

cube normal de CO + H² présents dans le gaz
neuf; en particulier, jusqu'au remplacement
du catalyseur, la proportion de paraffine
n'est pas tombée au-dessous de 60 % de
5 l'ensemble des produits liquides (essence,
huile et paraffine), ce qu'on n'avait encore
jamais pu réaliser avec des catalyseurs
exempts de verre soluble.

Exemple 2. — De 96 kgr. de chlorure
10 ferrique anhydre, obtenu en traitant à chaud
du fer métallique au moyen de chlore, façon
peu coûteuse de l'obtenir à l'état pur, et
de 3,8 kgr. de chlorure de cuivre à 2 molé-
cules d'eau de cristallisation faire une solu-
15 tion d'un volume total de 1 m³ par introduc-
tion de vapeur d'eau et adjonction d'eau
ainsi que de minimes quantités d'acide chlo-
rhydrique. Dans un second récipient dis-
soudre 120 kgr. de potasse caustique au
20 moyen d'eau de manière à obtenir 1 m³ de
solution, puis porter celle-ci à l'ébullition.
Dans celle-ci, bouillante, incorporer avec
agitation 40 kgr. de terre d'infusoires et
poursuivre l'ébullition pendant une minute
25 et demie. Plusieurs centièmes de cette terre
d'infusoires passent ainsi en solution sous
forme de silicate. Incorporer alors en 1
minute avec agitation la solution des chlo-
rures dans la solution d'alcali contenant la
30 terre d'infusoires, en s'arrangeant au moyen
d'un appareil agitateur pour que le liquide
soit intensément brassé. Cesser d'ajouter la
solution de chlorures dès que la valeur de
pH du précipité de catalyseur atteint 9,5.
35 En une demi-heure de filtrage à chaud re-
cueillir le précipité et le laver au moyen de
1 m³ 5 d'eau chaude. Terminer son lavage
au moyen de 100 litres d'une solution à
3 % de KOH. Façonner à la filière l'amas
40 pétrissable demeuré sur le filtre. Dessécher
ensuite dans un courant d'air à une tempéra-
ture d'environ 100° C. les fils obtenus, les
briser, les séparer au crible du poussier et
finalement les réduire. La réduction s'effec-
45 tuera à une température de 380° C. au moyen
d'un fort excès d'hydrogène jusqu'à ce qu'en-
viron 55 % des composés de fer présents
soient réduits à l'état métallique et que le
reste du fer existe à l'état surtout de FeO.
50 Dès la réduction terminée, laisser refroidir
la composition catalytique en la protégeant
au moyen d'anhydride carbonique. Charger

1 m³ de la composition catalytique ainsi pré-
parée dans un four de contact comportant
des éléments réfrigérants placés fort près les
55 uns des autres et, sous une pression de
10 atm. et à une température de 255° C.,
la balayer à raison de 100 m³ normaux par
heure d'un gaz de synthèse épuré renfer-
mant en volume 1 partie de CO par partie
60 d'hydrogène. Ayant retiré la paraffine, l'huile
et l'eau de réaction du gaz final de la réaction,
en réintroduire une partie dans le gaz d'ali-
mentation au moyen d'une soufflerie de cir-
culation, en même temps qu'une mineure
65 partie (45 m³ normaux) subira un traite-
ment complémentaire dans un second four de
contact renfermant environ 500 litres du
même catalyseur. Le rendement est de
162 gr. d'essence, huile et paraffine par
70 mètre cube normal de CO + H² présents
dans le gaz initial. Les produits se compo-
sent de 58 % d'essence indétonante, de
25 % d'huile et de 17 % de paraffine.

Exemple 3. — Dans un four cloisonné en-
75 tasser en couche de 2 m. de hauteur 1000 li-
tres d'une composition catalytique granulée
ainsi composée en poids :

100 parties de fer et oxydes de fer,	
5 parties de cuivre,	80
0,2 partie de cobalt,	
9 parties d'oxyde d'aluminium hydraté,	
120 parties de terre d'infusoires,	

et préparée comme on l'a indiqué à l'exem-
ple 1, sauf qu'on a ajouté 40 parties en poids
85 de silicate de potassium à la solution d'alcali
caustique utilisée pour la précipitation. On
utilisera un four de contact comportant des
tôles de fer placées à 10 mm. de distance
les unes des autres et traversé par un grand
90 nombre de tubes, orientés à peu près per-
pendiculairement à ces tôles, communi-
quant avec une chaudière à vapeur. Grâce
à cette disposition la température des tôles
de cloisonnement est maintenue constante,
95 en fait à peu près égale à la température
d'ébullition de l'eau présente sous pression
dans les tubes. A travers ce four de catalyse
faire passer par heure, sous une pression
relative de 15 atm. et à une température de
100 260° C., 100 m³ normaux de gaz à l'eau
épuré. Le gaz issu du four de contact tra-
verse un appareil de condensation destiné
à recueillir la paraffine, l'huile et l'eau de

réaction, puis un appareil à charbon actif destiné à éliminer l'essence, après quoi à l'aide d'une machine soufflante, il est ensuite à nouveau mélangé au gaz frais avant son 5 entrée du four de contact. Ladite soufflerie débite par heure, 250 m³ normaux. Une partie du gaz de retour épuré est soustraite au cycle sous forme de gaz résiduel avant d'être incorporée au gaz neuf. Ce dernier et 10 le gaz résiduel ont la composition suivante :

	Gas à l'eau.	Gas résiduel.
CO ²	6,3	42,3
C ² H ²	0,0	0,6
O	0,1	0,1
CO	35,9	12,0
H ²	47,8	13,9
CH ⁴	0,4	5,4
N ²	9,5	25,7

Le rendement est de 155 gr. de paraffine, huile et essence par mètre cube normal, le produit se composant de :

- 15 28 % de paraffine blanc pur,
25 % d'huile incolore et
47 % d'essence incolore.

L'essence renferme 75 % d'oléfines. Le four de contact fonctionne durant plusieurs mois 20 avec un rendement constant.

Si l'on opère en deux étapes, auquel cas on n'effectue dans la première qu'une partielle décomposition du gaz et l'on peut ainsi, le cas échéant, opérer dans la seconde 25 sans retour au cycle, on peut élever encore le rendement d'environ 100 gr. par mètre cube normal de gaz neuf.

Au cours d'un autre essai, on a utilisé le même catalyseur, mais sous forme exempte 30 de cobalt. Il a fallu alors, pour transformer le monoxyde de carbone et l'hydrogène dans le rapport même où ils existaient dans le gaz primitif, employer une quantité de gaz de retour de 430 m³ normaux par heure. De 35 plus, les produits de réaction avaient des poids moléculaires plus élevés. Il s'est formé :

- 45 % de paraffine,
25 % d'huile,
30 % d'essence.

40 RÉSUMÉ :

1. Procédé pour hydrogéner catalytiquement le monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène avec formation d'hydrocarbures renfermant des proportions appré-

ciables d'hydrocarbures dont la molécule 45 renferme plus d'un atome de carbone et avec lesquels peuvent également se former des composés organiques oxygénés, en opérant sous la pression normale mais en particulier sous pression élevée, à des tem- 50 pératures élevées d'environ 180 à 350° C. et en employant des catalyseurs contenant comme constituants essentiels des métaux ou composés métalliques (ou les deux) appartenant au huitième groupe du système périodique, en particulier des catalyseurs au fer, 55 consistant à diminuer l'abondante formation de méthane qui se produit lors de la synthèse par l'introduction de verre soluble dans le catalyseur, ce verre soluble pouvant 60 être amené à se former à l'état finement disséminé dans le catalyseur au cours de sa préparation ou y être introduit par imprégnation alors qu'il est déjà à l'état de poudre ou de fragments convenablement façonnés. 65

2° Lorsque la synthèse s'effectue dans la phase liquide le catalyseur est suspendu sous forme pulvérulente par exemple dans la phase liquide, et lorsque la synthèse a lieu dans la phase gazeuse le catalyseur s'emploie 70 à l'état granulé en couches immobiles.

3° La synthèse dans la phase gazeuse s'effectue dans des fours de contact comportant des éléments réfrigérants placés à peu de distance les uns des autres et maintenus 75 à température constante, le catalyseur étant disposé en couches immobiles entre ces éléments.

4° On emploie le catalyseur pour faire réagir des gaz de synthèse dans lesquels 80 le rapport entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène est inférieur à 2 : 1, avantageusement voisin de 1 : 1, par exemple du gaz à l'eau épuré.

5° Une partie des gaz qui s'échappent du 85 four de contact, utilement après élimination d'une partie des produits de réaction, est restituée au cycle dans le four de contact, où, mélangée avec du gaz de synthèse frais, elle est de nouveau mise en contact avec le 90 catalyseur.

6° Afin d'obtenir un haut rendement en paraffine, on introduit dans le four de contact le gaz de synthèse en quantités inférieures à 300 litres normaux par litre de composition 95 catalytique et par heure, avantageusement de

100 litres normaux par litre et par heure, et l'on effectue la synthèse sous une pression de 5 à 20 atm. et plus.

7° La synthèse s'effectue par étapes, pour la première ou les premières desquelles on opère avec circulation fermée du gaz tandis qu'au moins une étape subséquente ne comporte pas de circulation fermée du gaz, auquel cas il est utile que les fours contenant du catalyseur neuf ou régénéré soient mis en service d'abord dans une étape subséquente pour passer ensuite au service dans la ou les premières étapes.

8° Catalyseur pour la mise en œuvre du procédé ci-dessus défini, caractérisé en ce qu'il renferme du fer sous forme métallique et/ou de composés de fer et du verre soluble, par exemple du silicate de potassium, qui s'y trouve intimement mélangé avec le fer ou les composés du fer.

9° Le catalyseur contient du verre soluble potassique et du verre soluble sodique.

10° Le catalyseur contient en outre d'autres métaux, par exemple du cuivre en proportion pouvant atteindre 25 %, par exemple 5 % de Cu, ou du nickel ou du cobalt en proportions inférieures à 1 %, par rapport à la quantité totale du fer présent dans le catalyseur, plusieurs de ces métaux ou leur totalité pouvant être présents dans le catalyseur dans les proportions indiquées.

11° Le catalyseur renferme des composés métalliques difficilement réductibles, tels que de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de thorium, des terres rares, etc., ou plusieurs de ces substances, le cas échéant conjointement à des constituants suivant le paragraphe 10.

12° Le catalyseur contient des substances de support sous forme finement divisée, telles que de la terre d'infusoires, du charbon actif, du gel de silice, de la terre décolorante, etc., soit isolées, soit ensemble, utilement à l'état pulvérulent et le cas échéant conjointement à des constituants suivant les paragraphes 10 et 11 ou l'un d'eux.

13° La proportion des substances de support, par exemple de terre d'infusoires ou analogue, est d'au moins 50 % de la quantité totale du fer présent dans le catalyseur, avan-

lageusement de 100 à 500 % de cette quantité.

14° Le catalyseur suivant le paragraphe 8 ou 9 renferme en outre des composés alcalins autres que le verre soluble, en particulier des sels alcalins tels que l'hydroxyde ou le carbonate de potassium, le cas échéant avec un ou plusieurs constituants suivant les paragraphes 10 à 16.

15° Dans le catalyseur suivant les paragraphes 8 à 14, la teneur en alcali provenant en partie de l'adjonction de verre soluble est supérieure à 2 %, avantageusement de 10 à 30 % et plus, calculée sous forme de carbonate alcalin et rapportée à la quantité totale du fer présent dans la composition catalytique.

16° Dans le catalyseur suivant les paragraphes 8 à 15, le fer est présent pour moins de 25 % à l'état métallique et pour plus de 25 % à l'état de FeO ou de Fe²O³.

17° Dans le catalyseur suivant les paragraphes 8 à 15, le fer se trouve présent à l'état métallique pour plus de 25 %; par exemple pour 40 à 70 %.

18° Le catalyseur suivant les paragraphes 8 à 17 renferme du fer trivalent en proportion de 6 à 0,3 %.

19° Le catalyseur suivant le paragraphe 16 renferme du fer, du FeO, du Fe²O³, du Cu, de l'oxyde d'aluminium, de la terre d'infusoires, du verre soluble et du carbonate de potassium dans les proportions ci-après : 0,5 à 20 % de Fe sous forme métallique, 25,0 à 50 % de Fe à l'état de FeO, 10,0 à 75 % de Fe à l'état de Fe²O³, 0 à 18 % de Al²O³

(ces proportions centésimales se rapportent à la quantité totale du fer présent; le FeO et le Fe²O³ existent en partie à l'état de Fe³O⁴), 0 à 25 % de Cu par rapport au fer total, 1 à 20 % de carbonate alcalin, notamment de K²CO³, par rapport à la masse totale, 10 à 70 % de terre d'infusoires par rapport à la masse totale,

5 à 50 % de verre soluble par rapport à la masse totale,

20° Procédé pour préparer le catalyseur suivant les paragraphes 8 à 19, consistant à obtenir ledit catalyseur ou certains de ses constituants par précipitation à partir de solutions de sels métalliques.

- 21° On introduit tout ou partie du verre soluble dans le catalyseur en traitant au moyen d'alcalis, par exemple par ébullition, avant, pendant ou après la précipitation, de l'acide silicique introduit au cours de la préparation et comme par exemple de la terre d'infusoires, du gel ou un sol de silice, ou des substances de support renfermant des silicates, de manière à engendrer les quantités voulues de verre soluble.
- 22° On confère au catalyseur tout ou partie de la teneur en verre soluble désirée en malaxant du verre soluble solide ou dissous, le cas échéant conjointement à des substances de support, avec la boue de catalyseur obtenue par précipitation et le cas échéant lavée ou à la fois lavée et desséchée.
- 23° On effectue la précipitation au moyen d'un mélange de verre soluble ou d'autres alcalis ou les deux.
- 24° Pour produire tout ou partie du verre soluble nécessaire on traite de la terre d'infusoires au moyen d'une solution d'alcali, en particulier de potasse caustique, et l'on se sert de la solution chargée de verre soluble ainsi obtenue, en même temps que la terre d'infusoires en surplus et le cas échéant après adjonction d'un supplément de composés alcalins tels que le carbonate de potassium ou de sodium, etc., pour précipiter le catalyseur.
- 25° La précipitation de sels métalliques s'effectue par introduction de la solution de sels métalliques dans la solution d'alcali chaude, par exemple bouillante.
- 26° On choisit les proportions des constituants de la précipitation de façon telle que pendant l'ensemble de la précipitation ou au plus tard à la fin la valeur de pH de la boue de catalyseur soit de 7,5 à 11, avantageusement de 9 à 10.
- 27° On termine le lavage du précipité de catalyseur au moyen d'eau avant que l'eau qui a servi ait atteint une valeur de pH de 7,5.
- 28° On réduit, au moyen d'hydrogène ou de gaz en contenant, le catalyseur obtenu par précipitation à partir de solutions, le cas échéant en présence de substances de support, suivie d'un lavage, d'une dessiccation et le cas échéant d'un façonnage.
- 29° On réduit les catalyseurs au moyen

de gaz ou de vapeurs dans des conditions telles que le fer existe presque exclusivement sous forme de fer métallique et d'oxyde ferreux.

30° On poursuit la réduction jusqu'à une teneur en fer libre de 40 à 70 % et cela utilement à des températures d'environ 200 à 400° C.

31° On conduit la réduction de manière que le catalyseur renferme ensuite 6 à 0,3 % de fer trivalent.

32° A la réduction fait suite une oxydation modérée, par exemple par traitement au moyen de vapeur d'eau, effectuée utilement à des températures de 200 à 400° C.

33° On réalise l'oxydation modérée en adjoignant à l'agent réducteur, par exemple à l'hydrogène, un agent oxydant, par exemple de la vapeur d'eau, cette adjonction de vapeur, la température de réduction et la proportion de gaz réducteur mise en œuvre étant choisies de manière qu'il ne se forme pas des quantités considérables de fer métallique.

34° Le catalyseur est réduit ou oxydé (ou les deux) dans le four de synthèse lui-même.

35° Pour aucune des phases de la préparation du catalyseur on ne dépasse des températures de 400° C.

36° On effectue la réduction, ou à la fois celle-ci et l'oxydation, de manière que moins de 10 % du fer soient amenés à l'état métallique.

37° Le catalyseur pulvérisé ou façonné est imprégné de verre soluble le cas échéant après que la réduction a été effectuée.

38° Par décomposition complète ou partielle de verre soluble au moyen d'acides on produit un sol ou un gel de silice qu'on introduit dans le catalyseur avant ou pendant la précipitation des autres constituants de ce dernier.

39° A titre de produits industriels nouveaux, les produits de l'hydrogénation catalytique du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène obtenus par le procédé défini aux paragraphes 1 à 7.

Société dite : METALLGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :
R. LEVY.