

N° D'ORDRE :

11

THÈSES

PRÉSENTÉES,

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention : SCIENCES

PAR

JACQUES ANTHEAUME

Ingénieur des Arts et Métiers

Ingénieur Chimiste (I. C. L.)



1^{re} THÈSE

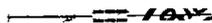
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CATALYSEUR AU FER
UTILISÉ DANS LA SYNTHÈSE D'HYDROCARBURES A PARTIR D'OXYDE DE CARBONE

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

ADSORPTION DES GAZ PAR LES SOLIDES

Soutenues le 17 Juillet 1934 devant la Commission d'Examen



JURY { MM. G. CHAUDRON, *Président*
M. LAMBREY
E. DECARRIERE } *Examinateurs*
H. LEFEBVRE }

N° D'ORDRE :

11

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention : SCIENCES

PAR

JACQUES ANTHEAUME

Ingénieur des Arts et Métiers

Ingénieur Chimiste (I. C. L.)



1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CATALYSEUR AU FER
UTILISÉ DANS LA SYNTHÈSE D'HYDROCARBURES A PARTIR D'OXYDE DE CARBONE

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

ADSORPTION DES GAZ PAR LES SOLIDES

Soutenues le 17 Juillet 1934 devant la Commission d'Examen



JURY { MM. G. CHAUDRON, *Président*
M. LAMBREY
E. DECARRIÈRE } *Examineurs*
H. LEFEBVRE }

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

| MM. | | |
|--|--------------------|--|
| <i>Doyen</i> | MAIGE | Botanique générale et appliquée. |
| <i>Assesseur</i> | MALAQUIN | Zoologie générale et appliquée. |
| <i>Professeurs honoraires</i> ... | HALLEZ. | |
| | CHATELET. | |
| | BARROIS. | |
| | BRUHAT. | |
| | FOSSE. | |
| | PASCAL. | |
| | PAUTHÉNIER. | |
| | PAILLOT. | |
| | BÉGHIN. | |
| CHAZY. | | |
| <i>Professeurs</i> | SWYNGEDAuw | Physique et Electricité industrielles. |
| | GAMBIER | Calcul différentiel et intégral. |
| | PARISELLE | Chimie générale. |
| | BERTRAND | Paléobotanique. |
| | LERICHE | Géologie générale et Géographie physique. |
| | DEHORNE | Histologie et Embryologie comparées |
| | PRUVOST | Géologie et Minéralogie. |
| | JOUNIAUX | Chimie analytique et agricole. |
| | CHAUDRON | Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture. |
| | FLEURY | Physique générale. |
| | KAMPÉ DE FÉRIET... | Mécanique des fluides |
| | CHAPELON | Mécanique rationnelle et Calcul des probabilités. |
| <i>Professeur sans chaire</i> ... | GALLISSOT | Mathématiques appliquées et astronomie. |
| | CAU | Physique expérimentale. |
| | LAMBREY | Radiotélégraphie. |
| | DOLLÉ | Hydrogéologie. |
| <i>Maitres de Conférences et Chargés de Cours</i> | DECARRIÈRE | Chimie physique. |
| | PUPARQUE | Pétrographie des roches combustibles. |
| | DUTERTRE | Géologie générale et Géographie physique. |
| | LEFEBVRE | Chimie de la houille. |
| | MAZET | Mécanique. |
| | ROUELLE | Mécanique, Physique et Electricité industrielles. |
| <i>Secrétaire</i> | FRANÇOIS | Chimie générale. |
| | HOCQUETTE | Botanique agricole. |
| <i>Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences.</i> | ÉTLICHER. | |
| <i>Secrétaires honoraires</i> ... | DONNART. | |
| | GUILLET. | |
| | LEBRUN. | |

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU CATALYSEUR AU FER
UTILISÉ
DANS LA SYNTHÈSE D'HYDROCARBURES
A PARTIR D'OXYDE DE CARBONE

A MES PARENTS

INTRODUCTION

Le développement extraordinairement rapide de l'emploi des combustibles liquides importés des pays d'outre mer, et qui, dans certains domaines, ont supplanté les combustibles solides, a amené de nombreux chercheurs à tenter la « liquéfaction de la houille ». Bien des savants ont, depuis quelques années, étudié ce problème dont ils espèrent trouver la solution en opérant par hydrogénation de la houille elle-même, ou de produits qui en dérivent.

La première méthode n'a, du point de vue technique, tout au moins, guère donné jusqu'ici que des résultats médiocres, tandis que l'hydrogénation de certains goudrons, et la préparation de produits liquides de synthèse à partir des gaz de pyrogénéation, ou de mélanges tels que le gaz à l'eau, est réalisée déjà en grand dans l'industrie.

Le mode d'action des catalyseurs employés dans cette synthèse est encore mal connu. Nous avons donc étudié quelques catalyseurs complexes utilisés dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone à la pression atmosphérique, spécialement en vue d'en déterminer la constitution et de reconnaître le rôle particulier joué par chaque constituant.

Après avoir rappelé les principaux travaux publiés avant les nôtres sur cette synthèse, nous décrirons nos appareils d'hydrogénation, la préparation des catalyseurs et les synthèses que nous avons réalisées. Ensuite, nous indiquerons les résultats de l'examen de ces catalyseurs par différentes techniques, en particulier par l'analyse thermomagnétique, l'examen des diagrammes X et la teneur en gaz absorbés.

Nous prions M. DECARRIÈRE, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lille, spécialiste de la catalyse, qui nous a initié à ces délicates recherches, de recevoir nos plus sincères remerciements et l'expression de notre vive gratitude pour nous avoir dirigé et prodigué ses conseils au cours de notre travail.

Nous prions M. G. CHAUDRON, professeur à la Faculté des Sciences de Lille, directeur de l'Institut de Chimie appliquée, de recevoir nos plus vifs remerciements et l'expression de notre profonde gratitude pour

nous avoir conseillé l'étude de ce problème, et guidé dans l'application des méthodes de l'analyse thermomagnétique.

Nous tenons à remercier vivement M. LÉFÈVRE, maître de conférences de chimie de la houille à la Faculté des Sciences de Lille, pour les conseils éclairés qu'il nous a donnés et l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail, en mettant à notre disposition les laboratoires de l'Institut de la Houille, aussitôt leur mise en service.

Le Conseil de l'Université de Lille nous a accordé la « Bourse Pasteur », laquelle a contribué à notre satisfaction morale et matérielle. Nous prions M. A. CHATELET, recteur de l'Académie de Lille, et M. A. MAIGE, doyen de la Faculté des Sciences de Lille, d'accepter notre respectueuse reconnaissance.

HISTORIQUE

En 1902, SABATIER et SENDERENS (1, 2) ont, pour la première fois, réalisé la réduction par l'hydrogène de l'oxyde de carbone en présence de nickel à 250° C, ils n'obtinrent ainsi que du méthane.

En 1909, ORLOFF (3) indique que le mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène donne de l'éthylène en passant à 100° sur le nickel palladié, fait confirmé par FESTER (4, 5 et 6).

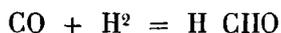
I. — Hydrogénation de l'oxyde de carbone sous pression.

Dès 1922, Franz FISCHER (7) étudia l'hydrogénation de l'oxyde de carbone sous des pressions allant de 2 à 150 atmosphères, vers 410° C. en présence de différents catalyseurs.

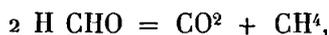
Les catalyseurs constitués par les métaux purs, fer, nickel, cobalt, ont fourni de fortes quantités de méthane sans qu'on ait pu observer la production d'autres hydrocarbures. Mais en utilisant comme catalyseur des copeaux de fer en présence de substances alcalines, Franz FISCHER obtint en dehors du méthane du « prosynthol » et du « synthol », liquides constitués presque exclusivement par de l'eau, des alcools, des aldéhydes, des cétones et des acides.

Par traitement du synthol en autoclave, Fr. FISCHER obtint un liquide à odeur de pétrole, renfermant des hydrocarbures saturés, des oléfines et des naphènes ; d'où l'explication donnée par lui de la formation de produits oxygénés :

L'hydrogénation de l'oxyde de carbone sous pression fournirait, suivant l'équation



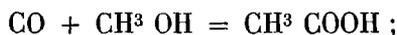
de l'aldéhyde formique ; celui-ci en l'absence d'alcali, se dissocierait en donnant du méthane.



mais en présence d'alcali il donnerait naissance à de l'alcool méthylique :



celui-ci fixerait de l'oxyde de carbone pour donner de l'acide acétique



puis la réduction de cet acide donnerait de l'aldéhyde acétique et de l'alcool éthylique. Les homologues supérieurs se formeraient par le même mécanisme.

Ces essais, sur l'hydrogénation de l'oxyde de carbone sous pression ont été repris en France, par AUDIBERT et RAINEAU (8).

Ils opérèrent le plus souvent, entre 380 et 450° sous une pression de 150 atmosphères, en prenant des catalyseurs à base d'oxyde de fer et de cuivre imprégnés de carbonate de potassium, et obtinrent comme produits liquides, dans les conditions ordinaires, un mélange d'hydrocarbures et d'alcools.

D'après ces auteurs, c'est le sesquioxyde de fer, Fe^2O^3 , et non le fer métallique, qui catalyse la réaction productrice des homologues liquides du méthane et des alcools ; le fer catalyse la décomposition de CO en CO^2 et C. donnant lieu à la formation d'une « suie » qui recouvre le catalyseur.

AUDIBERT a indiqué qu'on peut établir à l'aide de considérations thermodynamiques que le rendement en produits oxygénés (alcools, aldéhydes, acides) doit tendre vers 0 quand la pression tend vers la pression atmosphérique, tandis que l'obtention d'hydrocarbures devient alors possible (9).

II. — Recherches faites à la pression atmosphérique

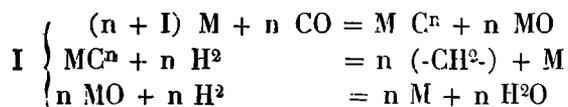
En 1926, Fr. FISCHER et H. TRCPSCH (10, 11, 12) firent des essais à la pression ordinaire.

Ils utilisèrent des catalyseurs à base d'oxyde de fer, d'oxyde de cobalt, etc..., additionnés ou non d'oxyde de cuivre, de carbonates alcalins, etc..., à des températures comprises entre 200 et 300°. Ils montrèrent que l'activité de ces corps est intimement liée au mode de préparation, et qu'il existe pour chacun une température optimum pour la préparation d'hydrocarbures liquides — en-dessous, les réactions sont trop lentes ; au-dessus, il se forme presque exclusivement du méthane, et il y a parfois dépôt de carbone libre.

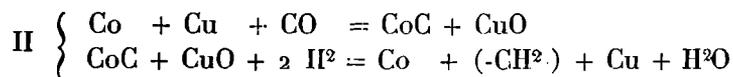
L'intervalle de température correspondant à la formation d'hydrocarbures liquides ou solides n'est parfois que d'une dizaine de degrés ; on s'y maintient d'autant plus difficilement que les réactions qui se produisent sont fortement exothermiques. Dans tous les cas, il se forme une certaine quantité de méthane, mais seulement très peu de composés organiques oxygénés (13, 14, 15, 16).

Aussi, FISCHER et TROPSCH proposent-ils l'explication suivante :

Il y aurait, à partir du métal catalyseur, formation de carbures métalliques riches en carbone, carbures qui seraient décomposés par l'hydrogène avec production d'hydrocarbures supérieurs (17, 18).



Dans le cas d'un catalyseur contenant deux métaux, on pourrait avoir des réactions du type suivant :



Si ces réactions sont plus rapides que celles du type I, on a ainsi une représentation chimique de l'activation par l'introduction d'un second métal, ici le cuivre.

Le rôle de l'alcali serait de favoriser la polymérisation des radicaux $-\text{C H}^2-$; ainsi, s'expliquerait l'accroissement du rendement en hydrocarbures lourds au contact des catalyseurs alcalinisés.

Il faut noter qu'au cours de recherches plus récentes, FISCHER et MEYER ont réussi à préparer à 180° des carbures liquides par hydrogénation de l'oxyde de carbone à la pression atmosphérique en utilisant un catalyseur obtenu par précipitation d'une solution de sels de nickel et de thorium par un carbonate alcalin et réduction des oxydes à 450° C (tandis que SABATIER réduisait à 350° et n'obtenait que du méthane).

Les meilleurs résultats obtenus au laboratoire par FISCHER et ses collaborateurs dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone à la pression atmosphérique ont permis d'obtenir 116 cm³ de carbures liquide ou solide par m³ d'un gaz contenant une molécule d'oxyde de carbone pour deux d'hydrogène (19).

THÉORIES DE LA CATALYSE EN MILIEU HÉTÉROGÈNE

Pour interpréter les transformations subies par les gaz et les liquides en présence d'un catalyseur solide on a proposé :

— Une théorie chimique (théorie du composé intermédiaire) d'après laquelle le catalyseur est transitoirement engagé dans une combinaison dont la destruction fournit le produit cherché en même temps qu'elle régénère le catalyseur. C'est la théorie proposée par SABATIER qui explique,

par exemple, la formation de méthane par passage d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur du nickel réduit, par la formation d'un hydrure de nickel capable de réagir avec l'oxyde de carbone.

— Une théorie physique d'après laquelle le produit final prend naissance à la surface du catalyseur, surface qui jouirait de propriétés adsorbantes particulières (20) C'est la théorie de l'Ecole allemande, de LANGMUIR et de TAYLOR.

— Une théorie physico-chimique, plus générale que les précédentes dont chacune, à elle seule, ne permet pas toujours d'interpréter tous les faits expérimentés. Il se formerait, en réalité, à la surface du catalyseur, des complexes d'adsorption. Cette interprétation est celle d'ARMSTRONG et HILDITCH.

A) RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET L'ACTIVITÉ D'UN CATALYSEUR

a) Cas des corps cristallisés

LANGMUIR admet que la surface d'un catalyseur peut être considérée comme un réseau dont chaque maille est le siège d'une force adsorbante. La couche d'adsorption aurait une épaisseur de l'ordre des dimensions de la molécule.

La production, à partir des molécules et des atomes de deux gaz adsorbés côte à côte, d'un composé moins énergiquement retenu par la surface (et qui peut donc être désorbé) représenterait un premier mode très simple de réaction catalytique en milieu hétérogène ; la formation de l'eau au contact du platine à partir de l'hydrogène et de l'oxygène en serait un exemple.

Des études plus approfondies ont montré qu'il y a lieu de distinguer des plages macrocristallines de faible activité, et des régions à structure plus fine présentant une activité catalytique beaucoup plus grande. Les atomes de catalyseur constituant les arêtes et les sommets des cristaux ou des saillies très déliées jouiraient, vis-à-vis des fluides, de forces d'adhésion bien supérieures à celles exercées par les atomes des faces (21).

— TAYLOR fait intervenir, en plus des arêtes et des sommets des macrocristaux, des atomes isolés qui jouiraient des mêmes propriétés adhésives. Il considère comme « centres actifs » les parties de la surface des catalyseurs jouissant de ces propriétés.

dispersion. Cet exemple est relatif à l'action du nickel dans un cas d'hydrogénation.

| Matière première | Densité de la matière première | Volume apparent en cm ³ par g. | Température de réduction en degré | NICKEL RÉDUIT | | |
|-----------------------------|--------------------------------|---|-----------------------------------|-------------------|---|----------------------|
| | | | | Densité du nickel | Volume apparent en cm ³ par g. | Activité catalytique |
| Oxyde fondu en poudre | 6,96 | 0,35 | 500 | 8,14 | 0,52 | nulle |
| Hydroxyde précipité.... | 5,41 | 0,87 | 300 | 7,85 | 0,83 | bonne |
| | | | 500 | 8,18 | 0,56 | très faible |
| Le même sur kieselguhr.. | 1,63 | » | 500 | 1,85 | 2,67 | très grande |

On voit que l'activité du nickel préparé à partir d'un même échantillon d'oxyde est bonne ou très faible, suivant que la température de réduction est basse (300°) ou relativement élevée (500°) et qu'elle devient excellente si l'on a recours à la dispersion sur terre d'infusoires ; elle est nulle si l'on prend comme point de départ de l'oxyde de nickel fondu et pulvérisé.

B) ALTERATION D'UN CATALYSEUR AU COURS DE SON FONCTIONNEMENT

a) Action de la température de catalyse

Lorsqu'on élève momentanément la température d'un catalyseur à une valeur suffisante, il se produit progressivement le « sintering » ou rappel des parties saillantes vers l'intérieur de la masse. Il se manifeste, d'après SMITH (23) vers 250°, 700° et 500° respectivement pour le cuivre et le nickel précipités et pour le cobalt réduit ; si la température est plus élevée on observe le grossissement des cristaux par recuit.

AUDIBERT (24) a observé que des catalyseurs métalliques actifs avaient une densité inférieure à celle du métal courant. Cette diminution de la densité, ainsi que le flou des diagrammes X de ces catalyseurs, coïncident avec une certaine activité. Si la densité augmente, soit par un long fonctionnement, soit par recuit, le diagramme X se précise et l'activité diminue. Ces modifications caractériseraient un réseau cristallin présen-

tant des irrégularités. L'auteur note que les anomalies cristallines pourraient être les centres actifs proposés par TAYLOR.

b) Empoisonnement

L'empoisonnement d'une surface catalytique provoque la suspension de l'activité. Il est réalisé par une quantité d'une impureté appropriée bien insuffisante pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface en question. Dans l'empoisonnement sélectif il suffit d'une faible proportion de l'impureté énergiquement captée par l'ensemble des « centres actifs » saillants et par eux seuls, pour entraver toute réaction qui ne pouvait se produire qu'en ces points. Toute réaction pouvant être catalysée par le reste de la surface se poursuit avec la vitesse correspondant à l'activité et à l'étendue des autres régions, qui ont conservé leurs propriétés adsorbantes.

Cette hypothèse, fortement étayée par des recherches d'ADAMS (25) sur la réduction au contact du platine en Chimie organique semble, d'autre part, confirmée par celles de PEASE et STEWART (26) sur l'influence nocive de l'oxyde de carbone et de la vapeur de mercure dans l'hydrogénation de l'éthylène au contact du cuivre ; la minime quantité de ces deux produits suffisant à arrêter la réaction, n'intéresserait que la région I dans le diagramme suivant :

| | | |
|--|---|---|
| Adsorbe H ₂ et C ₂ H ₄ et catalyse | Adsorbe H ₂ et C ₂ H ₄ | Adsorbe C ₂ H ₄ seulement |
| I | II | III |
| Amorphe | Microcristallin | Faces cristallines |

les étendues relatives des régions I, II, III pouvant être voisines de I, 4000 et 6000 (20).

C) ACTIVATION D'UN CATALYSEUR

Les catalyseurs employés initialement pour accélérer les réactions chimiques étaient des corps purs ; SABATIER, par exemple, employait le fer, le nickel et le cobalt purs pour hydrogéner l'oxyde de carbone en vue de la production du méthane (27).

Depuis, on a eu recours à des additions de métaux ou d'oxydes pour augmenter la vitesse de la réaction : le corps employé est un promoteur. Ainsi l'addition au nickel de 10 % de son poids de thorine décuple la

vitesse d'hydrogénation de l'oxyde de carbone (28). D'autre part, une addition bien moindre de célite a augmenté cette vitesse sensiblement dans le même rapport (29, 30). Ces résultats donnent une idée de la grandeur de l'action accélératrice des promoteurs, grandeur qui a amené à considérer ces substances non seulement comme pouvant accroître le nombre des centres actifs, mais aussi comme susceptibles d'en améliorer notablement la qualité.

BIBLIOGRAPHIE

1. SABATIER SENDERENS, C. R. 134 (1902), p. 514.
 2. SABATIER SENDERENS, C. R. 134 (1902), p. 680.
 3. ORLOFF, *Bérichte*, 42 (1909), p. 893.
 4. FESTER, *Brennst. Chem.*, 3 (1922), p. 244.
 5. FESTER, *Brennst. Chem.*, 5 (1924), p. 49.
 6. FESTER et BRUDE, *Berichte*, 56 (1923), p. 2.245.
 7. FRANZ FISCHER et TROPSCH, *Brennst. Chem.*, 4 (1923), p. 276.
 8. AUDIBERT et RAINEAU, *Ann. Comb. Liq.*, n° 3 (1928), p. 367/428.
 9. AUDIBERT et RAINEAU, *Ann. Comb. Liq.*, n° 3 (1928), p. 402.
 10. FISCHER et TROPSCH, sur la synthèse directe d'hydrocarbures du pétrole à la pression ordinaire, *Bérichte Dtsch. Chem. Ges.*, 59 (1926), p. 830/31.
 11. FISCHER et TROPSCH, sur la synthèse directe d'hydrocarbures du pétrole à la pression ordinaire, *Bérichte Dtsch. Chem. Ges.*, 59 (1926), p. 832/36.
 12. FISCHER et TROPSCH, sur la synthèse directe d'hydrocarbures du pétrole à la pression ordinaire, *Bérichte Dtsch. Chem. Ges.*, 59 (1926), p. 923/25.
 13. FISCHER et TROPSCH, Composition des produits obtenus dans la synthèse du pétrole, *Brennst. Chem.*, 9 (1928), p. 21.
 14. ELVINS et NASCH, *Chem. And. Ind.*, 46-5 (1927), p. 474.
 15. D. F. SMITH, J. O. DAVIS et D. A. REYNOLDS, *Ind. Eng. Chem.*, 20 (1928), p. 462/64.
 16. D. F. SMITH, C. O. HAWK et D. A. REYNOLDS, *Ind. Eng. Chem.* 20 (1928), p. 1.341.
 17. FR. FISCHER, *Brennst. Chem.*, 11 (1930), p. 489/512.
 18. BAHR et JESSEN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 63 (1930), p. 2.226/2.237.
 19. FR. FISCHER et K. MEYER, *Brennst. Chem.*, 12 (1931), p. 225/232.
 20. STRUCTURE ET ACTIVITÉ CHIMIQUES, *Institut Solvay, Deuxième Conseil de Chimie* (1925), p. 454/518.
 21. MAC BAIN, *The sorption of Gases and vapours by solids*, (1932), p. 498/510.
 22. STRUCTURE ET ACTIVITÉ CHIMIQUES, *Institut Solvay, Deuxième Conseil de Chimie* (1925), p. 495.
 23. SMITH J. Ch. S., 123 (1923), p. 2.088.
 24. AUDIBERT, *Ann. Comb. Liq.*, 6 (1933), p. 1.003.
 25. ADAMS, J. A. C. S., 45 (1923), p. 1.073 ; 46 (1924), p. 1.675.
 26. PEASE et STEWART, *J. A. C. S.*, 45 (1923), p. 1.196 et 2.296.
 27. SABATIER et SENDERENS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 44 (1911), p. 1984).
 28. RUSSEL et TAYLOR, *Journ. Phys. Chem.*, 29 (1925), p. 1.325.
 29. MEDSFORTH, *Journ. Chem. Soc. London*, 123 (1923), p. 1.452.
 30. ARMSTRONG et HILDITCH, *Proc. Roy. Soc. London A.*, 103 (1923), p. 586.
-

CHAPITRE PREMIER

APPAREILLAGE

Nous indiquerons rapidement les méthodes de préparation des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, puis nous décrirons succinctement l'appareil qui a servi à l'étude des catalyseurs et les procédés analytiques utilisés.

I. — Préparation d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène

a) Production de l'oxyde de carbone

On décompose de l'acide formique vers 170° au contact d'acide phosphorique dans un appareil continu (Fig. 1) double, dérivant de celui décrit

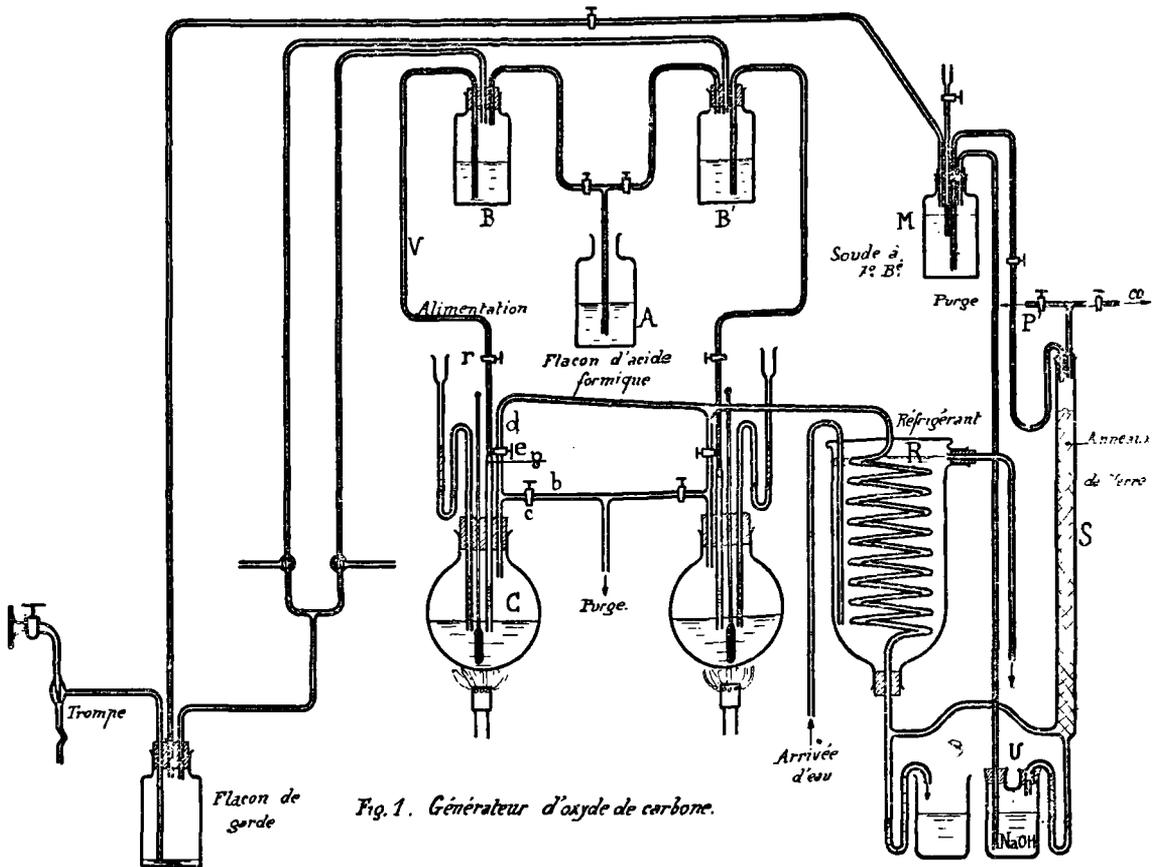
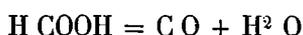


Fig. 1. Générateur d'oxyde de carbone.

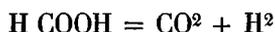
par J. G. THOMPSON (1), les deux moitiés du générateur peuvent être utilisées simultanément ou séparément.

De l'acide phosphorique à 63° B^e emplit jusqu'au tiers le ballon en pyrex C ; il y est chauffé à l'aide d'un brûleur jusqu'à une température voisine de 170° C, indiquée par un thermomètre. On y ajoute progressivement de l'acide formique à 90 % provenant du flacon B placé suffisamment haut, la distribution étant faite à l'aide du siphon V ; le débit de ce siphon est réglé à l'aide du robinet r situé au-dessus du compte-gouttes intérieur g.

Le mélange gazeux fourni par la réaction



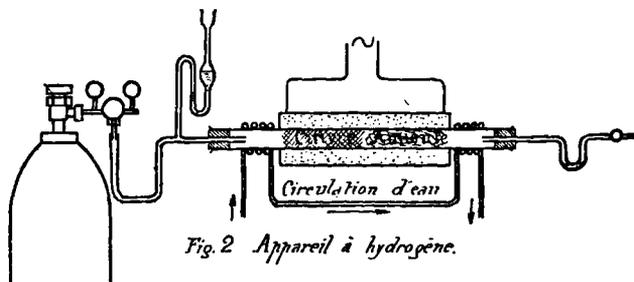
est évacué, lors de la purge initiale de l'atmosphère de C, par la branche latérale b du tube de dégagement d ; en temps normal, le robinet c étant fermé et le robinet e ouvert, il passe dans un serpentin R refroidi par de l'eau courante, où se condense une certaine quantité d'eau ; le gaz monte ensuite dans une colonne S remplie d'anneaux de verre arrosés avec une solution de soude à 7° B^e, destinée à le débarrasser éventuellement de traces d'anhydride carbonique fourni par la réaction,



puis il s'échappe par P' lors de la purge du serpentin et de la colonne S ou se dirige vers le gazomètre. Une trompe à eau (fig. 1) permet de remplir B (ou B') avec l'acide formique du flacon A, et M avec la solution alcaline déjà utilisée et recueillie dans le récipient U ;

b) Obtention de l'hydrogène pur

On part d'hydrogène électrolytique donc exempt d'hydrocarbures : mais il y a lieu d'éliminer toute trace d'oxygène ; pour cela, on fait passer le gaz dans un tube de porcelaine chauffé électriquement vers 700° et contenant une toile de cuivre puis de l'amianté platiné (fig. 2). Un tube



en U fait suite, sa courbure est occupée par de l'eau, et donne une idée du débit obtenu.

c) Réalisation du mélange

Les deux gaz purs obtenus comme il est dit ci-dessus sont envoyés successivement dans la cloche du gazomètre G (fig. 3). Les déplacements de l'index I renseignent sur le volume occupé par le gaz et permettent de réaliser un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène ayant telle composition que l'on désire, en cessant l'introduction de chaque gaz lorsque ce volume, lu toujours sous même pression, atteint la valeur qu'on s'est fixée.

Une analyse du mélange, rendue préalablement homogène, donne sa composition exacte et, le cas échéant, la correction à apporter.

II. — Description de l'appareil

a) Arrivée des gaz

Un gazomètre à eau G (fig. 3), contient le mélange dosé d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Ce mélange, avant d'arriver au catalyseur, tra-

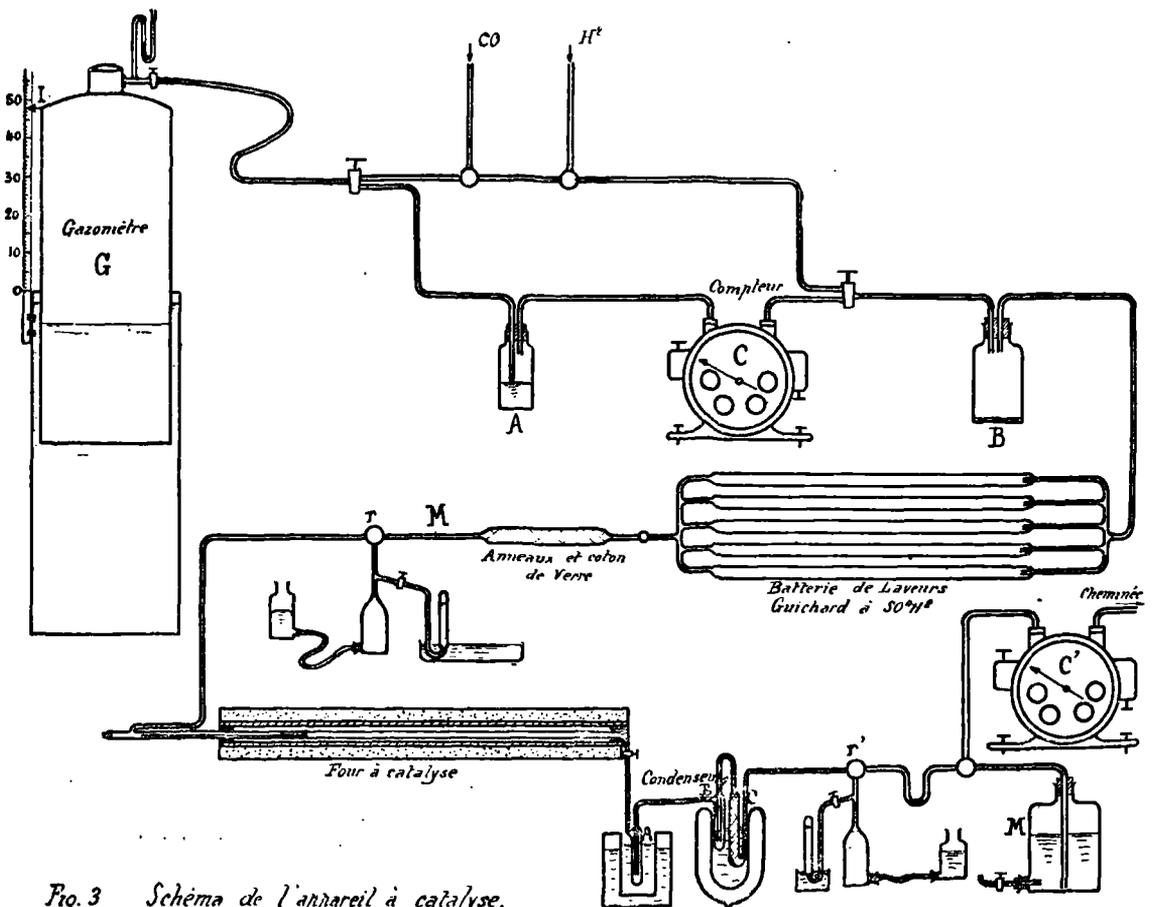
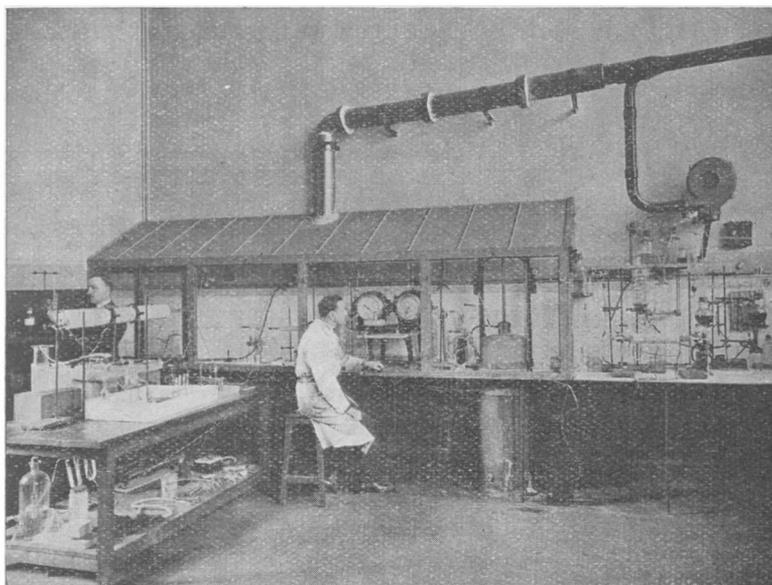


Fig. 3 Schéma de l'appareil à catalyse.

verse successivement un laveur à solution alcaline très diluée A, destiné à donner une idée du débit gazeux et à retenir des traces éventuelles d'anhydride carbonique ; un compteur humide à gaz C ; un dispositif de dessiccation constitué par 5 laveurs de GUICHARD, à acide sulfurique, montés en parallèle ; un flacon de garde B placé entre les laveurs et le compteur pour mettre ce dernier à l'abri d'une arrivée accidentelle de l'acide des laveurs ; enfin, un tube contenant en couches alternées des anneaux et du coton de verre qui arrêtent les vésicules d'acide entraînées aux débits élevés.

b) *Four et tube à catalyse*

Le catalyseur est contenu dans un tube de pyrex de 12 $\frac{m}{m}$ de diamètre et 1 m. 20 de longueur, qui repose dans un tube en aluminium ayant une



Ensemble de l'appareil à catalyse

longueur de 1 mètre et, comme diamètres intérieur et extérieur respectivement 30 et 50 $\frac{m}{m}$.

Sur le tube métallique, entouré d'amiante, est enroulée la résistance chauffante constituée par un fil de nickel de $\frac{4}{10}$ de millimètre de diamètre, d'une longueur d'environ 30 mètres, dont les spires sont d'autant plus serrées qu'elles sont plus voisines des extrémités du four ; un calorifugeage à l'amiante aidant, une température donnée, voisine de 250°, peut être réalisée avec une uniformité satisfaisante sur une longueur bien suffisante, à la surface interne du tube d'aluminium : à l'aide d'une pince thermo-électrique à mince gaine de pyrex, nous avons constaté que la

température était, à 5 %_m des extrémités, environ 2° plus basse qu'au milieu.

Le coefficient de température de la résistivité du fil de nickel est assez grand pour que l'effet des petits écarts de l'intensité de part et d'autre de la valeur qui fournit la température désirée soit notablement réduite par une sorte d'autorégulation ; de fait, la température de travail une fois établie, reste pratiquement invariable au cours d'essais durant plusieurs jours. Nous avons mesuré la température du catalyseur en déplaçant la soudure d'un couple thermo-électrique d'une extrémité à l'autre de la masse de contact : les écarts de température constatés entre le milieu et les extrémités étaient de 1° environ.

A son extrémité amont le tube laboratoire reçoit le mélange gazeux à traiter par un tube A soudé latéralement et soigneusement rabattu (fig. 4) ; l'intérieur du tube à catalyse demeure ainsi bien accessible et l'introduction du tube dans le four ou son enlèvement sont aisés.

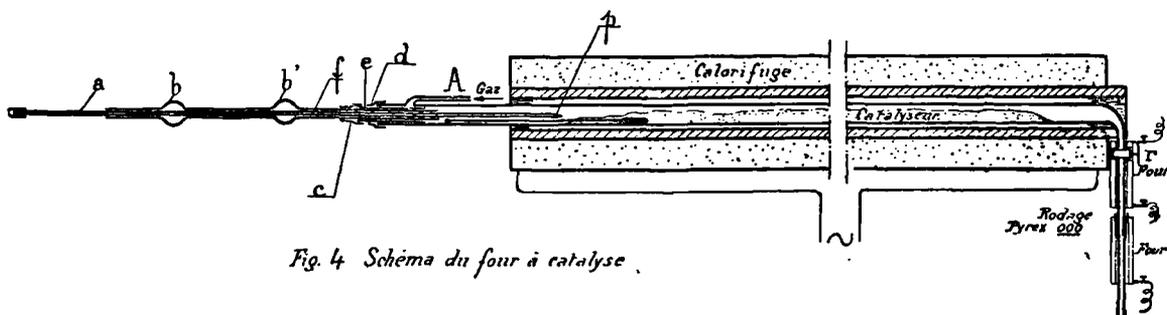


Fig. 4 Schéma du four à catalyse.

Comme l'indiquent les figures 3 et 4, le tube à catalyse est, du côté où sortent les gaz, étiré, recourbé à angle droit muni d'un robinet r et se termine par un rodage ; pour éviter que des condensations se produisent avant l'arrivée des gaz dans le condenseur, la partie coudée est logée dans une échancrure du tube d'aluminium, tandis que le robinet, le haut du premier condenseur et le rodage sont réchauffés par deux minuscules chauffeferettes électriques amovibles ayant la forme générale d'une gouttière.

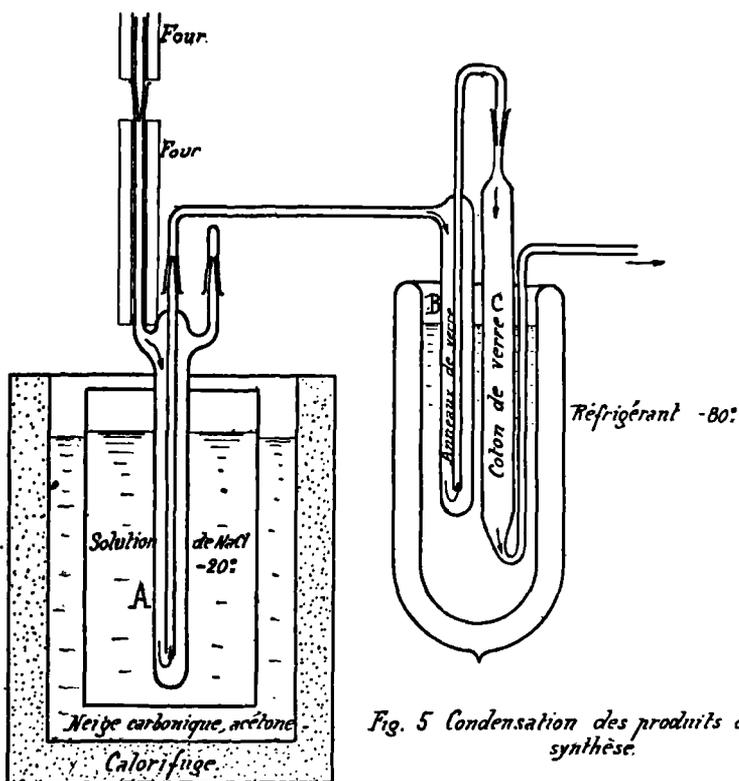
c) Dispositif de condensation.

Les gaz sortant du tube-laboratoire passent dans trois condenseurs successifs, en pyrex, assemblés par des rodages interchangeable (2, 3).

Le premier A (fig. 5) est refroidi à moins 20° environ par l'eutectique (H²O, NaCl) qu'une réfrigération convenable par la neige carbonique permet d'avoir toujours en partie solide et en partie liquide.

Le second B, rempli d'anneaux de verre est maintenu à -80°.

Il en est de même pour le troisième C à remplissage de coton de verre.



En A se condensent l'eau et les hydrocarbures lourds, en B une essence légère, en C des traces d'essence et la majeure partie des produits qui, aux forts débits, constituent les fumées blanches que A et B n'arrêtent pas.

Dans A comme dans B, les gaz circulent d'abord de haut en bas entre la paroi refroidie et le tube central abducteur dont l'orifice inférieur est à une distance convenable du fond du condenseur.

Lorsque les débits tombent au-dessous de deux litres à l'heure, le dispositif de condensation peut, sans inconvénient se réduire à un seul condenseur maintenu à -80° .

Un tube en U, dont la courbure est garnie d'eau, fait suite au condenseur et renseigne grossièrement sur la régularité du débit du gaz résiduaire. Celui-ci passe ensuite dans un compteur C' analogue au compteur C. La comparaison des indications des compteurs C et C' fait connaître la contraction due à la catalyse.

On peut, si l'on veut, recueillir les gaz non condensés dans le flacon de Mariotte M préalablement rempli d'eau.

Enfin, on voit sur la fig. 3 que deux robinets à trois voies, r et r', encadrent l'ensemble formé par le tube-laboratoire et le dispositif de condensation ; ils rendent possible des prélèvements sur mercure portant, soit sur le gaz initial séché soit sur le gaz résiduaire également sec. Le fonctionnement de ces appareils est évident.

III. — Analyse des gaz et des produits condensés.

a) *Prélèvements et analyses des gaz avant et après catalyse.*

Les prélèvements effectués comme il vient d'être indiqué, s'étalent sur une durée variant de 2 à 20 minutes, suivant la quantité de gaz à prélever : il importe d'opérer assez lentement pour ne pas troubler la circulation des gaz dans l'appareil.

Les gaz prélevés sont analysés sur la cuve à mercure par les procédés habituels. On absorbe :

Le gaz carbonique, par la potasse à 37 % ;

L'oxygène, par le pyrogallate de potassium ;

Les homologues de l'éthylène, par l'acide sulfurique à 63° B⁶ ;

L'éthylène, par le réactif sulfovanadique ;

L'oxyde de carbone, par le réactif cuivreux au β -naphтол.

Les proportions d'hydrogène et de méthane sont déterminées par combustion endiométrique.

Les méthodes suivies sont celles préconisées par P. LEBEAU, A. DAMIENS et Ch. BEDEL (4, 5, 6).

b) *Séparation de l'eau et des hydrocarbures liquides.*

L'augmentation de poids de A (fig. 5), au cours de la transformation catalytique ayant été déterminée, à l'aide d'une trompe à mercure, on fait le vide dans A progressivement chauffé jusque vers 45° C. Un tube en U contenant une quantité de chaux sodée très largement suffisante pour arrêter la vapeur d'eau mais assez faible, d'autre part, pour n'avoir pas à redouter une adsorption sensible des hydrocarbures vaporisés, est interposé entre la trompe et A. L'augmentation de poids du tube à chaux sodée donne le poids de l'eau et l'on a par différence le poids des hydrocarbures condensés en A. Quand on désire recueillir ces hydrocarbures, on intercale avant la trompe un condenseur analogue à A, refroidi par la neige carbonique.

Dans le cas des forts débits, le poids total d'hydrocarbures est obtenu en additionnant à la différence précédente, l'augmentation de poids de B et celle de C.

c) *Séparation de l'essence et des hydrocarbures lourds.*

Les hydrocarbures condensés en A, B et C sont repris par un dissolvant très pur et introduits dans un cristalliseur, placé dans une étuve maintenue à 50-55°. Lorsque le poids du cristalliseur devient constant, les hydrocarbures qui subsistent sont ceux que nous appellerons hydrocarbures lourds. L'essence est obtenue par différence entre le poids total des hydrocarbures et celui des précédents.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1. J. G. THOMPSON, *Journ. Ind. Eng. Chem.* (1929), p. 389.
 2. SMITH, J. D. DAVIS et D. A. REYNOLDS, *Ind. Eng. Chem.*, 20 (1928), p. 1.341.
 3. FR. FISCHER, *Brennst. Chem.*, 11 (1930), p. 489/500.
 4. LEBEAU et DAMIENS, *C. R.* 156 (1913), p. 144, 325, 554.
 5. LEBEAU, *C. R.* 178 (1924), p. 849.
 6. LEBEAU et Ch. BEDEL, *C. R.* 179 (1924), p. 108.
-

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ DU CATALYSEUR

A) GÉNÉRALITÉS SUR LES CATALYSEURS AU FER, NICKEL OU COBALT

Le fer, le nickel et le cobalt, c'est à dire les métaux de la famille du fer peuvent servir à la préparation de catalyseurs aptes à fournir, par hydrogénation de l'oxyde de carbone à la pression atmosphérique, des hydrocarbures solides et liquides.

La température optimum d'emploi est d'environ 185° pour les catalyseurs au nickel, 200 pour ceux au cobalt et 250 pour ceux au fer (1,2).

Les meilleurs rendements obtenus par FISCHER, par l'emploi de ces métaux, sont les suivants :

| Composition des catalyseurs : (les métaux entre parenthèses sont en faible quantité par rapport aux autres). | Rendement en cm ³ d'hydrocar- bures liquides par m ³ de gaz initial CO + 2 H ² . | Référence |
|---|---|--------------------------------------|
| Ni — (Mn—Al) | 130 cm ³ | Brennstoff Chemie 15/6/31 p. 231 |
| Co — (Cu—Th) | 130 cm ³ | Brennstoff Chemie 15/12/30 p. 492 |
| Fe — (Cu—Mn) | 50 cm ³ | Brennstoff Chemie 15/12/30 p. 492 |

Le catalyseur au cobalt se montre nettement supérieur aux autres : mais son prix de revient étant très élevé, des recherches ont été entreprises par Fr. FISCHER, pour substituer au cobalt et au thorium des éléments moins coûteux : il trouva le catalyseur Ni-Mn-Al qui, tout en étant moins cher, semble présenter les avantages du catalyseur Cobalt-Cuivre-Thorium quant à la quantité et à la qualité des produits obtenus.

Le catalyseur au fer se trouve ici distancé, mais c'est peut-être parce qu'il a été moins étudié que les autres. Comme, d'autre part, le fer entre dans la composition de nombreux catalyseurs utilisés avec des gaz contenant soit de l'hydrogène, soit de l'oxyde de carbone ou ces deux corps simultanément, nous avons cherché à préciser la composition et la structure des catalyseurs au fer utilisés dans l'hydrogénation de l'oxyde

de carbone à la pression atmosphérique espérant pouvoir apporter par là quelque lumière sur le mécanisme même de réactions qui se produisent à son contact.

Notre étude comprend trois parties :

1° Variation des rendements en hydrocarbures avec la composition et le mode de préparation du catalyseur ;

2° Etude physico-chimique des constituants de chacun de ces catalyseurs ;

3° Modifications apportées à la marche de la catalyse par addition de divers hydrocarbures au mélange oxyde de carbone et hydrogène.

Il convient de faire, dès à présent, une distinction entre les catalyseurs « sans support » et les catalyseurs « avec support » ; ces derniers contenant une certaine quantité de terre d'infusoires introduite, comme on le verra plus loin, au cours de leur préparation.

B) CATALYSEURS SANS SUPPORT

a) Préparation des catalyseurs.

Elle consiste essentiellement à précipiter une solution de nitrates de fer et de cuivre par un alcali, puis à sécher, granuler et réduire le précipité obtenu.

Le fer et le cuivre entrant dans la composition des catalyseurs ont été préparés électrolytiquement.

Le fer électrolytique est traité à chaud par l'acide nitrique de densité 1,33 et la solution est abandonnée à la cristallisation quand sa densité est voisine de 1,50 (MOISSAN). Les cristaux sont essorés et séchés ; le niftrate obtenu est redissous dans l'eau pour être de nouveau soumis à la cristallisation, à l'essorage et au séchage.

Le nitrate de cuivre est préparé d'après le mode opératoire classique. On dissout le cuivre dans de l'acide nitrique concentré ; on évapore presque à sec ; on reprend par l'eau et l'on fait cristalliser quand la solution a une densité de 1,61 environ. Le sel obtenu, essoré et séché, est soumis à la recristallisation, essoré, puis séché.

Soit maintenant à préparer environ 100 grammes d'un échantillon constitué initialement par 49,5 g. de Fe^2O^3 , 49,5 g. de CuO , et 1 g. de CO^3K^2 [Formule utilisée par AUDIBERT (*Ann. Comb. liq.*, 1928, p. 378)].

La masse moléculaire de Fe^2O^3 étant sensiblement le double de celle de CuO ($\text{Fe}^2\text{O}^3 = 160$; $\text{CuO} = 79,5$) on devra avoir dans l'échantillon approximativement un atome de fer pour un atome de cuivre. On prend donc 248 g. de nitrate de fer, 191 g. de nitrate de cuivre, qu'on dissout dans 10 l. d'eau distillée.

La précipitation est effectuée ici en versant d'un seul coup dans la

solution des nitrates agitée énergiquement la soude 2 N, on continue l'agitation pendant un certain temps. On lave le précipité par décantation puis par filtration à froid jusqu'à ce que le pH du filtrat soit sensiblement 7,4.

Le précipité est alors additionné d'un gramme de $\text{CO}_3 \text{K}^2$ séché à l'étuve à 110° , puis réduit par concassage en grains ayant environ $2 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ comme dimension moyenne, ou finement pulvérisé au mortier d'agate.

Dans le premier cas, il est placé ensuite dans le tube à catalyse entre deux disques de pierre ponce perforés qui limitent ce qu'on appellera désormais le « volume catalytique » ; le quotient du volume du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène envoyé en une heure sur le catalyseur par le volume catalytique représente le « débit ». Le gaz se trouve brassé au cours de son passage sur le catalyseur, et le « débit » représente donc, en prenant pour unité de temps l'heure, l'inverse de la durée de contact des gaz avec le catalyseur.

Mais cette disposition ne permet pas de prélever facilement, pour l'examiner hors du tube laboratoire, le catalyseur en cours de fonctionnement. C'est pourquoi, dans les expériences au cours desquelles nous voulions effectuer des prélèvements de catalyseur, nous opérions de préférence avec un catalyseur finement pulvérisé, disposé dans le tube laboratoire. Pour rendre ces essais comparables entre eux, la traînée avait toujours même longueur, même épaisseur et le débit du gaz envoyé dans le tube laboratoire était toujours le même.

Dans tous les cas, le catalyseur ayant été mis en place dans le tube laboratoire, on le séchait en le chauffant dans un courant d'azote à sa température normale d'emploi, ici 250° .

Puis, on en opérait la réduction en faisant passer pendant 24 heures, toujours à 250° , un lent courant d'hydrogène purifié par le procédé indiqué précédemment ; au bout de ce temps, il ne se condensait plus à la sortie du tube que quelques milligrammes d'eau à l'heure. On procédait alors aux essais.

b) *Température de fonctionnement du catalyseur Fe-Cu*

Nous avons choisi la température 250° comme moyenne entre celles 230° et 270° préconisées respectivement par Fr. FISCHER et AUDIBERT. En abaissant la température, on diminue la proportion du mélange initial transformée et on rend possible la fixation par le catalyseur de produits lourds de la réaction, produits qui s'échappent plus facilement quand la température croît. Mais l'élévation de la température donne bien vite lieu à une augmentation notable de la proportion du méthane avec diminution simultanée du rendement en hydrocarbures.

c) *Résultats obtenus avec catalyseur sans support*

La composition du mélange gazeux est restée sensiblement, dans tous nos essais, celle représentée par la formule $\text{CO} + 1,75 \text{H}^2$.

Nous avons adopté cette composition à la suite des remarques faites à ce sujet tant par Fr. FISCHER que par AUDIBERT (3). Une masse de 36 grammes du catalyseur granulé, dont la composition a été indiquée précédemment comme étant très voisine de celle choisie par ce dernier auteur (1 atome de cuivre pour 1 atome de fer, 1% de carbonate de potassium) occupe, dans un tube ayant comme section sensiblement 1 cm², une longueur de 40 $\frac{m}{m}$ environ, de sorte que son volume apparent est à peu près 40 cm³. Dans les conditions normales le volume du mélange gazeux initial est voisin de 1^l,400 à l'heure, soit 35 fois le volume catalytique (Débit 35).

Après 300 heures de fonctionnement durant lesquelles la température, la vitesse de passage et la composition du gaz étaient maintenues sensiblement constantes, nous obtenions à 250° les résultats suivants avec un mélange CO + 1,64 H² :

| Temps de fonctionnement en heures | Contraction (en % du volume initial) | Produits condensés recueillis par m ³ de mélange envoyé sur le catalyseur (ramené à 15° et 760 mm. de Hg). | | | |
|-----------------------------------|--------------------------------------|---|------------|-------------------------|----------|
| | | Eau g. | Essence g. | hydrocarbures lourds g. | Total g. |
| 300 | 25,0 | 9,2 | 19 | 2,3 | 30,5 |

La composition élémentaire des différents corps mis en œuvre ou recueillis est la suivante, rapportée à 1 m³ de gaz initial ramené à 15° et 760 $\frac{m}{m}$ de mercure :

| Gaz initial (CO + 1,64 H ²) | | C. | H. | O. |
|---|----------------------------|----------|----------|---------|
| litres | | grammes | grammes | grammes |
| CO | 380 | 193 | | 258 |
| H ² | 620 | | 52,5 | |
| | 1000 | 193 | 52,5 | 258 |
| Après catalyse : | | | | |
| Gaz | CO ² (16,6 %) = | 125 | | 169,5 |
| | CO (20,5 %) = | 154 | | 104 |
| | H ² (58,05 %) = | 434,6 | | |
| | CH ⁴ (3,6 %) = | 27 | 36,8 | |
| | Hydrocarbures (1,25 %) = | 9,4 | 13,7 | 4,6 |
| | (100,00 %) = | 750,0 | 12,9 | 2,8 |
| Liquides | grammes | | | |
| | Eau | 9,2 | | 8,2 |
| | Essence | 19 | 16 | 3 |
| | Hydrocarbures lourds.... | 2,3 | 1,95 | 0,35 |
| | | 186,35 | 48,55 | 281,7 |
| | Ecart de fermeture..... | — 3,45 % | — 7,55 % | + 9,2 % |

Il faut, dans les conditions où nous avons opéré, attendre un nombre d'heures de fonctionnement considérable pour retrouver approximativement, dans les produits fournis par la catalyse, les éléments primitivement introduits.

Tandis que, dans le bilan précédent, le carbone et l'hydrogène, après 300 heures de fonctionnement déficitaires respectivement de 3,45 % et 7,55 %, l'oxygène se trouve en excès (9,2 %), ce qui est en accord avec le résultat indiqué par AUDIBERT (4).

Une fraction plus ou moins importante des produits de transformation du gaz est retenue par le catalyseur, nous l'étudierons plus loin au chapitre IV.

d) Influence du débit sur la composition du condensat

Bien que l'activité de notre catalyseur varie, toutes choses égales d'ailleurs, avec son âge, il existe une période de sa vie où l'on peut le considérer comme stable ; c'est elle que nous avons choisie pour effectuer, à 250°, toute une série d'expériences ne différant entre elles que par le débit du mélange CO + 1,75 H₂. Nous avons chaque fois déterminé le poids d'eau, d'essence et d'hydrocarbures lourds produits en 3 heures, et pour comparer les résultats, nous avons calculé, dans chaque cas, le rapport :

$$\frac{\text{poids en grammes du corps considéré formé en 3 heures}}{\text{volume en m}^3 \text{ de gaz envoyé sur le catalyseur en 3 heures}}$$

Les résultats sont représentés par le tableau et la fig. 6 ; ils conduisent aux conclusions suivantes, applicables dans le cas de débits compris entre 1 et 4¹/₅ environ à l'heure.

| Volume du gaz envoyé sur le catalyseur en litres à l'heure | Débit | Nombre d'heures de fonctionnement antérieur du catalyseur | Poids d'essence produite en 1 heure mg. | Poids de produits condensés en g. par m ³ de gaz renvoyé sur le catalyseur. | | | Rapport du poids d'hydrocarbures lourds au poids d'essence | Rapport du poids d'hydrocarbures lourds au poids total du condensat |
|--|-------|---|---|--|----------------------|-----|--|---|
| | | | | essence | hydrocarbures lourds | eau | | |
| 4,25 | 106 | 144 | 32 | 7,5 | 3,8 | 3,6 | 0,51 | 0,26 |
| 3,95 | 98 | 25 | 31 | 7,9 | 3,9 | 4,5 | 0,49 | 0,24 |
| 2,00 | 60 | 288 | 27 | 13,4 | 3,2 | 6,4 | 0,24 | 0,14 |
| 1,15 | 35 | 310 | 22 | 19 | 2,3 | 9,2 | 0,12 | 0,07 |

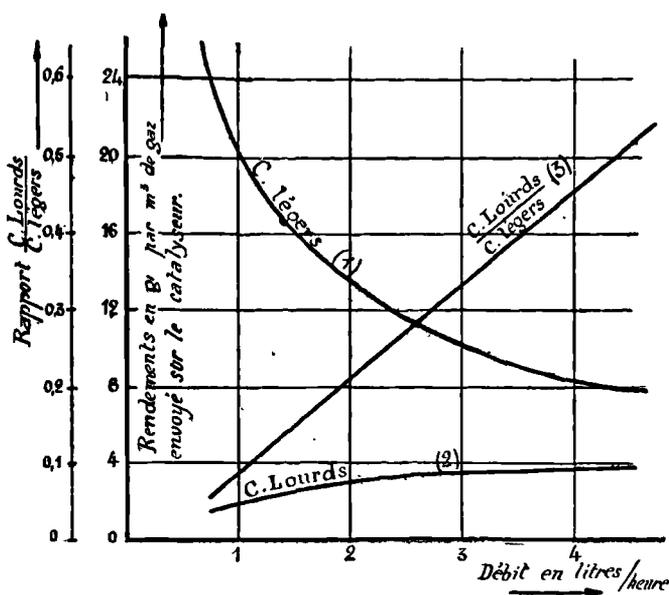


FIG. 6. — Influence du débit sur la composition du condensat

1° Quand on fait croître le débit :

a) Le poids P d'essence produit par m^3 de gaz envoyé sur le catalyseur décroît rapidement, il passe de 20 à 8 g. quand le débit croît de 1 à 4 l. par heure.

b) Le poids p d'hydrocarbures lourds croît légèrement et reste de l'ordre de 3 g.

2° Le rapport $\frac{p}{P}$ est très sensiblement proportionnel au débit.

3° Le poids d'eau formé par m^3 de gaz envoyé sur le catalyseur décroît rapidement, et reste sensiblement proportionnel au poids de carbures légers formés simultanément.

e) *Influence sur l'activité du catalyseur d'oxydations et de réductions alternées, ou de l'arrêt du courant gazeux*

1° *Oxydation à 250°*

La structure du catalyseur ou l'état de sa surface étant susceptible de se modifier par une succession d'oxydations et de réductions, il nous a paru intéressant de voir si un tel traitement modifie l'activité. Nous avons donc oxydé, puis réduit le catalyseur utilisé dans les essais décrits précédemment en prenant les précautions suivantes :

a) L'oxydation a été faite dans le tube laboratoire lui-même, le catalyseur restant en place.

b) L'oxydation a été faite par un gaz contenant seulement 1 volume d'oxygène pour 9 d'azote, afin d'éviter une oxydation trop brutale qui aurait provoqué une forte élévation de température du catalyseur : le thermomètre placé dans le tube laboratoire a toujours indiqué, pendant l'oxydation, comme pendant la période de travail, une température de 250°.

c) La réduction consécutive à l'oxydation a été faite par de l'hydrogène à 250°.

Le catalyseur fonctionna ensuite pendant 24 heures, il donna alors, au débit 38 (1^l,33 à l'heure) et toujours à 250°, les résultats suivants :

| Volume du gaz envoyé sur le catalyseur en litres à l'heure. | Débit | Nombre d'heures de fonctionnement antérieur du catalyseur. | Poids de produits condensés en g. par m ³ de gaz envoyé sur le catalyseur. | | | |
|---|-------|--|---|----------------------|------|-------|
| | | | Essence | Hydrocarbures lourds | Eau | Total |
| 1,33 | 38 | 24 | 23 | 5,2 | 16,8 | 45 |
| | | | 28,2 | | | |

On constate que cette première oxydation a augmenté l'activité du catalyseur.

2° Influence de l'arrêt du courant gazeux

Certaines réactions, particulièrement lentes, peuvent ne pas avoir le temps de se produire dans le tube laboratoire aux débits utilisés jusqu'ici ; un arrêt du courant gazeux permet également à différents produits qui, normalement, sont évacués au fur et à mesure de leur formation, de se déposer sur le catalyseur dont la surface se trouve alors pour ainsi dire encrassée. Nous avons donc, après l'expérience précédente et toujours sur le même catalyseur, maintenu à 250°, fermé pendant 12 heures le robinet placé à l'extrémité aval du tube laboratoire, tandis que l'autre extrémité restait en communication avec le gazomètre. Puis on rétablit le courant gazeux, au débit 35 pendant 2 heures. Le tableau suivant montre qu'à ce moment l'activité du catalyseur avait fortement diminué :

| Volume du gaz envoyé sur le catalyseur en litres à l'heure. | Débit | Nombre d'heures de fonctionnement antérieur du catalyseur oxydé à 250°. | Poids de produits condensés en g. par m ³ de gaz envoyé sur le catalyseur. | | | |
|---|-------|---|---|----------------------|-----|-------|
| | | | Essence | Hydrocarbures lourds | Eau | Total |
| 1,15 | 35 | 240 | 4,3 | 1,9 | 2,9 | 9,1 |
| | | | 6,2 | | | |

3° Réoxydation à 350°

Notre catalyseur avait ainsi fonctionné déjà plus de 500 heures et subi différents traitements qui avaient causé un certain effritement. Nous l'avons donc, après refroidissement, retiré du tube laboratoire, débarrassé des poussières par tamisage et remis en place. Son poids n'était plus alors que de 26 g. et le volume catalytique était 17 cm³.

Nous l'avons alors oxydé par passage d'oxygène additionné de 9 fois son volume d'azote à la température de 350°, puis réduit par l'hydrogène à 250°, et fait fonctionner 30 heures avec le mélange CO + 1,75 H² (débit 88) à 250° comme précédemment. Les résultats obtenus étaient alors les suivants :

| Volume du gaz envoyé sur le catalyseur en litres à l'heure. | Débit | Nombre d'heures de fonctionnement antérieur du catalyseur. | Poids de produits condensés en g. par m ³ de gaz envoyé sur le catalyseur. | | | |
|---|-------|--|---|----------------------|------|-------|
| | | | Essence | Hydrocarbures lourds | Eau | Total |
| 1,50 (Le catalyseur initial après précipitation, puis réduction à 250° par H ² avait fourni les résultats suivants) : | 88 | 30 | 19,5 | 5,5 | 13,4 | 38,4 |
| 3,95 | 98 | 25 | 7,9 | 3,9 | 4,5 | 16,3 |

On voit que l'oxydation à 350° non seulement a fait disparaître l'action néfaste du séjour prolongé des gaz au contact du catalyseur, mais encore a conféré à celui-ci une activité supérieure à celle qu'il avait initialement. Nous remarquons que le fait de porter le catalyseur à l'état oxydé à une température bien supérieure à la normale, ne lui nuit en rien, au contraire.

f) Rendement maximum obtenu

Avec le type de catalyseur considéré ici, utilisé toujours à 250° et avec le mélange C O + 1,75 H², nous avons pu, en abaissant le débit, obtenir dans une autre série d'expériences, des rendements supérieurs aux précédents : le meilleur a été obtenu dans un essai fait au débit 20 (soit presque la moitié de ceux généralement considérés jusqu'ici) au cours duquel nous avons recueilli par m³ 45 g d'hydrocarbures liquides et solides.

g) Catalyseur analogue, mais précipité par l'ammoniaque

Nous avons voulu savoir si le réactif précipitant a une influence propre et avons été ainsi amené à remplacer la soude par l'ammoniaque. Les autres détails opératoires sont restés les mêmes : en particulier l'alcali

(ammoniacale à 22° B^é) a été versée rapidement dans la solution mixte des nitrates.

Les résultats que nous avons obtenus confirment l'opinion défavorable émise par Fr. FISCHER au sujet de cet agent de précipitation.

A 250° lors du séchage au courant d'azote, le catalyseur a dégagé une quantité importante d'oxydes de l'azote et, d'autre part, l'eau condensée lors de la réduction préalable par l'hydrogène était fortement ammoniacale.

Enfin, au débit 37 nous n'avons condensé que 9,5 g d'hydrocarbures par m³ de gaz initial, alors qu'au même débit le catalyseur précipité par la soude nous en avait fourni 21,3.

h) *Essai du catalyseur précipité par la soude et réparti en une trainée de 80 %_m de longueur*

Le catalyseur ainsi disposé dans le tube laboratoire s'est montré encore notablement actif puisque nous avons recueilli par m³ de gaz envoyé dans le tube laboratoire à raison de 1,400 à l'heure, 20 g. d'eau, 20 g. d'hydrocarbures liquides ou solides.

C) CATALYSEURS SUR SUPPORT

Les catalyseurs de FISCHER sont généralement préparés par précipitation de solutions mixtes de nitrates métalliques par le carbonate de potassium en présence de terre d'infusoires, support qui permet d'obtenir un état de dispersion très poussé. Nous avons également utilisé de tels catalyseurs.

a) *Préparation*

Le mode de préparation est analogue à celui que nous avons suivi dans le cas des catalyseurs sans support. La solution mixte des nitrates de fer et de cuivre contenant les métaux dans le rapport voulu (1 atome de cuivre pour 4 atomes de fer) est amenée à une dilution déterminée (1 atome de fer dans 6 litres de solution) ; on y met en suspension par litre de solution, 75 g. d'une terre d'infusoires préalablement lavée à l'acide chlorhydrique, à l'acide nitrique, à l'eau distillée chaude, puis séchée à 110°.

On précipite à froid par petites quantités à l'aide d'une solution de CO³ K² à 1 g. par cm³ de solution en agitant vigoureusement de façon que la précipitation puisse avoir lieu sur la terre d'infusoires. On laisse déposer pendant deux heures ; on décante, on remet en suspension le précipité dans l'eau froide, on laisse reposer, on décante à nouveau, puis on lave sur filtre, on remet en suspension dans l'eau distillée chaude (60° C) et on filtre à nouveau. On ajoute alors 0,5 % de CO³ K² dissous dans un peu d'eau et on homogénéise. La préparation séchée pendant 15 heures à l'étuve à 110° est pulvérisée (sa densité apparente est alors de 0,93 envi-

ron). Un poids d'environ 30 g. est réparti dans le tube à catalyse en une traînée longue de 80 %_m ; puis elle est soumise, de même que précédemment, à 250° C, au séchage dans un courant d'azote, puis on réduit par l'hydrogène à 250°.

La terre d'infusoires avait une densité apparente relativement grande, 0,4, ce qui, d'après FISCHER (5), est nettement défavorable à l'activité catalytique.

b) *Résultats obtenus avec le catalyseur sur support*

L'activité de la substance est mesurée en déterminant le poids d'hydrocarbures recueillis dans le condenseur quand la proportion de gaz carbonique dans les gaz sortant du tube laboratoire est constante.

L'ordre dans lequel nos essais ont été effectués est le suivant :

1) Nous mesurons l'activité du catalyseur précipité. Après 23 heures de fonctionnement le catalyseur est laissé 24 heures en communication avec le gazomètre contenant CO + 1,75 H₂ et en maintenant le robinet aval du tube laboratoire fermé. La quantité de produits recueillis après cet arrêt étant alors très faible, nous n'avons pu déterminer l'activité.

2) On effectue alors une oxydation à 250° suivie d'une réduction par l'hydrogène à la même température : une nouvelle détermination de l'activité est faite.

3) Le catalyseur précédent est oxydé à 350°, réduit à 250°, on mesure alors sa nouvelle activité.

Les résultats de ces divers essais sont consignés dans le tableau suivant :

| Après son introduction dans le tube laboratoire le catalyseur a été | Volume de gaz envoyé dans le tube laboratoire en litres par heure | Produits condensés en g. par m ³ de gaz envoyé sur le catalyseur | | | |
|---|---|---|---------|----------------------|-------|
| | | Eau | Essence | Hydrocarbures lourds | Total |
| a) Réduit par l'hydrogène à 250° et a fonctionné à 250° pendant 30 heures avec le mélange CO + 1,75 H ₂ . | 1,32 | 4,6 | 4,5 | 2,2 | 11,3 |
| | | | 6,7 | | |
| b) Il a été ensuite empoisonné par un contact d'une durée de 24 heures, avec le mélange CO + 1,75 H ₂ puis oxydé à 250° et réduit à la même température, enfin il a fonctionné 20 heures à 250°. | 1,44 | 1,1 | 2,15 | 1,65 | 4,9 |
| | | | 3,8 | | |
| c) Il a été ensuite oxydé à 350° puis réduit à 250° et a fonctionné 20 heures à 250°. | 1,52 | 2,9 | 3,7 | 2,1 | 8,7 |
| | | | 5,8 | | |

On voit ainsi que pour un même poids de catalyseur et un même volume de gaz envoyé dans le tube laboratoire, le poids d'essence et d'hydrocarbures lourds est bien plus petit dans le cas du catalyseur avec support que dans le cas du catalyseur sans support.

Dans les deux cas l'oxydation à 250° augmente l'activité catalytique alors que l'oxydation à 350° a une action plus énergique.

c) Influence du cuivre, du carbonate de potassium et des corps adsorbés.

L'un de nos buts étant de chercher à mettre en relief l'influence du cuivre et du carbonate de potassium sur l'activité du catalyseur, nous avons préparé, d'après le mode opératoire exposé ci-dessus (p. 32) différents catalyseurs sur support, différant entre eux par la proportion de chacune de ces substances ; puis notre attention ayant été retenue par les résultats obtenus avec les catalyseurs non additionnés, après précipitation et lavage, d'une certaine quantité de carbonate de potassium, nous avons cherché à éliminer par lavage électrolytique toute trace de carbonate et de nitrate de potassium susceptible de s'être fixée par adsorption sur le précipité au moment de sa formation, et que les lavages sur filtre peuvent ne pas avoir éliminée totalement (6).

Nous examinerons donc successivement l'effet :

1° De la suppression de l'addition de $\text{CO}_3 \text{K}^2$ à un catalyseur renfermant du cuivre.

2° Du lavage électrolytique appliqué au catalyseur précédent.

3° De la seule suppression du cuivre.

4° De la suppression du cuivre et du carbonate alcalin et du lavage électrolytique intervenant simultanément.

5° D'une simple réduction de la proportion du cuivre dans le catalyseur initial.

1° Effet de la suppression de l'addition de $\text{CO}_3 \text{K}^2$

Le tableau suivant indique les résultats obtenus avec un catalyseur ne différant du catalyseur précédent sur support que par la suppression de l'addition de $\text{CO}_3 \text{K}^2$ après précipitation et lavage :

| Volume de gaz envoyé sur le catalyseur (en litres à l'heure) | Contraction % | Produits condensés en g. par m ³ de gaz envoyé sur le catalyseur | | | |
|--|---------------|---|---------|----------------------|-------|
| | | Eau | Essence | Hydrocarbures lourds | Total |
| 2 | 11,8 | 4 | 3 | 1,3 | 8,3 |
| 1 | 23,0 | 4 | 11,1 | 3,3 | 18,4 |

Les résultats obtenus sont sensiblement meilleurs qu'avec addition de $\text{CO}^3 \text{K}^2$ (p. 33).

2° Résultats observés après lavage électrolytique du précipité

On élimine par un tel lavage les sels adsorbés qu'un lavage ordinaire est incapable d'entraîner complètement.

Dès le début de sa mise en service, le catalyseur ainsi préparé est, pour des conditions expérimentales identiques, notablement plus actif que les précédents. D'autre part, au lieu de rester constante ou de décroître, son activité croît sensiblement avec le temps, du moins pour des durées allant jusqu'à quelques centaines d'heures et nous constatons :

1° Une augmentation progressive du rendement en hydrocarbures condensés dans le réfrigérant par m^3 de gaz initial envoyé sur le catalyseur.

2° Une diminution concomitante de la quantité d'eau recueillie.

C'est ce qu'indique nettement le tableau suivant :

| Temps de fonctionnement en heures | Contraction % | Volume de gaz envoyé dans le tube laboratoire en litre par heure | Composition du condensat en g. par m^3 du gaz traité | |
|-----------------------------------|---------------|--|---|--------------------------------|
| | | | Eau | Essence + hydrocarbures lourds |
| 21 | 40 | 1,32 | 27 | 38 |
| 92 | 40 | 1,26 | 19,6 | 50,4 |
| 146 | 40 | 1,20 | 21,5 | 54,5 (dont 40,5 d'essence) |

Pour un débit notablement plus faible, 0,84 litre à l'heure, nous avons obtenu, par m^3 de gaz traité, 65 g. d'hydrocarbures dont 50 % passant à la distillation avant 120° , pour un condensat total de 110 g.

Le tableau suivant permet de comparer la composition pondérale des produits sortant du tube de catalyse à la 146^e heure de fonctionnement, avec celle du mélange gazeux qui y arrive, toutes quantités étant rapportées à 1 m^3 de ce mélange (15°,760 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$) :

| Gaz initial (CO + 1,82 H ²) | | C | H | O | |
|---|--------------------------|----------------------------|---------|---------|-----|
| litres | | grammes | grammes | grammes | |
| CO | 354 | 181 | | 240 | |
| H ² | 646 | | 54,5 | | |
| | 1000 | 181 | 54,5 | 240 | |
| Produits après catalyse : | | | | | |
| Gaz | CO ² . | (25 %) = 150 | 76,5 | | |
| | CO. | (6,3 %) = 37,8 | 19,3 | 204 | |
| | H ² | (60,8 %) = 364,8 | | 25,7 | |
| | CH ⁴ . | (5,4 %) = 32,4 | 16,5 | 30,9 | |
| | Hydrocarbures. | (2,5 %) = 15 | 19,1 | 5,5 | |
| | 100,00 | 600 | 4,2 | | |
| Liquides | grammes | | | | |
| | Eau | 21,5 | | 19,1 | |
| | Hydrocarbures 54,5 g. | Essence. | 40,5 | 34 | 2,4 |
| | | Hydrocarbures lourds... | 14 | 12,6 | 6,4 |
| | | 178,0 | 50,8 | 248,8 | |
| Ecart de fermeture..... | | - 1,6 % | - 6,8 % | + 3,7 % | |

Ces écarts de fermeture peuvent s'expliquer comme ceux que nous avons constatés dans des analyses décrites antérieurement (p. 28).

Signalons en passant que lors d'un abaissement accidentel de la température, nous avons constaté qu'à 235° le rendement en hydrocarbures était tombé à 27 g. et la contraction n'était plus que de 29,5 % ; mais, la température de 250° rétablie, nous avons retrouvé aussitôt le rendement normal.

L'étude de notre catalyseur lavé électrolytiquement confirme la précédente ; l'addition de carbonate de potasse n'est aucunement nécessaire pour l'obtention d'une proportion élevée d'essence et d'hydrocarbures lourds ; son élimination totale par lavage électrolytique s'est même montré très favorable à la production de ces corps. Fr. FISCHER avait cru pouvoir déduire de ses essais une conclusion inverse.

3° Effet de la seule suppression du cuivre

En opérant exactement comme il a été indiqué p. 32, nous avons préparé, à partir d'une solution de nitrate de fer, un catalyseur exempt de cuivre (non lavé électrolytiquement). Mais à la différence des précédents, il ne se laisse pas réduire par l'hydrogène à 250°, ainsi qu'en témoigne l'absence de vapeur d'eau à la sortie du tube laboratoire ; ce fait a été confirmé, ainsi que nous le verrons plus loin, par son analyse thermomagnétique. Quand on substitue à l'hydrogène le mélange CO + 1,75 H²

on ne recueille dans les réfrigérants que de l'eau et des traces d'hydrocarbures. Mais les gaz qui s'échappent contiennent de l'anhydride carbonique et du méthane en quantité d'ailleurs variable avec le temps.

Le tableau suivant résume nos observations :

| Nombre d'heures de fonctionnement avec le mélange CO + 1,75 H ² | Pourcentage dans les gaz sortants | | Eau condensée par m ³ de gaz envoyé sur le catalyseur |
|--|--------------------------------------|-----------------|---|
| | CO ² | CH ⁴ | |
| 24 | 8 | 1,5 | 11,4 g. |
| 60 | 2,9 | 2,5 | » |

4^e Résultats observés avec le catalyseur sans cuivre ni carbonate alcalin et lavé électrolytiquement

Ces résultats sont pratiquement les mêmes que dans le cas précédent. L'oxyde ferrique n'est pas réduit de façon sensible, la production des hydrocarbures est nulle et le fonctionnement du catalyseur est encore instable, comme le montre le tableau suivant :

| Temps écoulé depuis le début du fonctionnement avec le mélange CO+1,75 H ² | Composition volumétrique des gaz après les condenseurs | | | | |
|---|--|----------|---------------------|----------------------|---------------------------|
| | CO ² % | CO % | H ² % | CH ⁴ % | Autres hydrocarbures % |
| 21 minutes | 0,54 | non dét. | non dét. | 0 | non dét. |
| 39 minutes | 7,5 | non dét. | non dét. | non dét. | » |
| 1 heure 40 | 9,4 | 28,3 | 51,5 | 9,7 | » |
| 18 heures | 3,7 | 33,6 | 59,47 | 2,65 | 0,58 |

On constate que la proportion du méthane dans les gaz sortants atteint en peu de temps un maximum pour décroître ensuite rapidement ; l'analyse révèle alors la présence de traces d'homologues de cet hydrocarbure.

Puisque l'inactivité du catalyseur paraît liée au fait qu'il n'a pas été préalablement réduit, nous avons porté le catalyseur précédent pendant 24 heures à 340° dans un courant d'hydrogène ; puis, ayant ramené sa température à 250°, nous avons fait passer sur lui un courant du mélange CO + 1,75 H² (1,26 l. à l'heure) nous avons obtenu alors, par m³ de ce mélange, 10 g. d'eau et 2 g. d'hydrocarbures condensables ; c'est là un très mauvais rendement.

On pourrait penser que la faible activité du catalyseur est une consé-

quence du fait qu'il a été porté à une température élevée (340°). Il n'en est rien, ainsi que nous le montrerons quelques lignes plus loin.

De là, nous concluons que la présence de cuivre est nécessaire pour l'obtention de bons rendements en hydrocarbures condensables, le cuivre intervient non seulement au cours de la réduction qu'il rend possible à basse température, mais encore comme activant, au cours de la catalyse elle-même, il n'est pas impossible qu'il intervienne de plus comme activant.

5° Effet d'une diminution notable de la teneur en cuivre

On a donné dans le cas présent à la solution mixte initiale des nitrates de fer et de cuivre une composition telle que le précipité renferme très sensiblement 1 atome de cuivre pour 40 atomes de fer (et non plus 4 comme dans le premier catalyseur)

Le précipité est dispersé sur un poids de terre d'infusoires égal au poids des métaux, et additionné de 0,5 % de $\text{CO}_3 \text{K}^2$.

La réduction initiale par l'hydrogène seul s'amorce cette fois très bien à 250° et, lorsqu'elle est terminée, on a un catalyseur qui donne, après 20 heures de fonctionnement avec le mélange $\text{CO} + 1,75 \text{H}_2$, par m^3 de gaz traité, à côté de 10,5 g. d'eau, 32,5 g. d'hydrocarbures, dont 10,8 g. d'hydrocarbures lourds.

La diminution de la quantité de cuivre a donc, toutes choses égales d'ailleurs, augmenté le rendement en hydrocarbures, du moins au voisinage de la vingtième heure de fonctionnement, car l'activité du catalyseur commence à décroître notablement après quelques jours de fonctionnement : c'est un fait que nous laissons pressentir dans une communication antérieure (7) et que nous avons vérifié par la suite avec un catalyseur analogue au précédent et avec un autre sans carbonate de potassium, lavé électrolytiquement.

Dans le but de voir si un simple chauffage du catalyseur peut notablement diminuer son activité, nous avons chauffé le catalyseur précédent à 350° pendant 24 heures dans un courant d'hydrogène.

Le rendement, qui était avant ce chauffage de 17,3 g. au m^3 , est passé à 15 g. au m^3 après ce chauffage. Ce résultat justifie le rôle d'activant que nous venons d'attribuer au cuivre.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus avec les divers catalyseurs avec support :

| | Composition du condensat en grammes par m ³ de gaz envoyé sur le catalyseur | | | |
|--|---|---------|------------------------------|--------------------------------|
| | Eau | Essence | Hydro- carbures lourds | Hydro- carbures au total |
| a) Catalyseur initial..... | 4,6 | 4,5 | 2,2 | 6,7 |
| b) Où la proportion de cuivre se trouve réduite de 9/10..... | 10,5 | 21,7 | 10,8 | 32,5 |
| c) Sans cuivre..... | » | 0 | 0 | 0 |
| d) Analogue au catalyseur initial mais sans CO ³ K ² | 4,6 | 6,7 | 2,1 | 8,8 |
| e) Le même que le précédent mais lavé électrolytiquement..... | 19,6 | 37,4 | 13,0 | 50,4 |
| f) Sans cuivre, lavé électrolytiquement et réduit à 340°..... | 10 | 2 | | 2 |

D) ETUDE DES CARBURES RECUEILLIS DANS LES RÉFRIGÉRANTS AU COURS DES OPÉRATIONS PRÉCÉDENTES

En général, dans chaque essai, le poids d'hydrocarbures recueilli ne dépasse pas un gramme. Nous nous sommes donc bornés, pour caractériser chaque liquide, à déterminer son indice de réfraction, son indice d'iode et, dans certains cas, la densité du liquide obtenu au cours d'une micro-distillation poussée jusqu'à 200° C.

Nous avons ainsi trouvé des nombres compris en 1,410 et 1,430 pour l'indice de réfraction (mesuré pour la raie D, à l'aide du réfractomètre d'Abbe) et entre 60 et 130 pour l'indice d'iode (déterminé par la méthode classique de Wijs). Les poids spécifiques vont de 0,720 à 0,760.

Mais, un essai de longue durée portant sur un catalyseur transitoirement réoxydé à 350° (page 31) nous a fourni 3,9 cm³ d'hydrocarbures liquides, cependant que les échantillons particulièrement actifs obtenus en faisant intervenir le lavage électrolytique nous ont donné de plus grands volumes en un temps beaucoup moindre. Un minuscule appareil distillatoire à colonne de Vigreux, muni d'un thermomètre à réservoir très petit et à tige très fine, nous a permis, dans ces différents cas, d'obtenir une courbe de distillation satisfaisante (fig. 7, courbe A). Dans le cas du premier essai, la première goutte apparaît quand le thermomètre marque 39 à 40°, et, sur 3 cm³, 9 de produit soumis à la distillation, 2 cm³, 3 soit 59 % passent à la distillation avant 200°.

Pour la fraction ainsi recueillie l'indice de réfraction n_D^{20} est 1,4280 ; l'indice d'iode s'élève à 118 et la densité D_4^0 est 0,756.

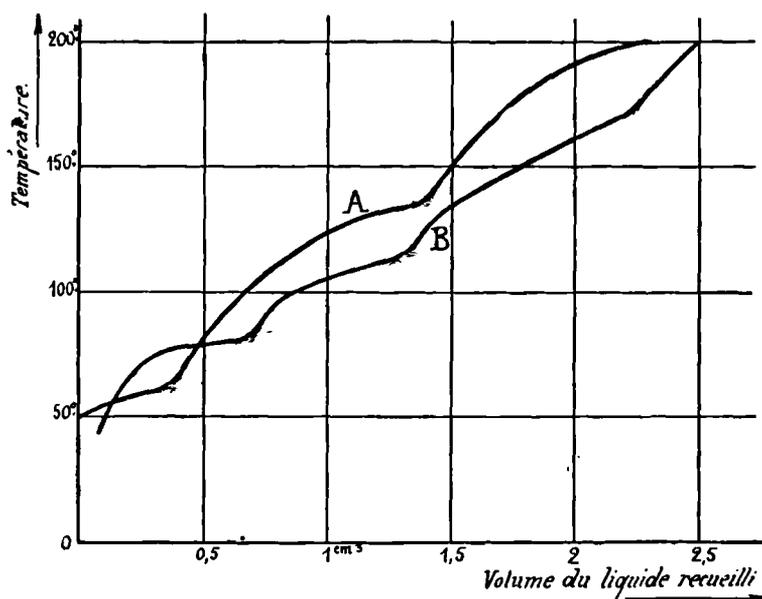


FIG. 7. — Courbes d'ébullition A et B
A — Catalyseur réoxydé à 350° (p. 31)
B — Catalyseur lavé électrolytiquement (p. 35)

D'autre part, sur 4 cm³,9 de condensat d'hydrocarbures fourni par le catalyseur lavé électrolytiquement (p. 35) 2 cm³,5 soit 51 % ont distillé avant 200° (fig. 7, courbe B), la première goutte étant apparue vers 34 à 36°.

L'indice de réfraction, l'indice d'iode et la densité sont ici respectivement : $n_D^{20} = 1,4195$, $i = 87,0$, $D_4^{20} = 0,738$.

Nous avons pu constater que dans les deux cas, le distillat a un indice d'iode rapidement décroissant quand la température de condensation s'élève, et que cet indice est pratiquement nul pour les fractions passant au-dessus de 188-190°.

Sauf dans de très rares cas, nous n'avons pu observer aucune résinification de notre essence, ni constater la présence d'hydrocarbures diéthyléniques.

E) COMPARAISON DES PRODUITS OBTENUS AVEC CEUX PRÉPARÉS PAR Fr. FISCHER

Avant de comparer les résultats de FISCHER avec les nôtres, il convient de remarquer que la terre d'infusoires employée par cet auteur et la nôtre étaient bien différentes, leurs densités apparentes étant respectivement 0,1 et 0,4. FISCHER ayant montré que toutes choses égales d'ailleurs, l'activité

d'un catalyseur est d'autant plus grande que la densité de la guhr qui constitue son support est plus faible, nous nous sommes probablement, de ce fait, trouvé désavantagé par rapport à lui.

Malgré cela, nous avons atteint, avec des catalyseurs stables, des rendements en hydrocarbures allant jusqu'à 65 g. par m³ de gaz envoyé dans le tube laboratoire et un rendement de 32,5 g. au m³ avec des catalyseurs peu stables. FISCHER a obtenu jusqu'à 50 cm³ d'hydrocarbures, soit environ 37 g. au m³. Qualitativement, les carbures obtenus par FISCHER et les nôtres paraissent très voisins.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. FR. FISCHER, *Brennst. Chem.*, 11 (1930), p. 492.
 2. FR. FISCHER et K. MEYER, *Brennst. Chem.*, 12 (1931), p. 231
 3. AUDIBERT et RAINEAU, *Ann. Comb. Liq.*, 3 (1928), p. 403.
 4. AUDIBERT et RAINEAU, *Ann. Comb. Liq.*, 3 (1928), p. 404.
 5. FR. FISCHER et K. MEYER, *Brennst. Chem.*, 12 (1931), p. 229.
 6. FR. FISCHER, *Brennst. Chem.*, 11 (1930), p. 492.
 7. DECARRIÈRE et J. ANTHEAUME, Contribution à l'étude du catalyseur au fer utilisé pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone à la pression ordinaire. *C. R. Acad. des Sciences*, T. 196 (1933), p. 1.889.
-

CHAPITRE III

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DU CATALYSEUR

Il pouvait être intéressant de relier les différences constatées entre les résultats obtenus au chapitre II, aux modifications introduites dans la préparation du catalyseur et aux changements observés dans sa constitution. Comme nous l'avons dit précédemment (p. 25), la substance active est employée soit avec support, soit sans support (1, 2) ; dans les deux cas la substance active est constituée par un produit de réduction de l'oxyde ferrique : on peut se demander s'il s'agit d'oxyde magnétique, d'oxyde ferreux ou de fer. Nous avons cherché à résoudre la question en faisant appel à l'analyse thermomagnétique et aux diagrammes X.

L'obtention des courbes ou diagrammes ne demande que des quantités très faibles de produit : 100 mg. suffisent dans le premier cas, 10 à 20 mg. dans le second.

Prélèvement d'un échantillon du catalyseur dans le tube laboratoire

Ce prélèvement est effectué au cours d'une opération de catalyse, grâce au dispositif suivant (fig. 4) qui permet d'éviter toute oxydation du catalyseur.

Un premier tube de pyrex e s'emboîte dans le tube laboratoire et est maintenu en place par une bague de caoutchouc d. Un second tube f s'emboîte dans le premier avec lequel il est réuni par la bague de caoutchouc c. Sur le bout libre de f on a soufflé deux boules b et b'. A l'intérieur du tube f peut coulisser à frottement doux un tube de verre a, destiné à prélever un peu de substance active et terminé à cet effet, à son extrémité p, en forme de pelle ; l'autre extrémité est fermée en temps ordinaire à l'aide d'un capuchon en caoutchouc.

Au moment d'effectuer un prélèvement de catalyseur, on purge avec

le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène arrivant en A les tubes a et f. Quand on estime que toute trace d'air a ainsi été chassée des tubes et en particulier des boules b et b', on pousse la pelle p dans l'intérieur du tube laboratoire et on la fait tourner de façon à enlever un peu de substance à l'endroit choisi. En ramenant la pelle en arrière et en la faisant pivoter on fait tomber le prélèvement partie dans b, partie dans b'. Le léger courant du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène qui s'échappe entre les tubes a et f empêche toute rentrée d'air pendant l'opération. On scelle finalement b et b' au chalumeau comme il sera indiqué plus loin.

Cette technique présente les avantages suivants :

1° Elle permet de prélever très facilement des quantités assez importantes de catalyseur ;

2° Le catalyseur n'est jamais en contact avec de l'air ;

3° Le catalyseur se refroidit de 250° C à la température ambiante en quelques secondes.

4° Le prélèvement est effectué en période de fonctionnement, à tel endroit que l'on désire dans le cas d'une trainée si le catalyseur est en poudre, dans les couches de tête s'il est en grains.

Analyse thermomagnétique

Ce mode d'analyse, où l'on suit les variations d'aimantation d'une substance en fonction de la température, indique les températures auxquelles cette substance subit des transformations ainsi que le sens et l'ordre de grandeur des variations concomitantes de sa susceptibilité magnétique ; elle constitue ainsi, — en particulier dans le cas des corps ferromagnétiques où l'observation du point de Curie fournit une donnée précieuse, — une méthode très sensible pour l'identification du corps soumis à l'essai.

Le dispositif employé n'est autre que celui décrit par H. FORESTIER (3) et J. HUGGETT (4) : à l'appareil utilisé par CURIE pour l'étude des propriétés magnétiques des corps à diverses températures, est adjoint un dispositif permettant l'enregistrement photographique avec inscription des températures en abscisses et des « aimantations » en ordonnées (*).

On a eu soin, en scellant au chalumeau l'ampoule b, par exemple, renfermant l'échantillon à soumettre à l'analyse thermomagnétique, de ménager à l'une de ses extrémités une très petite ampoule b₁ (fig. 8) et



FIG. 8. — Ampoule pour analyse thermomagnétique

(*) On entend ici par « aimantation » une grandeur variant dans le même sens que la susceptibilité magnétique. Voir H. FORESTIER, loc. cit. p. 42, et J. HUGGETT, loc. cit. p. 6.

d'effiler le tube entre b et b_1 . Les deux extrémités g et g' fermées, on redresse le tube pour rassembler le catalyseur en b_1 . On engage la pointe opposé dans un tube de caoutchouc relié à une canalisation à vide très poussé ; on brise la pointe g et l'on porte b_1 à 290° , en l'introduisant dans une étuve à β naphthol bouillant. Le dégazage du catalyseur obtenu, on scelle au chalumeau l'ampoule b_1 et on la détache du tube. C'est cette ampoule qui va être placée entre les pôles de l'aimant de l'appareil thermomagnétique. Le dégazage préalable du catalyseur est absolument indispensable ; sinon, l'ampoule éclaterait à coup sûr pendant son chauffage dans l'appareil thermomagnétique (*).

Diagrammes de rayons X

Ces diagrammes ont été obtenus par la méthode de DEBYE et SCHERRER. On a eu soin, en fermant l'ampoule b' contenant le catalyseur prélevé, de former un tube très effilé à parois très minces (fig. 9). En secouant

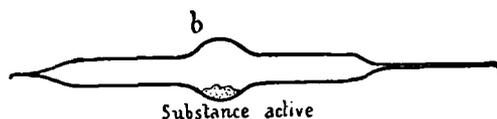


FIG. 9. — Ampoule pour diagrammes X

l'ensemble, on fait tomber le catalyseur dans ce tube, qu'on scelle et qu'on sépare du reste. C'est ce tube qui sera placé dans l'axe du cylindre porte-film de l'appareil à rayons X dont l'anticathode est en fer. Les figures 10 et 11 schématisent les diagrammes de la magnétite et de l'oxyde ferrique α qui nous seront utiles ultérieurement.

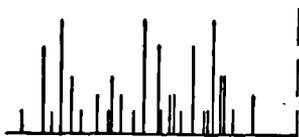


FIG. 10. — Diagramme X de la magnétite

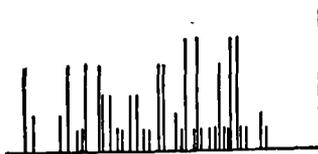


FIG. 11. — Diagramme X du sesquioxyde de fer α

(*) Les courbes ont été établies par M. GIRARD, élève au Laboratoire de Chimie Appliquée, qui, utilisant pour ses recherches l'appareil décrit plus haut, a bien voulu se mettre à notre disposition.

COMPARAISON DES RÉSULTATS FOURNIS PAR L'ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE ET PAR LES DIAGRAMMES DES RAYONS X

I. — Catalyseur sur guhr contenant un atome de cuivre pour 4 de fer et additionné de 0,5 % de $\text{CO}^3 \text{K}^2$ (voir p. 33).

Prélèvement fait après 20 heures de réduction à 250° dans l'hydrogène sec et 30 heures de fonctionnement au contact du mélange $\text{CO} + 1,75 \text{H}^2$, le catalyseur donne alors 6,7 g. d'hydrocarbures au m^3 de gaz initial.

L'analyse thermomagnétique fournit la courbe I (fig. 12) qui montre qu'il s'agit d'un mélange de Fe^2O^3 et Fe^3O^4 ; la courbe est semblable à celles obtenues par HUGGETT (p. 20 loc. cit) pour le système Fe^2O^3 — Fe^3O^4 ; mais le point de Curie de la magnétite se trouve ici relevé de 570 à 575°C . Le diagramme correspond à un mélange de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$ (traits pointillés) et de Fe^3O^4 (traits pleins); l'état cristallin de la magnétite est bien accusé, celui du sesquioxyde l'est à peine. Le diagramme présente des raies non identifiées (en traits mixtes).

La courbe 2 a été obtenue avec le même catalyseur ayant fonctionné pendant 51 heures; mais, 24 heures avant la prise d'échantillon, le robinet situé à la sortie du tube laboratoire a été fermé.

La courbe thermomagnétique est sensiblement la même que la précédente; de même le diagramme X n'est pas modifié de façon essentielle; on y trouve les trois mêmes raies non identifiées.

La courbe 3 est fournie par le catalyseur précédent qui, après avoir fonctionné pendant 60 heures, a été oxydé pendant 4 heures à 250° par un mélange d'oxygène et d'azote à 10 % d'oxygène. L'effet de l'oxydation est peu visible sur la courbe thermomagnétique qui est assez semblable aux deux précédentes; tout au plus peut-on remarquer que l'aimantation croît ici dès 260° environ, ce qui correspond peut-être à la production de l'oxyde salin Fe^3O^4 , par dissociation progressive, quand la température croît, de l'oxyde de Malagutti formé au cours de l'oxydation.

La réduction du catalyseur précédent à 250°C par l'hydrogène fournit la courbe 4 qui a même allure que la courbe 2.

Après 20 heures de fonctionnement du catalyseur précédent avec le mélange $\text{CO} + 1,75 \text{H}^2$, on n'obtient plus que 3,8 g. d'hydrocarbures; un prélèvement effectué à ce moment a donné la courbe 5, qui diffère de toutes les précédentes par une baisse accentuée des ordonnées de la courbe au refroidissement, l'aimantation ne s'élevant rapidement qu'un peu au-dessous de 200° [le graphique est à rapprocher de ceux obtenus par HUGGETT

pour le produit d'oxydation de la magnétite à l'air (p. 50 loc. cit.)].
D'après le diagramme X on se trouve en présence d'un mélange de magné-

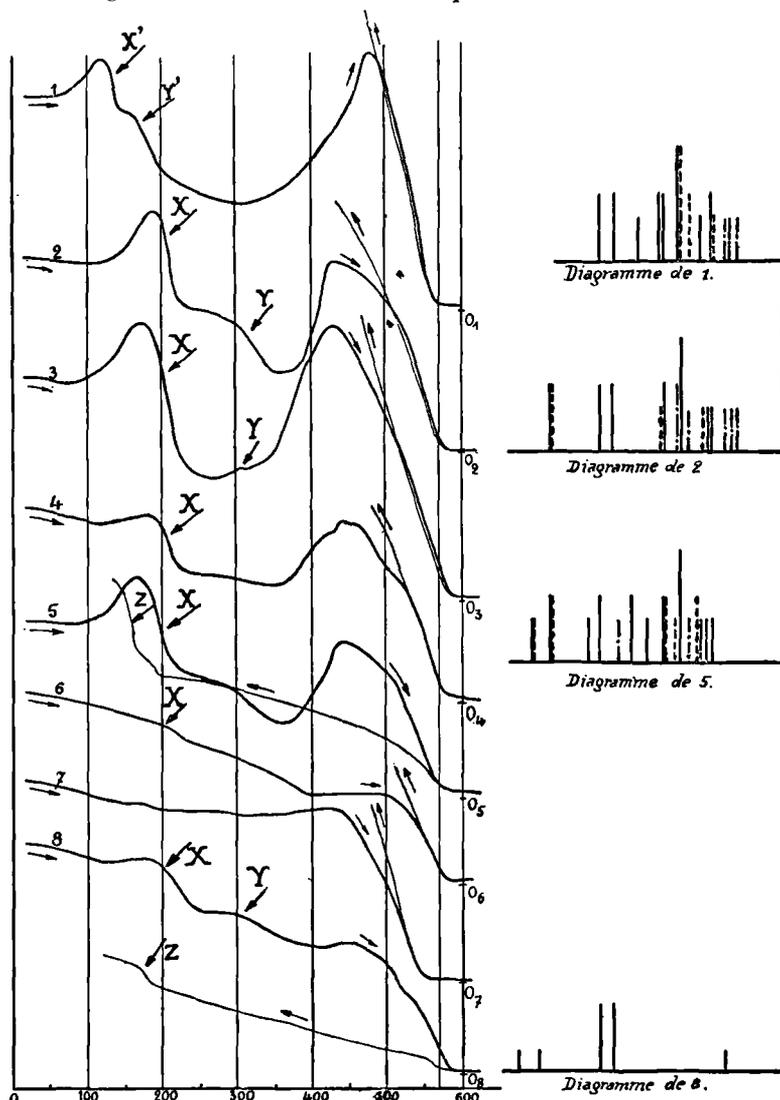


FIG. 12. — Catalyseurs sur support

1. Catalyseur initial $\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Cu}]} = 4$ (6,7 g. au m³). — 2. Catalyseur précédent « empoisonné ». — 3. Après oxydation à 250°. — 4. Produit précédent après réduction par H² à 250°. — 5. Après 20 heures de fonctionnement (3,8 g. au m³). — 6. Après oxydation à 350°. — 7. Puis réduction par H² à 250°. — 8. Après 20 heures de fonctionnement (5,8 g. au m³).

N. B. — Les points O¹, O², etc... de la droite d'abscisse 600 correspondent pour la courbe de même numéro à une aimantation nulle.

tite et de sesquioxyde de fer α où figurerait, en gros 1 Fe²O³ pour 3 Fe³O⁴.

Il était intéressant de comparer aux précédentes, la courbe 6 donnée par le même catalyseur oxydé à 350° ; après réduction à 250° il donne

la courbe 7 ; après 20 heures d'action sur le mélange $\text{CO} + 1,75 \text{ H}_2$, la courbe 8. Pour 6 et 7, au chauffage, jusqu'aux environs de 400° , l'allure est plus simple que pour les graphiques correspondants 3 et 4.

L'aimantation au cours du refroidissement croît plus lentement encore pour la courbe 8 que pour la courbe 5, mais le point de Curie correspond toujours à la magnétite. Le diagramme X dans le cas « 8 » ne présente plus que quelques raies de la magnétite. Notons que le rendement en hydrocarbures au m^3 de gaz initial est ici 5,8 g.

On trouvera résumés en tête du tableau récapitulatif de la page 52, les résultats mentionnés au cours de l'étude qui précède.

2° Catalyseurs sur support différent des précédents par leur composition initiale ou leur préparation.

a) Catalyseur sans CO_3K^2 (voir p. 34), courbe 9 (fig. 13).

La courbe 9 est fournie par un catalyseur du type précédent dans lequel on a supprimé l'addition finale de CO_3K^2 après le lavage. Cette courbe, à part l'absence d'une particularité entre 100 et 200° est en tous points analogue aux courbes 1 et 2 : minimum d'aimantation à l'aller vers 350° , maximum vers 475° , superposition du tracé à l'aller et au retour entre 500° et le point de Curie ; celui-ci cependant se trouve relevé jusque vers 600° sur la courbe 9.

Comme précédemment, le diagramme X décèle un mélange de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 ; l'activité (8,8 g. au m^3) est du même ordre que dans le cas de la courbe 1.

b) Catalyseur avec trace de cuivre (voir p. 38), courbe 10.

Ce catalyseur ne diffère de celui qui a donné la courbe 1 qu'en ce qu'il contient 10 fois moins de cuivre. Après un minimum d'aimantation vers 380° , puis une légère augmentation vers 475° , on retrouve le point de Curie de la magnétite à 600° . Mais au retour, l'aimantation croît rapidement vers 240° .

D'après le diagramme X, il s'agit d'un corps peu cristallisé ou de cristallisation peu régulière : à côté de deux raies accusant la présence de la magnétite, on trouve deux raies inconnues. A cette structure particulière correspond une activité bien supérieure (32,5 g. au m^3) à celle des catalyseurs précédents.

c) Catalyseur lavé électrolytiquement (voir p. 35), courbe 11.

La substance active qui a fourni la courbe 11 est analogue à celle qui

a donné lieu à la courbe 9, mais le lavage à l'eau distillée a été complété par un lavage électrolytique.

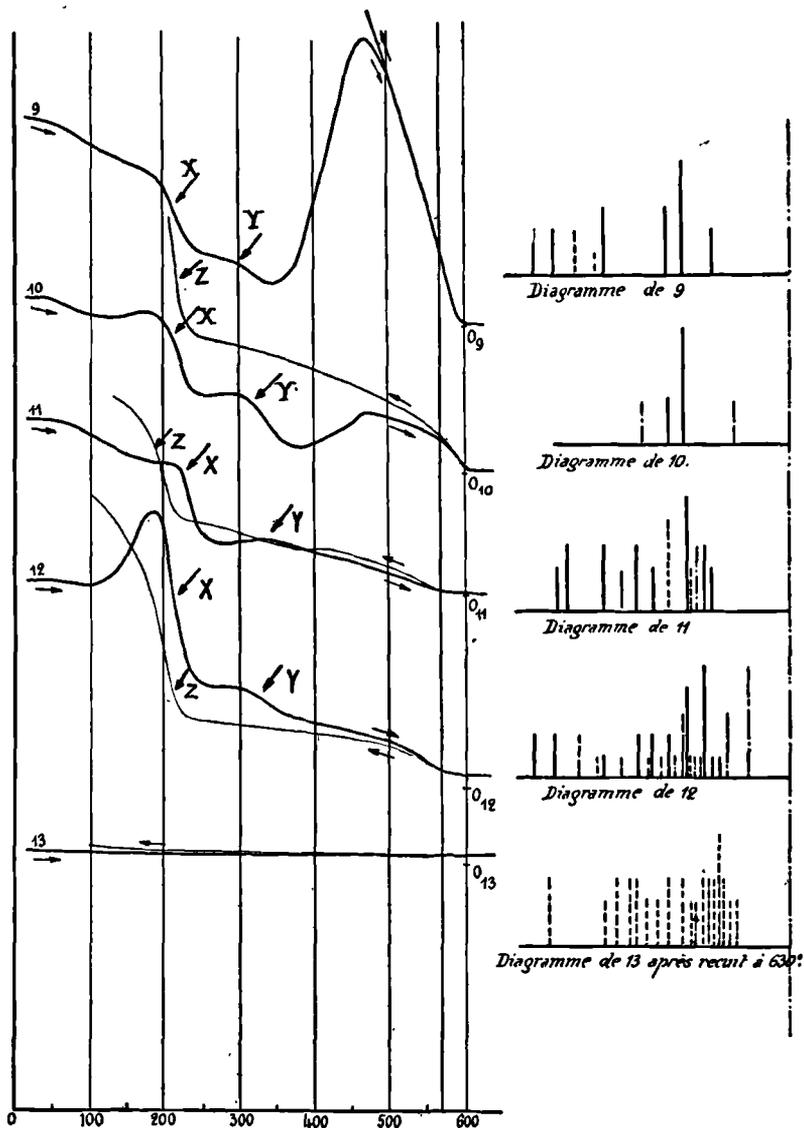


FIG. 13. — Catalyseurs sur support

- 9 Catalyseur sans $\text{CO}^2 \text{K}^2$ (8,8 g au m^2). — 10. Catalyseur avec trace de cuivre (32,5 g au m^2). —
 11. Catalyseur $\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Cu}]}$ lavé électrolytiquement (50,4 g. au m^2). — 12. Catalyseur sans cuivre lavé électrolytiquement, réduit à 340° (2 g. au m^2). — 13. Catalyseur sans cuivre chauffé à 250° dans l'hydrogène (0 g.)

N. B. — Les points 0^0 , 0^{10} , etc., de la droite d'abscisse 600 correspondent, pour la courbe de même numéro à une aimantation nulle.

L'activité est ici très grande (50,4 g. au m^3). La courbe thermomagnétique indique une aimantation faible au-dessus de 230° ; et le point

de Curie de la magnétite est peu accentué ; le diagramme X, où figurent encore des raies non identifiées, présente nettement les raies de Fe^3O^4 et de Fe^2O^3 .

On remarquera sur le graphique 11, l'absence de maximum d'aimantation vers 450° C , la superposition des tracés d'aller et de retour entre 600° et environ 250° , et une notable augmentation de l'aimantation au refroidissement à partir de 250° .

d) *Catalyseur sans cuivre, lavé électrolytiquement, réduit à 340° (voir p. 37), courbe 12.*

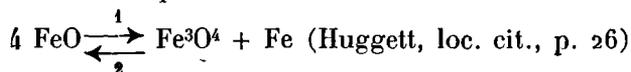
En absence de cuivre, nous avons dû effectuer la réduction par l'hydrogène à 340° . Après 120 heures de fonctionnement, époque du prélèvement destiné à l'analyse thermomagnétique, l'activité est encore très faible (2 g. au m^3).

Pendant, la courbe 12 rappelle tout à fait la précédente, sauf en ce qui concerne la variation brusque de l'aimantation vers $200\text{-}225^\circ$, qui est ici beaucoup plus prononcée. Le point de Curie de la magnétite est encore très peu accentué ; le diagramme X permet toujours de reconnaître Fe^3O^4 et Fe^2O^3 .

e) *Catalyseur sans cuivre chauffé à 250° dans l'hydrogène (voir p. 36), courbe 13.*

Par son mode de préparation, ce catalyseur est identique à celui qui a fourni la courbe 1, mais il ne contient pas du tout de cuivre. L'essai de réduction par l'hydrogène sec à 250° a duré 15 heures. Un prélèvement effectué après 20 heures de passage du mélange gazeux $\text{CO} + 1,75 \text{ H}^2$ fournit une courbe confondue avec l'axe des abscisses à l'aller et au retour ; le sesquioxyde de fer précipité sur guhr n'a pas été réduit ; ce catalyseur ne donne pas d'hydrocarbures condensables, mais seulement du méthane. Aucune raie ne se forme sur le diagramme X, mais après recuit à 630° C dans le vide, on obtient un diagramme correspondant au seul sesquioxyde de fer α .

Remarque. — Les anomalies XX', YY' et Z semblent provenir d'une petite quantité de FeO qui se dissocierait en donnant la réaction $\xrightarrow{1}$:



Conclusions

Il résulte de l'étude précédente que :

1° Dans tous les catalyseurs actifs au fer, préparés sur support de guhr, l'analyse thermomagnétique révèle la présence d'une certaine proportion de magnétite ; celle-ci apparaît ainsi comme nécessaire (mais non suffisante) à la production catalytique des hydrocarbures ;

2° Le fer, à l'état métallique, dont les moindres traces auraient été révélées par une aimantation résiduelle à température supérieure au point de Curie de la magnétite, n'existe dans aucun catalyseur actif.

3° Le sesquioxyde de fer est présent dans ces catalyseurs ; le déplacement du point de Curie de la magnétite indique qu'il y a lieu d'envisager la formation de solutions solides.

4° Le cuivre est nécessaire pour qu'on puisse effectuer la réduction de l'oxyde ferrique à 250°.

3° Catalyseurs sans support.

a) *Catalyseur fer-cuivre précipité par la soude (voir p. 25),
courbe 15 (fig. 14).*

Après précipitation par la soude, la préparation, qui contient un atome

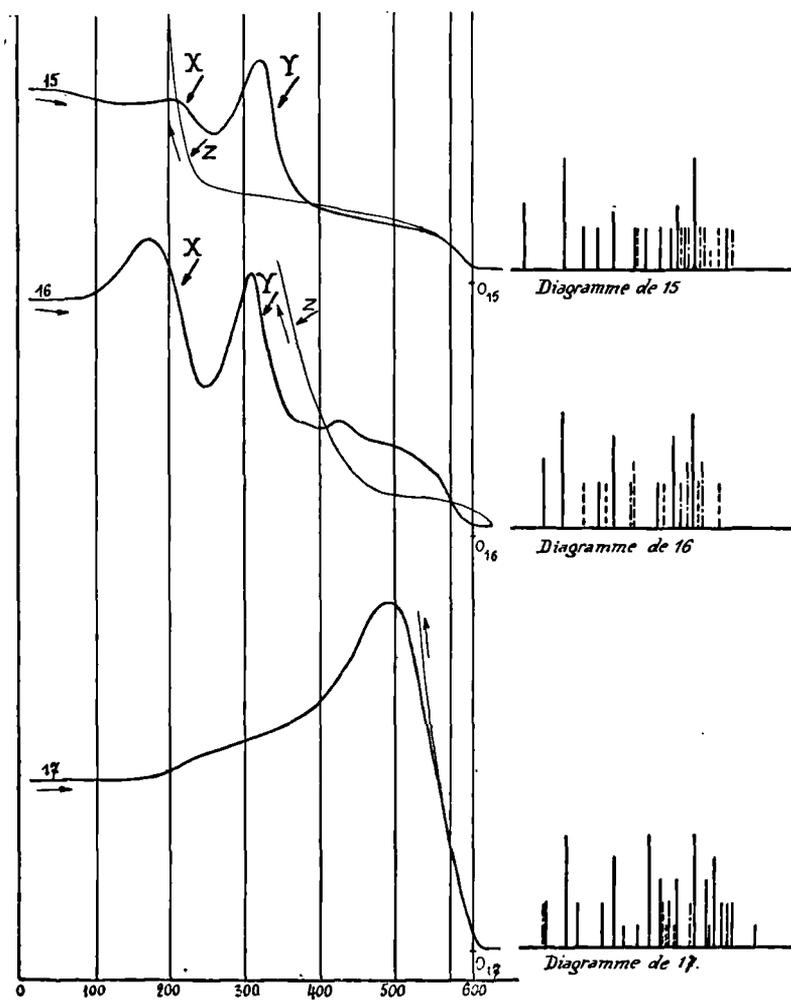


FIG. 14. — Catalyseurs sans support

15. Catalyseur précipité par la soude (25 g au m²). — 16. Après 300 heures de fonctionnement (21,3 g au m²). — 17. Catalyseur précipité par l'ammoniaque et exempt de CO² K² (9,5 g au m²).

N. B. — Les points O¹⁵, O¹⁶, etc., de la droite d'abscisse 600 correspondent pour la courbe de même numéro à une aimantation nulle.

de cuivre pour chaque atome de fer, est lavée à l'eau distillée, puis additionnée de 1 % de CO^3K^2 . Après 30 heures de fonctionnement, l'activité est de 25 g. au m^3 . La courbe d'aimantation, où le point de Curie de la magnétite est déplacé un peu au-delà de 600° , montre au chauffage, vers 320° un maximum d'aimantation qui ne se présente sur aucune des courbes précédentes ; au retour, rapide augmentation de l'aimantation en-dessous de 250° . Il y a ainsi une certaine analogie avec les courbes 11 et 12. Sur le diagramme X, qui est celui d'un mélange de Fe^3O^4 et de Fe^2O^3 , trois raies restent inconnues. Après 300 heures de fonctionnement, l'activité du catalyseur est tombée à 21,3 g. au m^3 de gaz initial. Un prélèvement fournit alors la courbe 16 qui ressemble beaucoup à la précédente ; mais les maxima et minima observés à l'aller sont beaucoup plus accusés et la forte recrudescence de magnétisme au retour se produit dès 470° .

b) *Catalyseur précipité par l'ammoniaque et exempt de CO^3K^2 .
(voir p. 31), courbe 17.*

L'ammoniaque est ici substituée à la soude pour la précipitation, et l'addition de CO^3K^2 après lavage à l'eau distillée est supprimée. Un prélèvement opéré après 30 heures de fonctionnement donne la courbe 17 qui rappelle celle que fournit la magnétite en présence d'un peu de sesquioxyde de fer (Huggett, loc. cit., p. 20, fig. 9, courbe 3).

Conclusions

Les résultats qu'on peut dégager de notre étude des catalyseurs sans support sont analogues à ceux que nous avons obtenus dans le cas où la substance active est dispersée sur guhr, et nous pouvons conserver les mêmes conclusions que précédemment ; en particulier, présence dans chaque catalyseur de magnétite, plus ou moins grande proportion de Fe^2O^3 , absence de fer (5) et existence de raies inconnues dans les diagrammes X.

Nous résumons dans le tableau suivant les résultats mentionnés au cours de l'étude qui précède (6).

| Numéro du prélèvement | Description du catalyseur à la page | Activité en g. d'hydrocarbures par m ³ de gaz initial | Diagrammes X | | Courbes Thermo-magnétiques | |
|---------------------------------|-------------------------------------|--|---|-------------------------------------|----------------------------|----------------|
| | | | Corps mis en évidence | Netteté de la structure cristalline | Aimantation vers 450-500° | Point de Curie |
| Catalyseur sur support : | | | | | | |
| 1 | a p. 33 | 6,7 | Fe ³ O ⁴ + Fe ² O ³ | moyenne | grande | 575° |
| 5 | b p. 33 | 3,8 | Fe ³ O ⁴ surtout + Fe ² O ³ | plus grande | moyenne | 582° |
| 8 | c p. 33 | 5,8 | Fe ³ O ⁴ | faible | moyenne | 585° |
| 9 | d p. 34 | 8,8 | Fe ³ O ⁴ + Fe ² O ³ | encore plus faible | très grande | 600° |
| 10 | b p. 38 | 32,5 | Fe ³ O ⁴ | Id. | très faible | 600° |
| 11 | e p. 35 | 50,4 | Fe ³ O ⁴ + Fe ² O ³ | moyenne | Id. | 580° |
| 12 | f p. 37 | 2 | Id. | grande | Id. | 595° |
| Catalyseur sans guhr | | | | | | |
| 15 | | 25 | Fe ³ O ⁴ + Fe ² O ³ | plus faible | très faible | 600° |
| 16 | p. 28 | 21,3 | Id. | Id. | faible | 600° |
| 17 | p. 31 | 9,5 | Fe ³ O ⁴ surtout + Fe ² O ³ | assez grande | très grande | 605° |

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1. FR. FISCHER, *Brennst. Chem.*, 11 (1930), p. 492.
2. AUDIBERT et A. RAINEAU, 3 (1928), p. 404.
3. H. FORESTIER, *Thèse Paris* (1928), p. 50-52.
4. J. HUGUET, *Thèse Paris* (1928), p. 4.
5. AUDIBERT, *Annales Comb. Liq.*, n° 5 (1933), p. 797.
6. J. ANTHEAUME, E. DECARRIÈRE et R. RÉANT, Etude physico-chimique du catalyseur au fer employé dans la synthèse des hydrocarbures liquides. *13^e Congrès de Chimie Industrielle, Lille* (1933) ; *Chimie et Industrie*, vol 31 (1934), p. 421/423.

CHAPITRE IV

DÉGAZAGE DES CATALYSEURS

Nous avons été amené, par les écarts de fermeture de bilans relatifs à des opérations de catalyse, à rechercher la nature et l'importance des corps retenus par le catalyseur. Nos essais nous ont montré que ces corps sont :

D'une part, des gaz ;

D'autre part, des produits lourds analogues aux huiles et paraffines.

I. — EXTRACTION ET ANALYSE DES GAZ ADSORBÉS PAR LE CATALYSEUR

a) Appareil de dégazage

Nous avons utilisé l'appareil précédemment employé par M. VILLACHON pour ses travaux sur le dégazage des métaux. [Thèse Lille (1931)].

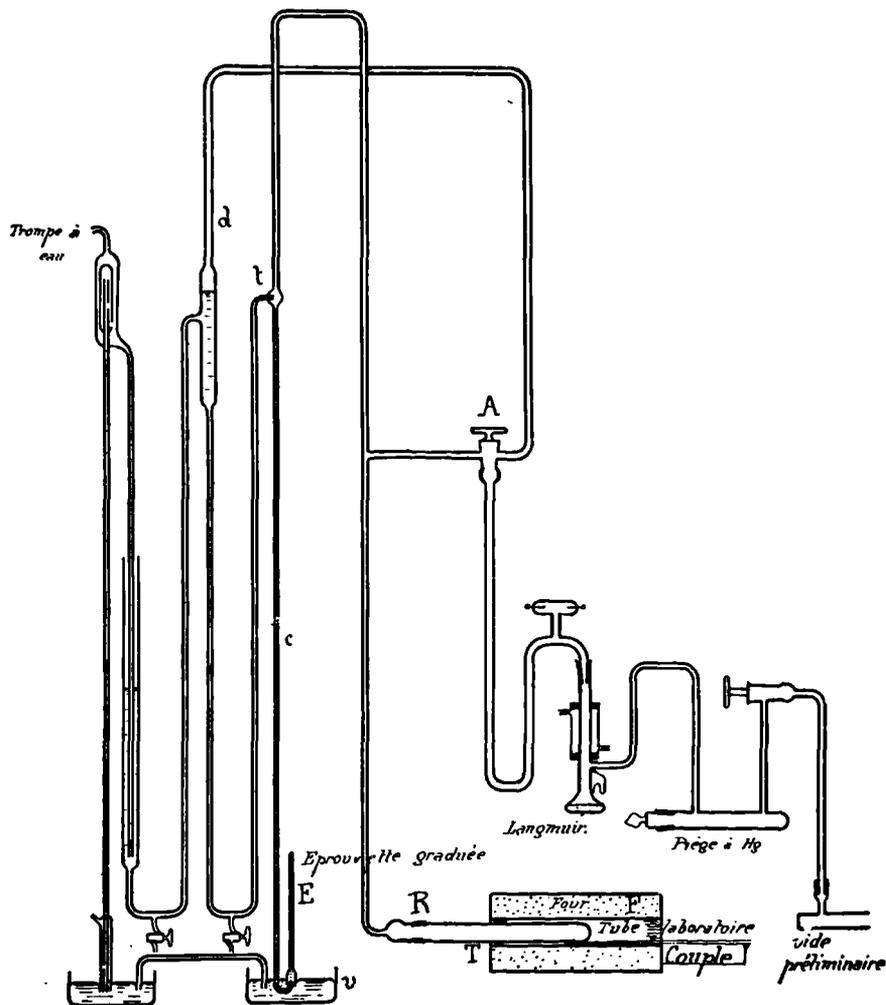


Fig. 15 Appareil de dégazage.

Il comprend : un tube laboratoire en pyrex épais T (fig. 15) chauffé par un four électrique à résistance F, et dont le fond se trouve à une température mesurée avec un couple thermoélectrique ; une trompe à mercure t, avec son dispositif classique d'alimentation continue, destinée à extraire les gaz dégagés pendant l'échauffement de la substance, et à les recueillir dans l'éprouvette E sur la cuve à mercure ; une pompe Langmuir avec son tube de Plucker, son piège à mercure, et sa pompe préparatoire et qui peut, grâce au robinet A à deux directions, faire le vide soit dans le piège à air d, soit dans le tube laboratoire et le tube de chute c, ou bien être isolée du reste de l'appareil.

b) Mode opératoire

On opère sur le catalyseur par la méthode précédemment décrite (p. 42) un prélèvement d'environ un décigramme qui se trouve enfermé en même temps qu'un peu de l'atmosphère gazeuse avec laquelle il était en contact dans une ampoule dont le volume est d'environ 3 cm³ et dont une pointe a été effilée avec soin.

Cette ampoule étant placée au fond du tube laboratoire T, on pose en travers de la partie étirée une petite tige de fer doux qui la rompra sous l'attraction d'un électro-aimant, on fait le vide en T, t et d, puis on ferme A ; on casse la pointe de l'ampoule et l'on attire la tige de fer doux vers R ; on dispose F convenablement et on commence à chauffer. Le gaz recueilli en E est analysé comme il a été indiqué p. 22.

c) Résultats

En chauffant le catalyseur par paliers jusqu'à 400° C, nous avons constaté que lors de chaque élévation relativement rapide de la température, le volume total de gaz dégagé subit une augmentation très rapide ; il ne s'accroît plus qu'avec une grande lenteur quand la température reste stationnaire. La figure 16 représente ce volume en fonction du temps pour

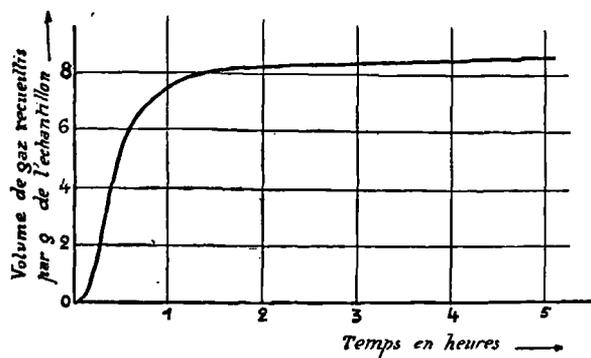


FIG. 16 Courbe de dégazage d'un catalyseur : $\left(\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Cu}]} = 1 + 1 \% \text{ CO} \cdot \text{K}^2 \right)$ chauffé à 275°

une première phase de dégazage allant de la température ambiante à 275° C ; au dégazage effectué par paliers de température jusqu'à 400° C, correspond un graphique formé d'une succession de courbes analogues à la précédente.

Tant qu'on ne dépasse pas 300° environ, le volume du gaz extrait est relativement petit (fig. 16) ; la proportion de l'anhydride carbonique y est élevée (jusqu'à 70 et 80 %) alors que celle de l'oxyde de carbone est faible ; les gaz dégagés entre 300 et 400° sont moins riches en gaz carbonique mais davantage en oxyde de carbone.

Dans les exemples qui suivent nous donnons dans chaque cas l'analyse du volume total de gaz dégagé en ne dépassant pas par chauffage 400° :

I. — **Catalyseur sur guhr de composition** $\left(\frac{[Fe]}{[Cu]} = 4, CO^3K^2, 0.5\% \right)$

| Catalyseur mentionné p. 33 | Volume de gaz extrait en cm ³ par gramme de catalyseur | | | | Rendement en hydrocarbures au m ³ du mélange CO + 1.75 H ² envoyé sur le catalyseur |
|---|--|------|----------------|-----------------|--|
| | CO ² | CO | H ² | Volume total | |
| Après 23 heures de fonctionnement | 24,8 | 14,1 | 30,1 | 69 | 6,7 |
| Après l'oxydation à 250°, la réduction consécutive, et 30 heures de fonctionnement..... | 14,2 | 3,2 | 15,1 | 32,5 | 3,8 |
| Après l'oxydation à 350°, la réduction consécutive, et 30 heures de fonctionnement..... | 22,3 | 6,1 | 25,2 | 53,6 | 5,8 |

Nous remarquons sur ce tableau que le rendement en hydrocarbures varie dans le même sens que le volume de chacun des gaz recueillis.

II. — **Catalyseur sans guhr de composition** $\left(\frac{[Fe]}{[Cu]} = 1, CO^3K^2 \ 1\% \right)$

Dans le cas de cette préparation sans support, le volume total du gaz recueilli, de même que celui de l'hydrogène qu'elle contient, croît notablement quand le catalyseur vieillit, mais l'activité décroît.

Le volume du gaz carbonique est très petit par rapport à celui de l'hydrogène avec le catalyseur sans support, tandis qu'il ne lui est que peu inférieur dans le cas du catalyseur sur guhr.

| Catalyseur mentionné p. 26 à 31 | Volume de gaz extrait en cm ³ par gramme de catalyseur | | | | Rendement en hydrocarbures par m ³ de gaz envoyé sur le catalyseur |
|--|--|------|----------------|-----------------|---|
| | CO ² | CO | H ² | Volume total | |
| a) Après 30 heures de fonctionnement | 6,7 | 13,7 | 44,1 | 64,5 | 25 |
| b) Après 300 heures de fonctionnement (p. 28)..... | 3,8 | 17,9 | 65,3 | 87 | 21,3 |
| c) Après 30 heures de fonctionnement de la préparation oxydée à 250° puis réduite (p. 30)..... | 5,5 | 16,6 | 59,9 | 82 | 28,2 |
| d) Après 11 jours de fonctionnement suivi d'un arrêt des gaz sur le catalyseur pendant 12 heures | 4,2 | 18,9 | 83,9 | 107 | 6,2 |
| e) Après 30 heures de fonctionnement de la préparation oxydée à 350° puis réduite à 250° | 4,5 | 12 | 32,5 | 49 | Supérieur à 38,4 |

Le rapport des volumes de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène varie dans le même sens que l'activité, et reste toujours très inférieur à la valeur de 0,57 qu'il a dans le mélange initial.

Il pouvait être intéressant de faire les mêmes essais sur des catalyseurs d'abord dégazés, puis mis en contact avec CO², CO ou H².

Nous avons considéré le cas de l'anhydride carbonique et celui de l'oxyde de carbone.

Cas de l'anhydride carbonique

Un catalyseur sans support, en poudre, est dégazé à 400° comme précédemment, puis deux fois de suite après avoir été mis en contact chaque fois pendant 24 heures avec de l'anhydride carbonique sous la pression atmosphérique.

| Opérations effectuées | Volume de gaz en cm ³ par gramme de catalyseur | | | |
|--|--|-----|----------------|--------------|
| | CO ² | CO | H ² | Volume total |
| Premier dégazage à 400°..... | 8,2 | 4,4 | 21,4 | 34 |
| Dégazage à 400° après 24 heures de contact avec CO ² à la pression atmosphérique | 12,2 | 0 | 8,8 | 21 |
| Dégazage à 400° après 24 heures de contact avec CO ² après l'opération précédente | 3,4 | 0 | 14,6 | 18 |

On remarquera la présence constante de l'hydrogène alors que seul le premier dégazage donne de l'oxyde de carbone.

Cas de l'oxyde de carbone

Un échantillon sur guhr est traité comme ci-dessus.

| Opérations effectuées | Volume de gaz en cm ³ par gramme de catalyseur | | | |
|--|--|------|----------------|--------------|
| | CO ² | CO | H ² | Volume total |
| Premier dégazage à 400° C..... | 12,5 | 3,5 | 13,7 | 29,6 |
| Dégazage à 400° après 40 heures de contact avec CO à la pression atmosphérique | 4,15 | 0,29 | 1,96 | 6,4 |

On retrouve peu d'oxyde de carbone mais on recueille encore de l'hydrogène et du gaz carbonique au second dégazage.

Il est vraisemblable d'après ces résultats et ce qui a été dit sur le dégazage au cours du chauffage par paliers (p. 54) qu'une partie de l'oxyde de carbone assez fortement retenu par la substance active, s'oxyde plus ou moins aux dépens de l'oxyde de fer quand la température s'élève. La présence constante d'hydrogène peut s'expliquer d'une façon analogue : en effet, au cours d'expériences faites sur le catalyseur sur guhr contenant une trace de cuivre (p. 38) en portant de 250 à 350° la température du tube laboratoire parcouru par un courant d'azote, il s'est condensé à sa sortie une quantité appréciable d'eau. Le catalyseur en cours de fonctionnement retient donc une certaine quantité d'eau qui, au cours du dégazage, réagirait avec l'oxyde de carbone adsorbé pour donner du gaz carbonique et de l'hydrogène. Enfin on constate que d'une façon générale, l'activité d'un catalyseur donné décroît en même temps que le rapport des pressions partielles de CO et H² dans le mélange gazeux fourni par un dégazage poussé jusqu'à 400° C.

II. — EXTRACTION DE PRODUITS LOURDS

Nous avons constaté, lors du dégazage des catalyseurs, qu'une sorte de paraffine se déposait sur les parties peu chauffées du tube T ; un lavage à l'éther de pétrole permet de scinder ce produit en deux fractions : l'une jaunâtre, ayant la consistance d'une vaseline et très soluble dans ce réactif, l'autre blanche, beaucoup moins soluble, ayant l'aspect d'une paraffine dure.

Le catalyseur sans support nous a ainsi donné après 30 heures de fonctionnement, 2,1 %, et après 300 heures 5,1 % de corps provenant de la première fraction décrite plus haut. Son activité était respectivement de 25 g. et 21,3 g. d'hydrocarbures condensables par m³ de gaz initial.

Après oxydation à 250° (qui a certainement détruit la plus grande partie, sinon la totalité des produits organiques déposés sur le catalyseur), puis réduction à 250°, nous trouvons, après 30 heures de fonctionnement, 5 % de produits constitués par les deux fractions décrites précédemment. (L'activité était alors de 28,2 g. d'hydrocarbures condensables par m³ de gaz initial). Après onze jours de fonctionnement supplémentaire et un arrêt de 12 heures dans le débit gazeux, nous en trouvons 6,7 % ; l'activité était alors tombée à 9,1 g. par m³ de gaz initial.

Il semble donc difficile de voir dans la fixation de produits lourds sur le catalyseur une cause importante de la baisse d'activité.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA CATALYSE EN PRESENCE D'HYDROCARBURES LIQUIDES OU SOLIDES SURAJOUTES

Il était intéressant de rechercher si les hydrocarbures formés dans nos essais étaient partiellement décomposés par la masse de catalyseur qu'ils rencontrent avant d'être éliminés.

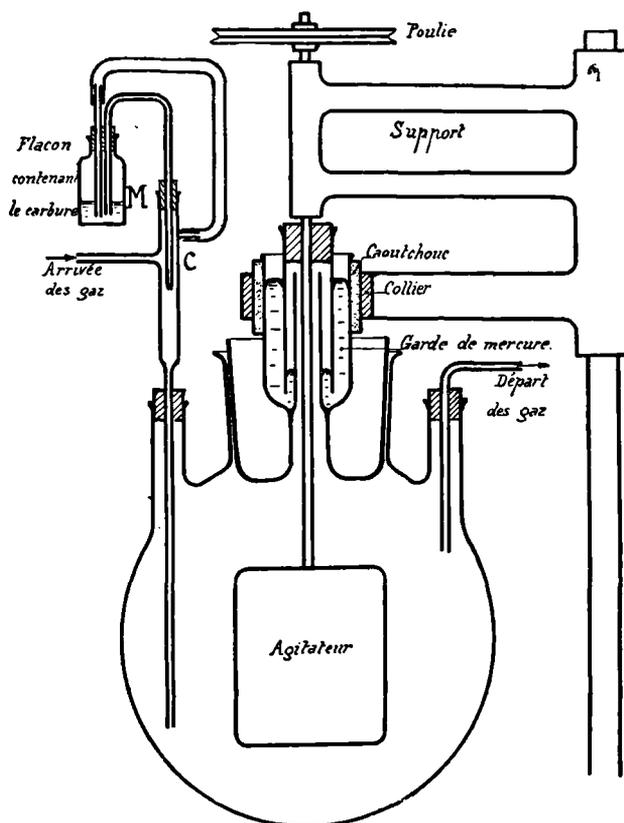


Fig. 17. Carbureteur

Nous avons étudié cette question avec divers catalyseurs dont l'activité nous était déjà connue, en utilisant soit de l'hexane pour obtenir des renseignements sur la décomposition possible des hydrocarbures figurant dans l'essence, soit une paraffine commerciale, pour examiner de même le cas d'hydrocarbures solides. A un autre point de vue, cette étude devait nous permettre de constater que l'activité catalytique est influencée par l'accroissement de la proportion de produits possibles de la réaction.

Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental qui a servi aux recherches faisant l'objet du présent chapitre ne diffère de celui que nous avons décrit à propos de la synthèse des hydrocarbures (p. 18) que par la présence d'un carburateur à hexane.

Ce carburateur, intercalé en M* (fig. 3) entre l'appareil pour prise de gaz avant catalyse et le dispositif de séchage est analogue à celui décrit par M. PRETTE (Thèse, Paris, 1931, p. 74). Il comprend un distributeur d'hexane liquide et un ballon mélangeur muni d'un agitateur rotatif (fig. 17).

Nous avons toutefois reconnu nécessaire, pour assurer la constance du débit d'hexane, de faire déboucher le tube régulateur du réservoir à hexane, équipé en flacon de Mariotte, non pas à l'air, mais dans le tube C où débouche le siphon à hexane.

Un tube disposé en by-pass par rapport au carburateur permet de mettre ce dernier hors circuit lors des essais où l'hexane ne doit pas intervenir.

Résultats obtenus

1° *Expérience préliminaire.* — Nous avons voulu nous assurer d'abord qu'un hydrocarbure tel que l'hexane en présence de gaz carbonique et de vapeur d'eau, corps fournis en même temps que lui par la transformation catalytique, n'est pas susceptible de redonner, en réagissant avec eux au contact du catalyseur maintenu à 250° C, un mélange gazeux analogue à celui que nous traitons.

Nous avons donc fait passer à cette température un mélange d'anhydride carbonique, de vapeurs d'eau et d'hexane sur un de nos catalyseurs ; nous n'avons observé aucune réaction : la contraction était nulle, et nous avons retrouvé à la sortie du tube laboratoire les produits initialement introduits.

2° *Essai avec introduction préalable de paraffine*

Nous avons employé un catalyseur sans support provenant de la préparation indiquée au chapitre II, p. 32. $\left(\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Cu}]} = 1 + 1 \text{ \% de CO}^3\text{K}^2 \right) \text{ Au}$

(*) Le montage en a été effectué par M. RÉANT qui nous a assisté au cours de nos derniers essais et se propose de pousser plus avant nos recherches sur la catalyse.

lieu de grains de 2 $\frac{m}{m}$ disposés entre tampons, nous avons utilisé une trainée de grains de 1 $\frac{m}{m}$ environ occupant une longueur de 80 $\frac{m}{m}$ pour une masse initiale de 30 grammes. Après séchage dans l'azote à 250° et réduction à la même température, nous l'avons fait fonctionner pendant 23 heures ; puis nous avons procédé à une détermination de rendement ; les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

| Temps de fonctionnement en heures | Contraction % | Produits condensés en grammes par m ³ (ramené à 15° et 760 mm. de mercure) du mélange CO+1,86 H ² envoyé sur le catalyseur | | | |
|-----------------------------------|---------------|--|---------|----------------------|-------|
| | | Eau | Essence | Hydrocarbures lourds | Total |
| 23 | 30 | 20,0 | 20,0 | | 40,0 |

La répartition entre les différents éléments C,H,O se trouve indiquée dans le bilan ci-après pour 6^l,28 de gaz initial, volume ramené à 15° et 760 $\frac{m}{m}$ de mercure.

| Gaz initial (CO + 1,86 H ²). | | litres | C grammes | H grammes | O grammes |
|--|---------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|
| CO | | 2,20 | 1,120 | | 1,490 |
| H ² | | 4,08 | | 0,346 | |
| | | 6,28 | 1,120 | 0,346 | 1,490 |
| Produits obtenus à la sortie du tube-laboratoire : | | | | | |
| a) Gaz | CO ₂ (25 %) = | 1,10 | 0,560 | | 1,490 |
| | CO (8,4 %) = | 0,37 | 0,188 | | 0,252 |
| | H ² (63,5 %) = | 2,80 | | 0,237 | |
| | CH ₄ (2,1 %) = | 0,09 | 0,045 | 0,015 | |
| | Hydrocarbures (1 %) = | 0,04 | 0,043 | 0,012 | |
| | | 4,40 | | | |
| b) Liquides | Grammes | | | | |
| | Eau | 0,126 | | 0,014 | 0,112 |
| | Hydrocarbures | 0,126 | 0,106 | 0,020 | |
| | | 0,252 | 0,942 | 0,298 | 1,854 |
| Ecart de fermeture..... | | | - 15,9 % | - 13,9 % | + 19,7 % |

Nous disposons alors aussi uniformément que possible sur la surface du catalyseur 1,5 g. de rapures d'une paraffine commerciale (point de fusion 45° — 46,5) longuement lavée à l'état fondu avec de la soude, puis avec de l'eau distillée, et séchée ; nous la faisons fondre sur la masse en chauffant le tube vers 70° ; puis, lorsque l'imprégnation semble parfaite

nous mettons en place le tube-laboratoire que nous portons à 250° C et nous faisons passer le mélange gazeux. Nous constatons alors une élimination rapide de la paraffine, après 2 heures de fonctionnement, la majeure partie vient se condenser dans le réfrigérant. Des prélèvements de gaz effectués à la sortie des réfrigérants nous donnent :

| Composition des gaz | 13 minutes après l'introduction de la paraffine % | 34 minutes après l'introduction de la paraffine % | Avant l'introduction de la paraffine % |
|----------------------|--|--|--|
| CO ² | 22 | 24,7 | 25 |
| CO | 13,8 | 10 | 8,4 |
| H ² | 63 | 63,5 | 63,5 |
| CH ⁴ | 1,3 | 1,8 | 2,1 |
| Hydrocarbures gazeux | » | » | 1,0 |

Ils indiquent un retour assez rapide au régime de fonctionnement antérieur à l'introduction de la paraffine.

Après 16 heures 22 minutes de passage des gaz au débit 1^d,37 à l'heure, on constate que 2,389 g. de liquide ont été condensés dans le réfrigérant ; si l'on retranche 1,50 g. poids de la paraffine introduite, il reste 0,889 g. poids précisément égal à celui des produits que l'on condensait dans le même temps avant l'essai en question. Mais en continuant l'expérience, on constate une légère diminution de l'activité et simultanément un changement progressif de composition des gaz non condensables :

| Composition du gaz | Avant introduction de la paraffine % | 15 heures après avoir imprégné le catalyseur de paraffine % |
|----------------------|--|--|
| CO ² | 25,0 | 17,2 |
| CO | 8,4 | 19,2 |
| H ² | 63,5 | 60 |
| CH ⁴ | 2,1 | 3,16 |
| Hydrocarbures gazeux | 1,0 | 0,44 |
| | <hr/> 100,0 | <hr/> 100,0 |

Comme nous avons montré au chap. II (p. 28) que l'activité du type de catalyseur utilisé pour cet essai ne baisse qu'extrêmement lentement en fonction du temps, il est indéniable que le contact de la paraffine dans les conditions où notre expérience a été faite, accélère notablement le vieillissement du catalyseur.

3° Catalyse en présence d'hexane.

L'hexane étant un des produits qui prennent naissance dans nos transformations catalytiques, nous en avons introduit dans le mélange envoyé dans le tube laboratoire, mais en quantité bien plus importante que celle qu'on trouve dans les gaz de la réaction faite sur le mélange $\text{CO} + 1,75 \text{ H}^2$.

L'hexane employé bout à $69,5$; il est exempt de dérivés sulfurés ou phosphorés ; son introduction dans le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène se fait à l'aide du carburateur (fig. 17). La position du tube du petit flacon de Mariotte M permet de régler la proportion d'hexane introduite dans le gaz sec ($\text{CO} + 1,75 \text{ H}^2$). La quantité d'hydrocarbures introduite pendant la durée d'une expérience est déterminée par la perte de poids du flacon M. Les conditions expérimentales sensiblement les mêmes que dans nos essais précédents : 250° , volume du mélange $\text{CO} + 1,75 \text{ H}^2$ consommé en une heure : $1^{\text{L}},300$.

Un essai comporte trois périodes :

1° Une période de mise en activité et d'observation du catalyseur (3 à 4 jours) ;

2° Une période de durée variable, pendant laquelle on envoie le mélange contenant l'hexane ;

3) Une période d'observation de l'activité catalytique après suppression de l'addition de l'hexane.

Considérons le cas d'un essai effectué avec un catalyseur analogue à celui qui nous a servi à étudier l'influence de la paraffine.

1^{re} Période

| Temps de fonctionnement en heures | Contraction % | Produits condensés en grammes par m ³ de gaz du mélange $\text{CO} + 1,75 \text{ H}^2$ (ramené à 15° et 760 mm. de Hg) | | | |
|-----------------------------------|---------------|--|---------|----------------------|-------|
| | | Eau | Essence | Hydrocarbures lourds | Total |
| 70 | 33,5 | 13,4 | » | » | 33,5 |
| | | | 20,1 | | |

2^e Période

Pour la seconde période, il ne nous a pas été possible de séparer les constituants condensés en raison de la grande proportion d'hexane par rapport aux autres produits de la catalyse.

3° Période

| Temps de fonctionnement en heures | Contraction % | Produits condensés en grammes par m ³ de gaz initial ramené à 15° et 760 mm. de Hg. | | | |
|---|------------------|---|---------|------------------------------|-------|
| | | Eau | Essence | Hydro- carbures lourds | Total |
| 24 | 29 | 12 | 19,3 | | 31,3 |

La comparaison des résultats des première et troisième périodes montre que l'activité catalytique avant et après le passage du mélange contenant l'hexane est pratiquement la même.

Néanmoins, l'analyse des gaz sortants indique que la présence d'hexane surajouté a donné lieu à des modifications qui, pour être d'ordre secondaire, n'en sont pas moins nettes.

En effet, on trouve dans les gaz non condensés, au cours des périodes I, II, III, respectivement 2,45 %, 5,2 % et 4,5 % de méthane, résultat à rapprocher de celui fourni par l'étude de l'influence de la paraffine où l'on trouve respectivement 2,1, 1,8 et 3,16 % de méthane. D'autre part, l'essai de dégazage effectué sous vide pendant 4 h. 30 à 275° C, n'a pas donné lieu, contrairement à ce que l'on constatait de façon générale, à la condensation de paraffines ; celles-ci n'ont fait leur apparition que lorsqu'on a poursuivi le dégazage en portant la température à 305°.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

a) L'addition de carbonate de potassium aux catalyseurs préparés par précipitation d'une solution de nitrate de fer et de cuivre, n'est pas nécessaire à l'obtention des hydrocarbures, les préparations les plus actives que nous ayons obtenues n'en contiennent pas.

b) Le cuivre joue, dans ces catalyseurs, un triple rôle : celui d'adjuvant en permettant d'effectuer la réduction de l'oxyde ferrique par l'hydrogène à température relativement basse ; celui d'activant, celui de stabilisateur. Une trace de cuivre suffit pour obtenir un catalyseur d'efficacité relativement notable ; une proportion minimum de ce métal est nécessaire à l'obtention d'un catalyseur durable.

c) L'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone à la pression atmosphérique fournit de l'anhydride carbonique, de l'eau, des hydrocarbures gazeux et un mélange d'hydrocarbures liquides appartenant aux séries forménique et monoéthylénique, plus ou moins riches en paraffines ; ces produits ne diffèrent pas essentiellement de ceux obtenus par Fr. FISCHER.

d) Les rendements en hydrocarbures que nous avons atteints, avec nos catalyseurs fer-cuivre, lavés électrolytiquement, bien qu'inférieurs à ceux qu'ont fournis certains catalyseurs au nickel ou au cobalt préparés par FISCHER, sont supérieurs à ceux que l'on a obtenus avant nous en utilisant les deux mêmes métaux.

e) La constitution et la structure des catalyseurs ont été étudiées à l'aide des diagrammes de rayons X et par l'analyse thermomagnétique. Ces méthodes révèlent la présence, dans la substance active, d'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4 , et d'oxyde ferrique rhomboédrique Fe^2O^3 , mais elles indiquent l'absence complète de fer à l'état libre.

Si l'on tient compte des indications fournies par le plus ou moins de netteté des raies de diagrammes X et surtout par l'observation de point de

Curie plus ou moins déplacé de la magnétite, ainsi que par la plus ou moins grande aimantation prise par les substances actives, entre 20° et le point de Curie, il semble bien que, dans les catalyseurs les plus actifs, la magnétite se trouve à l'état de solution solide : la forte recrudescence de magnétisme constatée à partir d'environ 400° dans le cas des autres catalyseurs peut s'expliquer par la formation de Fe^3O^4 résultant de la réduction de l'oxyde ferrique par les gaz adsorbés. Le lavage électrolytique, qui augmente considérablement l'activité, semble faciliter la production de la solution solide.

La magnétite précipitée employée comme substance active n'a donné lieu à aucune condensation d'hydrocarbures supérieurs.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 5 |
| HISTORIQUE | 7 |
| I. — Hydrogénation de l'oxyde de carbone sous pression | 7 |
| II. — Recherches faites à la pression atmosphérique | 8 |
| Théorie de la catalyse en milieu hétérogène. | 9 |
| A. — Relations entre la structure et l'activité d'un catalyseur | 10 |
| a) Cas des corps cristallisés | 10 |
| b) Cas des corps amorphes. | 11 |
| B. — Altération du catalyseur au cours de son fonctionnement | 12 |
| a) Action de la température de catalyse | 12 |
| b) Empoisonnement. | 13 |
| C. — Activation d'un catalyseur | 13 |
| Bibliographie | 15 |
| CHAPITRE PREMIER. — APPAREILLAGE | 16 |
| I. — Préparation d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène | 16 |
| a) Production de l'oxyde de carbone | 16 |
| b) Obtention de l'hydrogène pur | 17 |
| c) Réalisation du mélange | 18 |
| II. — Description de l'appareil | 18 |
| a) Arrivée des gaz | 18 |
| b) Four et tube à catalyse | 19 |
| c) Dispositif de condensation. | 20 |
| III. — Analyse des gaz et des produits condensés | 22 |
| a) Prélèvements et analyses des gaz avant et après catalyse. | 22 |
| b) Séparation de l'eau et des hydrocarbures liquides | 22 |
| c) Séparation de l'essence et des hydrocarbures lourds. | 22 |
| Bibliographie du chapitre I | 23 |

| | |
|--|---------------|
| CHAPITRE II. — ETUDE DE L'ACTIVITÉ DU CATALYSEUR : | 24 |
| A. — <i>Généralités sur les catalyseurs au fer, nickel ou cobalt</i> | 24 |
| B. — <i>Catalyseur sans support</i> | 25 |
| a) Préparation des catalyseurs | 25 |
| b) Température de fonctionnement du catalyseur fer, cuivre. | 26 |
| c) Résultats obtenus avec le catalyseur sans support | 26 |
| d) Influence du débit sur la composition du condensat. | 28 |
| e) Influence sur l'activité du catalyseur d'oxydation et de réductions alternées ou de l'arrêt du courant gazeux | 29 |
| 1) Oxydation à 250° | 29 |
| 2) Influence de l'arrêt du courant gazeux | 30 |
| 3) Réoxydation à 350° | 31 |
| f) Rendement maximum obtenu | 31 |
| g) Catalyseur analogue mais précipité par l'ammoniaque. | 31 |
| h) Essai du catalyseur précipité par la soude et réparti en une traînée de 80 cm. de longueur | 32 |
| C. — <i>Catalyseur sur support</i> | 32 |
| a) Préparation | 32 |
| b) Résultats obtenus avec le catalyseur sur support. | 33 |
| c) Influence du cuivre, du carbonate de potassium et des corps absorbés | 34 |
| 1° Effet de la suppression de l'addition de carbonate de potasse | 34 |
| 2° Résultats observés par lavage électrolytique du précipité | 35 |
| 3° Effet de la seule suppression du cuivre | 36 |
| 4° Résultats observés avec le catalyseur sans cuivre ni carbonate alcalin et lavé électrolytiquement | 37 |
| 5° Effet d'une diminution notable de la teneur en cuivre | 38 |
| D. — <i>Etude des carbures recueillis dans les réfrigérants au cours des opérations précédentes</i> | 39 |
| E. — <i>Comparaison des produits obtenus avec ceux préparés par Fr. Fischer</i> | 40 |
| Bibliographie du chapitre II | 41 |
| CHAPITRE III. — RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DU CATALYSEUR | 42 |
| Prélèvement d'un échantillon du catalyseur dans le tube laboratoire | 42 |
| Analyse thermomagnétique | 43 |
| Diagrammes de rayons X | 44 |

| | |
|---|-----------|
| Comparaison des résultats fournis par l'analyse thermo- | |
| magnétique et par les diagrammes X | 45 |
| 1. — Catalyseur sur guhr contenant un atome de cuivre pour 4 de fer et additionné de 0,5 % de $\text{CO}^3 \text{K}^2$ | 45 |
| 2. — Catalyseur sur support différant des précédents par leur compo- sition initiale ou leur préparation | 47 |
| a) Catalyseur sans $\text{CO}^3 \text{K}^2$ | 47 |
| b) Catalyseur avec trace de cuivre. | 47 |
| c) Catalyseur lavé électrolytiquement | 47 |
| d) Catalyseur sans cuivre, lavé électrolytiquement réduit à 340° | 49 |
| e) Catalyseur sans cuivre chauffé à 250° dans l'hydrogène <i>Conclusions</i> | 49 |
| 3. — Catalyseurs sans support | 50 |
| a) Catalyseur fer-cuivre précipité par la soude. | 50 |
| b) Catalyseur précipité par l'ammoniaque et exempt de $\text{CO}^3 \text{K}^2$ | 51 |
| <i>Conclusions</i> | 51 |
| Bibliographie du chapitre III | 52 |
| CHAPITRE IV. — DÉGAZAGE DES CATALYSEURS : | 53 |
| I. — Extraction et analyse des gaz absorbés par le catalyseur | 53 |
| a) Appareil de dégazage | 53 |
| b) Mode opératoire | 54 |
| c) Résultats | 54 |
| 1° Catalyseur sur guhr | 55 |
| 2° Catalyseur sans guhr | 55 |
| II. — Extraction de produits lourds | 57 |
| CHAPITRE V. — ETUDE DE LA CATALYSE EN PRÉSENCE D'HYDROCAR- | |
| BURES LIQUIDES OU SOLIDES SURAJOUTÉS | 59 |
| Dispositif expérimental | 60 |
| Résultats obtenus | 60 |
| 1) Expérience préliminaire | 60 |
| 2) Essai avec introduction préalable de paraffine | 60 |
| 3.) Catalyse en présence d'hexane | 63 |
| CONCLUSIONS GÉNÉRALES | 65 |

SECONDE THÈSE



Propositions données par la Faculté



ADSORPTION DES GAZ PAR LES SOLIDES



Vu et approuvé :

Lille, le 4 Juillet 1934

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. MAIGE.

Vu et permis d'imprimer :

Lille, le 5 Juillet 1934

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

A. CHATELET.