

LES RÉACTIONS DU GAZ A L'EAU

PAR

E. CONNERADE

Professeur à la Faculté technique du Hainaut

La réduction catalytique de l'oxyde de carbone a fait l'objet d'études approfondies dans le but de pouvoir saisir les produits intermédiaires de la formation du méthane — alcool méthylique et aldéhyde formique — utilisés en grande quantité pour la fabrication de la diméthylaniline et des colorants qui en dérivent, ainsi que des résines synthétiques.

Bone et Wheeler avaient montré que l'aldéhyde formique est un produit intermédiaire de la combustion du méthane; en oxydant catalytiquement ce gaz en présence d'une quantité insuffisante d'oxygène, ils étaient parvenus à en transformer de 13 à 22 p. c. en aldéhyde.

On observe d'ailleurs cette formation pendant la combustion incomplète des hydrocarbures en moteur à explosion en cas de réglage défectueux du carburateur; mais cette méthode n'a pu recevoir d'application industrielle et c'est le chemin inverse de la réduction de l'oxyde de carbone qui seul a conduit à une solution satisfaisante; la fabrication industrielle de l'alcool méthylique de synthèse est réalisée actuellement par l'action de certains catalyseurs sur des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Ces réactions sont fort complexes et peuvent conduire à une foule de produits différents suivant la nature des catalyseurs utilisés.

Plusieurs brevets ont été pris en Allemagne et en France, mais il semble que la similitude qui paraît exister entre eux ne permette pas au lecteur non averti de se rendre un compte exact de leur degré de nouveauté, ni de l'action propre des catalyseurs qu'ils revendiquent. Nous retrouvons, en effet, comme catalyseurs, dans la plupart des méthodes de traitement du gaz à l'eau, des mélanges analogues de métaux et d'oxydes, aussi bien pour les premiers bre-

vets de la « Badische Anilin und Soda Fabrik » protégeant la formation d'un mélange d'hydrocarbures, alcools, acides, aldéhydes —, que pour ceux de M. Patart et de M. Audibert qui avaient réussi à produire de l'alcool méthylique pur —, et pour ceux de Fr. Fischer et Tropsch qui obtenaient, soit un mélange (synthol) d'alcool, aldéhydes et acides sans hydrocarbures, soit des hydrocarbures purs sans les produits oxygénés.

Il faudra donc préciser le rôle des différents constituants des catalyseurs mixtes utilisés, en même temps que l'influence de la température et de la pression; ce n'est que par l'analyse des travaux de Sabatier, F. Fischer, Patart et Audibert, que nous pourrions mettre en lumière l'action spécifique de chaque mélange de métaux et d'oxydes employé comme catalyseur et l'influence des variables physiques de la réaction.

L'importance de ces découvertes sera considérable, car elles permettront de considérer dans l'avenir le gaz à l'eau, et en général tous les produits de gazéification intégrale des combustibles solides, comme la matière première d'une foule de synthèses organiques, y compris celle des carburants liquides.

Nous passerons en revue les différents travaux qui intéressent la transformation du gaz à l'eau en produits liquides, dans leur ordre chronologique, et nous essayerons de montrer l'influence spécifique de chacun des catalyseurs étudiés; avant tout, nous devons montrer l'action catalysante spécifique des métaux purs, parce qu'elle est combinée dans tous les mélanges proposés à celle d'autres catalyseurs tels que oxydes, bases alcalines, carbures, etc.

Il ne sera question, au cours de cette étude, que de mélanges de catalyseurs et non de corps purs — métaux ou oxydes — agissant comme tels; on sait que l'action des catalyseurs est spécifique de réactions bien déterminées, aussi bien dans le domaine de la biochimie que dans celui de la chimie minérale; comme il existe des composés de constitution et de nature encore inconnues d'ailleurs, tels que la pepsine qui catalyse la digestion des albumines à l'état de peptones solubles, ou la trypsine qui transforme celle-ci en amino-acides, ou la zymase qui transforme le sucre en alcool et gaz carbonique, il existe des corps qui catalysent à un haut degré les oxydations (platine, oxyde ferrique, oxydes de cobalt, de cuivre, de manganèse, de vanadium), d'autres qui agissent dans l'hydrogénation (platine, cobalt, nickel), d'autres enfin dans les chlorurations (chlorure cuivrique).

Seule l'expérimentation nous aide à trouver le catalyseur spécifique que nous recherchons, car nous en sommes encore réduits aux règles empiriques, puisque l'on commence seulement à soupçonner le mécanisme de l'action catalytique.

C'est l'expérience acquise par les usines de la B.A.S.F., depuis l'application des méthodes de synthèse et d'oxydation de l'ammoniaque et la fabrication de l'acide sulfurique par contact, qui a montré que s'il existe des corps dont la présence peut tuer l'action catalysante, il en est d'autres qui exaltent cette action à un haut degré et prolongent presque indéfiniment l'activité, sinon assez éphémère, du catalyseur.

Des exemples caractéristiques nous en ont été divulgués comme l'œuvre personnelle des professeurs Bosch et Mittasch, collaborateurs de ces puissantes usines; l'addition de 5 p. c. d'oxyde d'aluminium au fer réduit a permis à la Badische d'utiliser ce métal dans la synthèse de l'ammoniaque; l'addition d'oxyde de bismuth à l'oxyde ferrique lui a permis également d'utiliser ce dernier comme catalyseur d'oxydation de l'ammoniaque à l'état de bioxyde d'azote, détrônant ainsi définitivement le platine que l'on croyait un catalyseur industriel indispensable.

L'étude d'un catalyseur industriel ne comporte donc pas seulement la recherche des impuretés agissant comme toxiques, mais encore celle de corps étrangers, ne possédant pas par eux-mêmes d'action catalysante, mais qui suractivent et soutiennent l'action du catalyseur proprement dit par le seul fait de leur présence, soit à cause des propriétés adsorbantes que leur conférerait leur structure en réseaux capillaires, ou parce qu'ils permettraient une diffusion des particules du catalyseur et empêcheraient leur agglomération ultérieure.

I. — Action spécifique des métaux purs sur le gaz à l'eau. Réduction à l'état de méthane.

Cette réaction est classique depuis les travaux de SABATIER et SENDERENS qui réalisèrent la transformation quantitative de l'oxyde de carbone en méthane par l'action de l'hydrogène en présence de nickel réduit.

Le rapport des gaz réagissants est celui exigé par la réaction :

$$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4.$$

Celle-ci s'établit à 180-200° et est très rapide à 230°, sans complications; au-dessus de 230° se produit une réaction parasitaire due à l'action du nickel sur l'oxyde de carbone: $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ et la première n'est plus quantitative; la vitesse de cette dernière réaction augmente avec la température: 100 cent³ d'oxyde de carbone pur, passant en quatre minutes sur le nickel réduit, fournissent à

238° :	1,2 cent ³	de gaz carbonique
250° :	3,8	»
275° :	17,9	»
285° :	23,2	»
300° :	40,5	»
349° :	50	» transformation totale.

Le cobalt donne une réaction identique au-dessus de 300°, mais son action réductrice est fortement affaiblie; quant au fer, il ne produit pas de réduction, mais seulement la précipitation du carbone qui est très active à 450°.

Sabatier a proposé d'industrialiser la réduction du gaz à l'eau à l'état de méthane, afin de produire un gaz riche destiné spécialement à l'éclairage intensif par incandescence; le gaz à l'eau de composition favorable $\text{CO} + 3\text{H}_2$ serait obtenu par l'action de la vapeur sur le coke, à une température intermédiaire entre celle qui permet d'obtenir le gaz pur $\text{CO} + \text{H}_2$ (1000-1200°) et celle qui donne $(\text{CO}_2 + 2\text{H}_2)$ (5-700°); il opère à 800° et obtient la réaction mixte: $2\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$; on enlève CO_2 par lavage alcalin.

Il est à noter que la contraction du volume est ainsi de quatre $(\text{CO} + 3\text{H}_2)$ à un (CH_4) et que la perte en calories est de 12.000 — 9.500, sans compter les frais de transformation; la distillation du charbon à basse température répondrait plus facilement à ce but, puisqu'elle fournit directement un gaz à 9.000 calories.

Parmi les autres métaux étudiés, Sabatier a reconnu la passivité du cuivre, du platine, du palladium et du fer dans les mêmes conditions.

De plus, il n'a jamais observé la formation des homologues supérieurs du méthane en même temps que ce dernier.

D'autres auteurs (Meyer et Henseling — J. Gas Bel. 1909, 167) ont pu constater qu'il se formait du méthane au contact du fer

entre 5 et 600°, donc dans la zone de précipitation rapide du carbone et de carburation simultanée du métal, et ils admettent la possibilité que la formation du méthane est due non à la réduction de l'oxyde de carbone, mais à l'action de l'hydrogène sur le carbure de fer formé; nous verrons plus loin que cette suggestion importante se trouvera confirmée par les travaux de Fr. FISCHER.

Travaux de Fr. Fischer et Tropsch. — Ces auteurs ont mis au point l'étude de la formation du méthane au contact des catalyseurs métalliques autres que le nickel; ils étudièrent avec soin l'influence des variations de pression, de température et de composition du gaz à l'eau.

Au contact du fer, le gaz à l'eau (37 % CO et 57 % H_2) ne change pas sensiblement sa composition au cours des deux premières heures de chauffage en autoclave à 400°, sous 50 atmosphères; à la quatrième heure, le gaz contient déjà 18,4 % de méthane et à la septième, 24,4 %. Le catalyseur traverse donc une période préparatoire et acquiert l'activité nécessaire. Cette transformation s'accompagne de la production de fer-carbonyle qui cesse dès que l'action réductrice commence à se manifester. Le gaz final contient 21 % de CO_2 , et il se forme de l'eau, provenant de l'équilibre $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, qui se condense en partie mais ne contient pas trace d'alcool méthylique (Brennst. chem. 1923, 193).

A 430°, sous 50 atmosphères, il se forme très rapidement 6 % CO_2 et après la 6^e heure il s'est formé

34,2 %	CO_2
32,8 %	CH_4
6,2 %	CO
20 %	H_2

Une augmentation de pression hâte également la réduction et la formation de la surface catalysante; une diminution de pression ralentit fortement la réaction; le rendement en méthane tombe de 31,4 % sous 48 atmosphères à 420°, à 23,3 % sous 23 atmosphères et à 6 % sous 2 atmosphères lorsqu'on utilise le gaz à l'eau normal $\text{CO} + \text{H}_2$.

Dans toutes ces expériences, les auteurs ont observé la formation simultanée d'une faible quantité (1 %) d'homologues supérieurs du méthane.

En saturant le gaz de vapeur d'eau à température ordinaire, ils remarquent que le rapport de composition du gaz résiduel répond à la constante d'équilibre du gaz à l'eau déterminée par Haber à 400° ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) pour laquelle $K = 0,0773$, réaction particulièrement favorisée par la présence du fer.

L'analyse du catalyseur, après réaction, montre la présence de 38,8 % de carbone libre, ou combiné à l'état de carbure.

L'addition d'un oxyde absorbant tel que Al_2O_3 , augmente énormément l'activité catalytique; sous pression ordinaire, on obtient avec 15 % de cet oxyde mélangé au fer (réduit à 350°) :

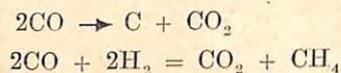
à 200°	0,9 % CH_4
250°	3,6 »
300°	10,3 »
400°	14,6 »

alors que ce même fer réduit, non mélangé à l'oxyde, ne donne que 7,4 % de méthane à 400° sous pression ordinaire.

La quantité d'eau qui se forme dans la réduction est insignifiante; celle-ci ne se produit donc pas, comme pour le nickel, suivant :



mais suivant un mécanisme comparable à celui de la réaction de précipitation du carbone :



avec ou sans formation d'un carbure réductible intermédiaire.

Réduction de l'oxyde de carbone en présence de métaux autres que le fer. — Les mêmes auteurs ont étudié (Brennst Chemie 1925, 265) l'action de plusieurs autres métaux sur le mélange $\text{CO} + \text{H}_2$.

Le nickel réduit de son oxyde par l'hydrogène à 350° est beaucoup moins actif que celui qui est préparé à 300°; ce dernier donne une réduction quantitative de 200 à 300° mais, déjà à la température de réaction de 350°, la transformation n'atteint plus que 1/6 de l'oxyde de carbone présent; elle est fortement accélérée en mélangeant au nickel 15 % de son poids de Al_2O_3 et commence

déjà en dessous de 180°; elle devient quantitative à 200° même lorsque la vitesse de passage du gaz est portée à son maximum; en refroidissant ce gaz brusquement à hauteur du catalyseur, pour fixer l'équilibre de réduction, il a été possible d'y déceler la présence de formaldéhyde.

Le cobalt, l'oxyde obtenu par calcination du nitrate et réduit par l'hydrogène à 400°, semble inactif; réduit à 350°, il ne semble plus ou moins actif qu'à la température de réaction de 350° et il n'opère quantitativement la réduction qu'entre 350 et 400°, tout en provoquant déjà une précipitation de carbone.

Cette température de réaction est abaissée notablement en renforçant le catalyseur de 15% Al_2O_3 ; elle commence alors faiblement à 200° et s'établit quantitativement entre 200 et 250°, sans compter une faible précipitation de carbone.

Platine. — Ce métal avait été considéré par Sabatier comme inactif, sans doute parce qu'il était souillé de catalyseurs négatifs provenant du zinc ayant servi à le précipiter de la solution d'acide chloroplatinique; F. Fischer et Tropsch le préparent par précipitation au moyen d'aldéhyde formique, suivant les prescriptions de Loew et ils observent un commencement de réduction à 300°, atteignant son maximum vers 400°.

En général, l'addition au platine d'un autre métal, même le magnésium, rend le platine inactif, *a fortiori* les impuretés inévitables du zinc (antimoine, plomb, cadmium); d'autre part, la réduction n'est jamais quantitative.

Parmi les autres métaux de la famille du platine, il faut citer le ruthénium, agissant quantitativement à 300°;

le rhodium agissant faiblement à 300° et quantitativement à 400°;

le palladium qui, de tous, a l'action la plus faible, à 400°.

l'osmium dont l'action reste faible même à 400°;

l'iridium qui n'agit quantitativement qu'à 400°.

Le meilleur catalyseur est le ruthénium; il commence à 200°; à 400° son action est tellement vive qu'elle permet une vitesse de courant gazeux maximum; le gaz carbonique se trouve même réduit à son contact déjà à 140°; lentement intoxiqué par les composés sulfurés, il se laisse facilement réactiver par grillage à l'air à 6-700°; il réduit même les combinaisons sulfurées organiques des

gaz de distillation à l'état d'hydrogène sulfuré, tout en diminuant peu à peu (après 8 heures) son activité; ce n'est pas du tout le cas du platine ni des autres métaux.

Les gaz riches en CO (2 : 1) paralysent en général ces catalyseurs par précipitation du carbone; on obtient dans ces cas des traces d'aldéhyde formique, d'alcool méthylique et d'hydrocarbures non saturés.

Le molybdène et l'argent présentent également une certaine activité; le cuivre et l'or sont totalement inactifs.

On remarquera donc que seuls sont actifs les métaux qui peuvent se combiner avec l'oxyde de carbone en donnant des combinaisons volatiles, ou même seulement le dissoudre en formant des solutions solides, comme c'est le cas du platine et de l'argent. La capacité d'absorption pour l'hydrogène constitue également un critérium d'appréciation du pouvoir catalyseur, puisque Os, Ir, Pd, Rh ne donnent point de composés carbonyliques. Il est donc probable que c'est tantôt l'une, tantôt l'autre de ces deux propriétés qui est prédominante dans le mécanisme de cette catalyse.

Les métaux étudiés se laissent ranger comme suit, dans l'ordre décroissant de leur activité : Ru, Ir, Rh, Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd, Ag.

II. — Brevets de la B. A. S. F., datant de 1913-1914.

Ces brevets doivent être signalés ici en raison de leur intérêt historique et parce qu'ils constituent le point de départ des études commencées en Allemagne et en France.

Le premier brevet date du 8 mars 1913; en faisant passer un mélange de 2 vol. CO et 1 vol. H₂ sur une masse catalysante constituée par les métaux cérium, chrome, cobalt, manganèse, molybdène, osmium, palladium, titane, zinc, ou leurs oxydes, ou des combinaisons des mêmes oxydes, sous très forte pression et à température élevée, on obtient des mélanges variables de corps de nature différente dont la composition varie suivant la nature du catalyseur et les conditions expérimentales, et comprenant des hydrocarbures saturés et non saturés, des alcools, aldéhydes, cétones et acides; la production de produits liquides est favorisée par un pourcentage relativement élevé d'oxyde de carbone dans le gaz réagissant.

Le brevet ajoute que l'on peut aussi utiliser avec avantage des mélanges de ces différents catalyseurs avec des corps alcalins, par exemple des hydrates; cela signifie évidemment que cette addition ne constitue par une condition *sine qua non* de la réussite de l'expérience et qu'elle contribue simplement à améliorer le rendement global.

Le brevet cite comme exemple que le mélange d'osmium et d'oxyde de cobalt donne à 3-400° et sous 100 atmosphères les gaz CO₂, CH₄, H₂O, une solution aqueuse d'aldéhyde et d'acides et des hydrocarbures bouillant jusque 250°.

En imprégnant d'autre part une masse poreuse de diatomite, d'une solution de nitrate de zinc et de carbonate de potasse, séchant et calcinant, on obtient un catalyseur qui donne également des hydrocarbures et leurs dérivés oxygénés, sans carbone précipité. (La présence d'hydrocarbures semble ici pour le moins douteuse.)

Le gaz restant peut rentrer en circuit après extraction du gaz carbonique formé et rétablissement de sa composition primitive par addition d'hydrogène.

Le second brevet date du 31 mai 1914; il reconnaît qu'il est avantageux de favoriser une bonne conductivité thermique dans les masses catalysantes dont il s'agit ci-dessus, afin d'éviter la précipitation localisée de carbone et la surchauffe qui résulte de la réaction exothermique qui en est la cause; à cet effet, on divise la masse par addition de métaux granulaires, ou en copeaux, ou sous forme de toiles métalliques activées au préalable, de cuivre ou de nickel; de plus, la température devra être réglée rigoureusement. Dans un troisième brevet de début de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène au contact des catalyseurs indiqués ci-dessus, on observe, dans le cas d'emploi des métaux, une passivité qui ne fait place, qu'après un temps assez long, à une activité croissante du catalyseur; cette passivité disparaît si on emploie des métaux contenant du carbone dissous ou combiné; on peut utiliser aussi les carbures du groupe du fer et ceux du molybdène et du tungstène; ces masses ne peuvent être activées que par les alcalis.

Les études de la B.A.S.F. auraient été abandonnées, dit-on, pour la raison que cette société n'était jamais parvenue à obtenir que des mélanges complexes de corps de groupes différents et qu'il

n'était pas possible de canaliser la réaction dans le sens d'un corps unique bien défini, susceptible d'une fabrication régulière; cette supposition ne répond pas à la réalité, puisque la Badische a pu mettre au point, depuis la guerre, la synthèse industrielle de l'alcool méthylique, au sujet de laquelle rien n'a été divulgué jusqu'à ce jour.

Les catalyseurs mixtes utilisés — métaux très divers, leurs oxydes et leurs carbures — conduisent, en effet, à la formation simultanée d'hydrocarbures, d'acides, d'aldéhydes et de cétones; il est probable que cette complication de réactions était attribuable à l'action spécifique de plusieurs catalyseurs de nature différente, qu'il suffisait de déterminer pour chacun d'eux, afin de conduire la réaction dans un sens nettement défini, de manière à obtenir soit de l'alcool méthylique, soit des hydrocarbures, soit des corps aldéhydiques ou cétoniques, en déterminant en même temps la température de réaction optima et la pression la plus favorable.

Ces études ont été faites en France dans les laboratoires du service des Poudres, en Allemagne à l'Institut pour l'étude du charbon à Mülheim, et leurs résultats heureux ont été divulgués récemment.

Les brevets de la Badische, qui les ont inspirées, conservent donc pour nous une importance considérable au point de vue documentaire.

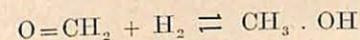
III. — Synthèse de l'alcool méthylique. — Brevet Patart.

Le premier brevet important, faisant chronologiquement suite aux précédents, est celui de M. PATART, Directeur du Service des Poudres, datant du 19 août 1921 : il traite un mélange de 1 vol. CO + 2 vol. H₂ (donc dans le rapport de volume exigé par la réaction $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3 - \text{OH}$) sous une pression de 150 à 200 atmosphères, à une température de 3-600°, au contact d'une masse catalysante pouvant contenir des métaux tels que Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Zn et les oxydes de Zn, Mn, Al, Co, Fe, Va, Sn, Th, W.

La présence de métaux tels que le fer, le nickel et le cobalt n'est désirable qu'en quantité excessivement faible, parce qu'ils sont des producteurs trop actifs du méthane et ses homologues; il est désirable aussi d'utiliser des oxydes appartenant à des groupes dif-

férents, l'oxyde le plus basique devant prédominer; enfin, les catalyseurs doivent être exempts de métaux alcalins ou d'oxydes non réductibles.

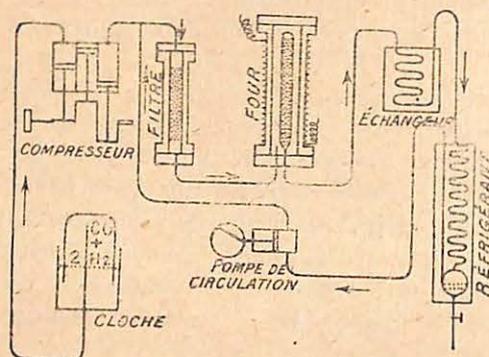
Le choix du catalyseur a été inspiré par la réaction que donnent ces métaux et ces oxydes sur l'alcool méthylique lui-même, qu'ils détruisent en le déhydrogénant en hydrogène libre et aldéhyde, ainsi que l'ont montré Jahn, Sabatier et Ipatieff; or, un principe bien connu de thermodynamique dit que si un catalyseur favorise une réaction conduisant à un état d'équilibre, il doit aussi bien agir sur le système inverse; par conséquent, la combinaison de l'aldéhyde formique avec l'hydrogène, avec formation d'alcool méthylique



doit être catalysée par les mêmes corps que ceux qui provoquent la déhydrogénation de l'alcool; nous savons que l'aldéhyde est le corps intermédiaire de la formation de l'alcool méthylique : $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}$ et qu'elle se forme sous l'influence des catalyseurs métalliques, suivant une réaction d'équilibre, dont les deux systèmes inverses sont influencés inégalement par les mêmes catalyseurs, avec légère prépondérance dans le sens de la formation de l'aldéhyde.

Parmi les catalyseurs cités par M. PATART, il en est dont l'action est particulièrement active; tel est le cas du zinc et du cuivre associés à l'oxyde de zinc, qui arrêtent leur action déhydrogénante sur l'alcool à la formation de l'aldéhyde et donc l'action productrice de méthane est nulle. Le produit obtenu avec ces mélanges est de l'alcool méthylique à 80 %, ne contenant qu'une trace négligeable de cétones supérieures; le fait que tout métal du groupe du fer se trouve éliminé (le brevet ne cite évidemment d'autres métaux tels que Pt et Pd que pour les besoins de la cause, ou parce que leur action était encore mal connue) est une circonstance favorable puisqu'on empêche ainsi toute réaction parasitaire, telle que la précipitation du carbone de l'oxyde de carbone, formation de méthane ou carburation du métal, réaction d'équilibre du gaz à l'eau.

Le tube catalyseur doit être revêtu intérieurement d'une couche de cuivre et la spirale chauffante (Fe, ou Ni-Cr) doit se trouver hors du champ de la réaction.



Le croquis ci-contre montre le schéma de l'usine d'essai réduite installée avec l'appui financier de l'Etat à l'usine de l'oxyhydrique française à Asnières; un compresseur à trois stades puise le gaz à l'eau dans une cloche et le refoule à un filtre (charbon activé?) et de là au

four catalyseur chauffé extérieurement; les gaz chauds sont refroidis dans un échangeur, puis dans un réfrigérant muni d'un séparateur refroidi où l'alcool se condense sous l'effet de la pression. Une pompe de circulation renvoie le gaz résiduel dans le circuit.

Le gaz peut être obtenu par réaction du gaz à l'eau à une température convenable : $3C + 4H_2O = CO_2 + 2CO + 4H_2$ et extraction du gaz carbonique (15 % environ).

Trois mètres cubes de $CO + 2H_2$ donnent 476 grs. d'alcool; le prix de revient par hectolitre serait de 25 à 35 francs-or, amortissement et intérêts compris; une usine est en voie de montage en France aux mines de Lens, pour une production de 20 tonnes par jour, correspondant au traitement de 125.000 m³ de gaz à l'eau, ou 83-85 tonnes de coke.

La synthèse de l'alcool méthylique a été réalisée également par la Badische dans les installations d'Oppau et Merseburg, voisines de ses grandes usines d'ammoniaque synthétique, comme conclusion des études consécutives à ses premiers brevets, qui ont été poursuivies au cours de la guerre et dont le résultat n'avait pas été divulgué jusqu'à ce jour. C'est à la suite de la redécouverte de leur méthode par M. Patart, par un travail personnel et indépendant, que ce secret a été levé et qu'on sait que le même catalyseur — oxyde de zinc et cuivre — est utilisé par ces usines.

(*Chimie et Ind.*, février 1925; *Int. Ind. Eng. Chem.*, 1925, 432.)

Recherches de M. Audibert. — La Société Nationale de Recherches (ancien office des Combustibles Liquides) a collaboré, sous la

direction de son directeur, M. AUDIBERT, à l'étude de la réaction intéressante de synthèse de l'alcool méthylique.

M. AUDIBERT attribue la catalyse réductrice de l'oxyde de carbone à une action spécifique, non des métaux divisés, mais de certains oxydes inférieurs des métaux plurivalents, qui fournissent souvent autant d'oxydes différents qu'ils possèdent de valences; les oxydes inférieurs ne sont pas stables à l'air parce qu'ils tendent à se réoxyder, mais ils sont très stables dans tout mélange gazeux privé d'oxygène, le gaz à l'eau, par exemple.

Ces sous-oxydes possèdent la propriété de catalyser la réduction de l'oxyde de carbone à l'état d'alcool méthylique, avec formation intermédiaire d'aldéhyde formique.

On les obtient par réduction des oxydes supérieurs à température élevée au moyen de l'hydrogène, mais cette réduction est souvent très laborieuse et exige une température incompatible avec la stabilité de l'alcool produit; c'est le cas de l'oxyde chromeux, de l'oxyde vanadique VaO , de l'oxyde de molybdène MoO , de l'oxyde uraneux, qui tous constituent de bons catalyseurs; mais cette difficulté tombe si on mélange certains métaux divisés aux oxydes à réduire : Cu , Ag , Ni , qui catalysent la transformation de l'oxyde supérieur en oxyde inférieur.

On peut observer, en effet, que l'oxyde noir (tétrahydrate) que l'on obtient en précipitant un sel de cuivre par la soude caustique à l'ébullition, semble très stable pendant un temps prolongé, lorsqu'on le chauffe à 200° dans un courant d'hydrogène; mais dès qu'en un point la réduction a commencé, elle envahit très rapidement la masse tout entière qui devient rouge violacée, même sans apport de chaleur extérieure; on peut conclure de cette observation que la première formation de métal libre a contribué par une action catalysante spécifique à la réduction de son oxyde.

Le cuivre réduit à basse température peut donc être utilisé comme catalyseur dans la réduction d'autres oxydes, tels l'oxyde chromique à l'état d'oxyde chromeux, l'anhydride vanadique V_2O_5 à l'état d'oxyde vanadique, et nous saisissons mieux ainsi la nécessité de la présence d'un métal libre dans les masses d'oxydes des catalyseurs préconisés par M. PATART.

Le cuivre n'exerce aucune action dans la formation de l'alcool méthylique, mais il soutient l'action spécifique de l'oxyde qui lui est mélangé en favorisant le maintien du sous-oxyde formé, dont le rôle serait seul intéressant dans la réaction.

C'est ainsi que se comporterait le mélange $Cu + ZnO$ préconisé comme un des meilleurs catalyseurs pour l'alcool méthylique; on ne peut affirmer avec certitude s'il s'agit dans ce cas d'un oxyde très instable du zinc monovalent, plutôt que d'un mélange considéré comme une solution solide de traces de zinc réduit très divisé dans l'oxyde lui-même.

M. AUDIBERT est d'accord avec M. PATART pour éliminer du milieu catalyseur des métaux tels que Fe , Ni , Co , qui produisent des actions parasitaires nuisibles; cependant, il reconnaît que le nickel, utilisé en faible quantité en présence d'un oxyde, peut catalyser la transformation de l'oxyde supérieur à l'état d'oxyde inférieur, mais il est nécessaire d'extraire ensuite le métal du champ de la réaction, ce qui n'est possible qu'en le volatilisant à $55-60^\circ$, sous forme de nickel-carbonyle, dans un courant d'oxyde de carbone pur.

Cette réaction accessoire compliquerait évidemment le processus et il semble logique de s'en tenir à l'emploi du cuivre dans la pratique, puisque ce métal n'apporte aucune action secondaire dans la réaction.

En opérant dans une autoclave à revêtement intérieur de cuivre, avec 7-8 grs. de catalyseur et un mélange de $CO + 2H_2$, à $275-300^\circ$, sous 200 atm. de pression, M. AUDIBERT a obtenu 40 gr. d'alcool méthylique par m^3 en un seul passage, soit un taux de conversion de 8-9 %; la durée de contact était de 60-80 secondes.

L'alcool était anhydre et pur, bouillant de 66 à 68° .

Le gaz restant avait sensiblement la même composition que le gaz initial et ne contenait que des traces de méthane et de gaz carbonique; il permettait donc un second et un troisième passages et un épuisement très avancé du gaz initial.

En opérant au delà de 300° , le produit liquide n'avait plus la même composition: $1/4$ bouillait de 58 à 95° et $3/4$ de 95 à 100° ; il s'était produit beaucoup d'eau par la réaction du gaz à l'eau et le gaz restant contenait une quantité de méthane appréciable. (*Chimie et Ind.*, février 1925.)

IV. — Le Synthol de Fr. Fischer.

FR. FISCHER et TROPSCH (*Brennst Ch.*, 1923, 276 — 1924, 201 — 1924, 217) ont étudié spécialement l'influence des bases alcalines et alcalino-terreuses dans les mélanges catalyseurs. On sait, en

effet, que l'oxyde de carbone est absorbé quantitativement sous pression par les bases alcalines en les transformant en formiates; d'autre part, il résulte des travaux de K.-A. Hoffmann que le formiate de calcium donne un distillat aqueux contenant des quantités appréciables d'alcool méthylique, d'acétone, d'aldéhyde et de carbone libre. Si on le traite à 380° par un courant de gaz carbonique, en cornue d'aluminium, la distillation sèche du formiate calcique donne 53 % de son poids en distillats liquides, eau et alcool, contenant une petite quantité d'un corps huileux oxygéné; le formiate de Ba donne 70 % de distillat, et comme on sait que la formation du formiate est encore possible à 400° , il est logique d'admettre qu'elle puisse, dans une certaine mesure, être considérée comme intermédiaire de celle de l'alcool méthylique et de ses produits de condensation, dans la réaction du gaz à l'eau sur les carbonates alcalins et alcalino-terreux.

Mais avec ces carbonates seuls, à chaud et sous pression, on n'obtient que des traces d'alcool, d'éthers et d'acides dans le liquide de condensation; les auteurs ont observé que la présence d'un métal est indispensable pour obtenir un résultat favorable; ce métal ne peut être ni le cuivre, ni l'argent, ni l'antimoine, ni le zinc, qui sont sans action, en présence des alcalis, mais doit être doué de la propriété hydrogénante et appartenir au groupe du fer: Fe , Co , Ni .

En imprégnant de la limaille de fer d'une solution de potasse caustique et séchant le mélange homogène, ils obtiennent un catalyseur mixte capable de transformer le gaz à l'eau à 420° , sous 75-150 atm. de pression, en un mélange complexe, en partie insoluble, d'alcools, d'acides, d'aldéhydes et de cétones, ne contenant qu'une quantité négligeable d'hydrocarbures — soit à peine 1 p. c.

Au cours de cette réaction, le métal granulaire se désagrège en une poudre fine; le métal de base le plus actif est le fer; le cobalt donne également de bons résultats, mais l'action du nickel est accompagnée d'une formation trop abondante de méthane.

La base alcaline la plus active est l'hydrate de rubidium, après elle se placent les hydrates de caesium et de potassium; les moins actives sont les bases alcalino-terreuses qui ne produisent plus trace de corps huileux insoluble.

Lorsqu'on utilise un gaz plus riche en oxyde de carbone qu'en hydrogène (2 : 1), la proportion des corps huileux insolubles aug-

mente par rapport aux produits solubles (7 : 1); lorsqu'on opère avec du gaz à l'eau normal, ce rapport devient 1/2 : 1; si on opère avec un pourcentage double d'hydrogène dans le gaz, les produits huileux et solubles se forment en proportion égale.

Ces différences s'atténuent si on ramène le rendement à l'unité de volume initiale de l'oxyde de carbone.

La réaction est lente et ne produit qu'une chute de pression de 1,5 atmosphère par heure; le gaz résiduel est riche en CO₂ (22-28 %) et en hydrocarbures (15-16 %), et cette circonstance est un obstacle sérieux à son retour dans le circuit du catalyseur et à son épuisement complet.

Cette formation parasitaire d'hydrocarbures est encore bien plus importante en partant d'un mélange d'hydrogène et de gaz carbonique; le mélange 25 % CO₂ + 74 % H₂ semble rester longtemps inactif au contact du catalyseur, la formation de méthane coïncide alors brusquement avec celle des produits huileux et le taux final du méthane s'élève à 35 % et celui des hydrocarbures plus condensés gazeux à 15 %.

Les produits de la transformation, solubles ou insolubles, sont :

les *acides* : formique, acétique, propionique, isobutyrique

jusqu'en C₈;

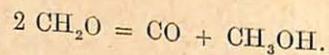
les *alcools* : méthylique, éthylique, propylique C₉;

les *aldéhydes* : propionique et butyrique;

les *cétones* : acétone, éthyle-méthylcétone, diéthyle- et propyle-cétones.

Le rendement total en produits huileux insolubles s'est élevé à 100 grs. par m³, représentant 27-29 % du pouvoir calorifique du gaz.

La formation primaire de l'aldéhyde formique (CO + H₂) par l'action catalytique du fer et sa condensation par l'action de la base alcaline, expliquent celle de l'alcool méthylique :



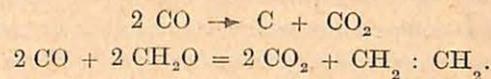
La multiplicité des corps obtenus ne peut s'expliquer que par une foule de réactions secondaires attribuables à la présence de la base alcaline; Sabatier a montré (La catalyse en chimie org., Paris, 1912) que la chaux aldolise les aldéhydes et que la potasse

les isomériser; que les oxydes exercent une action déshydratante sur les alcools.

On sait, d'autre part, que l'oxyde de carbone peut réagir sur les combinaisons alcalines des alcools pour les transformer en acides, que les acides sont transformés catalytiquement par les bases en cétones et que les alcools simples se transforment à chaud, sous l'influence des bases, par condensation en alcools monovalents à chaîne plus longue.

On sait aussi, d'après les travaux de Orlow, que de l'éthylène peut prendre naissance en faisant passer du gaz à l'eau à 100-200° sur du nickel réduit; certains auteurs ne sont pas parvenus à reproduire cette réaction, mais nous avons pu observer qu'il s'en forme des quantités appréciables — jusque 7 % et même une fois 14 % du gaz — si on décompose thermiquement l'aldéhyde formique pure, ou mélangée avec un excès d'hydrogène ou d'oxyde de carbone dans une autoclave en acier, en présence d'oxyde d'aluminium, à 350-360°, sous 110-120 atmosphères de pression. L'aldéhyde était utilisée sous forme de trioxyméthylène qui se dépolymérise à l'état de gaz jusque 200°, puis se décompose lentement, par dissociation catalysée par le métal de la paroi; il se forme toujours du méthane et de l'éthane, ainsi que les produits de dissociation CO + H₂ de l'aldéhyde.

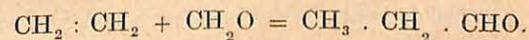
Nous pouvons expliquer la formation secondaire de l'éthylène par une réaction analogue à celle qui provoque la précipitation du carbone, comme si l'oxyde de carbone présent réduisait l'aldéhyde:



Nous sommes parvenus à préparer ainsi 60-70 grs. de dibromure d'éthylène à partir de 100 grs. de trioxyméthylène, en faisant passer les gaz de réaction dans une solution de brôme.

Il se formait toujours ainsi une légère couche huileuse contenant des cétones insolubles et des hydrocarbures, mais ceux-ci peuvent se produire par polymérisation de l'éthylène sous pression élevée, ainsi que l'a démontré Ypatieff.

L'éthylène pourrait réagir aussi sur l'aldéhyde en donnant des aldéhydes supérieures



Il reste toujours de l'aldéhyde non transformée après de longues heures de chauffage dans ces conditions, ce qui montre bien que sa formation est possible suivant un état d'équilibre favorisé par les mêmes catalyseurs que ceux qui favorisent sa dissociation.

Le procédé au synthol n'a pu être appliqué industriellement parce que le mélange complexe, qui constitue le produit de la réaction, n'est utilisable que comme carburant et qu'il comporte des opérations trop coûteuses par elles-mêmes, eu égard à la valeur relativement faible de ce produit et à son faible rendement.

V. — Synthèse des hydrocarbures liquides.

Procédé Fr. Fischer et Tropsch. — Nous avons vu que les métaux hydrogénants purs à une température supérieure à 400°, transforment le gaz à l'eau en méthane;

que les métaux non hydrogénants, associés aux sous-oxydes, le transforment en aldéhyde et alcool méthylique;

que les métaux hydrogénants associés aux bases alcalines le transforment en composés oxygénés liquides.

Il restait à réaliser la synthèse directe des hydrocarbures purs; FISCHER et TROPSCH y sont parvenus en utilisant comme catalyseurs un mélange d'un métal du groupe du fer (fer, nickel et cobalt) avec l'un des oxydes de chrome, zinc, beryllium, urane, silice, alumine, magnésie, ou du charbon de bois activé.

Ils ont observé que le gaz à l'eau fournit à ce contact un mélange variable d'hydrocarbures gazeux, liquides et même solides.

Les auteurs attribuent aux seuls métaux le rôle de catalyseur de réduction; le mécanisme de la réduction serait dû à la formation intermédiaire des carbures métalliques par l'action carburante de l'oxyde de carbone, ainsi que l'avait déjà fait supposer le travail précité de Mayer et Henseling, et que la Badische utilise d'ailleurs directement depuis lors dans un de ses brevets.

Cette supposition semble rationnelle si l'on prend en considération les produits de l'attaque des aciers par un acide.

SCHENCK et ses collaborateurs ont découvert dans les produits gazeux qu'a donnés un acier à 1,7 % de carbone à l'état de Martensite, Austénite et Cémentation, 24,4 % de ce carbone sous forme de propylène, 10,25 % à l'état de butylène, 3,6 % à l'état d'amyène, 7,7 % à l'état de heptylène et octylène et 36,8 % sous forme

de carbone libre. Les carbures de cérium, thorium et uranium donnent lieu également à une production abondante d'hydrocarbures, dont une bonne part restent fixés sur le carbure, à l'état fluide ou semi-fluide, à cause de la présence d'hydrocarbures solides; le carbure d'uranium est même très facilement attaqué par l'eau, ce qui n'est pas le cas de la plupart des autres carbures de métaux lourds.

Il faut encore citer le carbure de magnésium C_3Mg_2 , lequel donne par l'action de l'eau l'allylène $CH_2=C=CH_2$.

La carburation du fer, du nickel et du cobalt est relativement aisée dans une atmosphère d'oxyde de carbone, par l'action du carbone naissant que donne la réaction de précipitation de ce gaz; mais les carbures obtenus sont différents suivant que l'on opère à 425° ou 270-300°; les carbures obtenus à température plus basse sont plus riches en carbone et doivent avoir une constitution différente, puisque l'hydrogène produit à leur contact de la benzine et relativement peu de méthane, tandis que ceux obtenus à température de 425° ne donnent que du méthane.

La réaction pourrait donc être conduite en deux étapes successives — carburation par CO et réduction des carbures par H_2 ; mais on n'obtient ainsi que très peu de benzine et il ne s'agit plus dans ce cas d'une catalyse; si les deux étapes se superposent au contraire dans le même temps, le métal doit être considéré comme un catalyseur agissant par la formation intermédiaire de carbures.

Il n'y a donc pas lieu de considérer ici la formation intermédiaire d'aldéhyde et d'alcool méthylique, comme c'est le cas dans l'action sous pression et à une température plus élevée, du gaz à l'eau sur le fer alcalin, ou sur l'oxyde de zinc mélangé à certains métaux.

Cette circonstance explique l'absence de composés oxygénés dans le produit de la réaction.

Les oxydes mélangés au métal réduit servent à diviser celui-ci; ils l'empêchent de s'agglomérer en particules plus grosses, moins sensibles comme catalyseur et augmentent sa dispersion. Cette manière d'envisager le rôle des oxydes n'est pas la seule possible, car on constate qu'ils hâtent la carburation du métal et favorisent la réaction d'équilibre du gaz à l'eau $CO + H_2O = CO_2 + H_2$; il faut peut-être tenir compte ici aussi de l'influence des oxydes capables de fournir des sous-oxydes dans un milieu réducteur, car

les auteurs affirment que ce sont précisément les oxydes de chrome et de zinc, réductibles à l'état de sous-oxydes, qui donnent les meilleurs rendements, étant associés soit au fer, soit au cobalt.

On peut aussi combiner l'action de ces métaux réducteurs avec celle d'autres métaux tels que le cuivre, le palladium.

Le fer seul donne une contraction de 7 % du gaz à l'eau qui réagit, mais sans production de benzine; le fer associé au cuivre réduit donne déjà 40 %, et 50 % s'il est associé à l'oxyde de chrome, et, dans ces deux derniers cas, il y a déjà forte production de benzine.

La contraction, très forte au début, à cause de la précipitation du carbone, diminue graduellement et finalement l'entrée et la sortie du carbone s'équilibrent.

Si on associe Fe et Ni , on observe surtout la production du méthane; Fe et Co ne produisent que peu de méthane.

La combinaison du Ni avec Cu est inactive, parce que ces métaux ont une tendance à la formation de cristaux mixtes; avec le cobalt, l'alliage du cuivre ne se produit pas.

Dans le cas de l'addition du cuivre, il y a lieu de tenir compte également de la faible capacité réductrice de ce métal, qui peut s'ajouter à celle du réducteur principal.

Mais on peut renforcer le catalyseur binaire par l'addition d'une faible quantité d'un corps alcalin et le choix de ce dernier influe fortement sur la nature des produits de réaction; ainsi le $Fe + Cu$ donne seulement des hydrocarbures gazeux à 2, 3 et 4 atomes de carbone, l'addition de 1-2 % de carbonate de potasse provoque la formation d'hydrocarbures solides et d'huiles, celle du carbonate de soude tend à former surtout des hydrocarbures du genre du kérosène, enfin l'hydrate de baryum favorise spécialement la formation de benzine. Le choix du catalyseur ternaire permettrait donc de prévoir le produit de la réaction. La réaction est effectuée à pression ordinaire, ce qui la différencie des méthodes de traitement du gaz à l'eau qui ont été décrites précédemment; cette circonstance est très favorable à ce procédé, puisqu'elle entraînerait une grande économie dans le travail lui-même et dans le coût d'une installation éventuelle.

La température à laquelle on opère varie très légèrement selon le métal de base du catalyseur, mais en tout cas, elle devra rester voisine ou inférieure à 300°; la réaction commence déjà à 160°

avec le nickel; à 270° elle est rapide avec le cobalt et à 300° avec le fer. Rien n'empêcherait que l'on opère également sous pression élevée, comme dans les méthodes déjà décrites, mais les produits huileux se condenseraient dans le catalyseur et arrêteraient bientôt son action; pour les dégager, il faudrait élever la température et, dans ce cas, il se produirait des réactions accessoires de l'hydrogène sur les hydrocarbures déjà formés; ceux-ci se réduiraient complètement à l'état de méthane, ainsi du pentane se transforme déjà à 350° en méthane avec un rendement de 80 %.

Cette réaction explique la formation presque exclusive de méthane au contact des métaux purs, quelle que soit la pression, comme nous l'avons vu dans le chapitre I de cette étude, lorsqu'on opère à plus de 400°; la règle de Lechatelier n'est donc ici en défaut qu'en apparence.

La vitesse de passage doit être assez rapide pour qu'il ne se produise que le minimum de méthane; plus elle est grande, moins il se forme de ce gaz, mais le rendement en hydrocarbures s'en ressent; il faut donc choisir une certaine vitesse qui constitue un compromis entre les avantages et les désavantages, tout en gardant un bon rendement total du gaz; comme il se forme du gaz carbonique, celui-ci doit être extrait du gaz résiduaire par lavage, après chaque passage et, après 3 passages, le gaz est considéré comme épuisé.

Au sortir du catalyseur, les produits lourds et moyens sont condensés par simple refroidissement du gaz; les produits plus légers sont extraits par lavage au moyen d'huile, ou de charbon activé. Le gaz restant est épuré de tout le gaz carbonique qu'il contient et renvoyé ensuite vers un nouveau four catalyseur.

Les gaz épuisés après trois passages sont condensés par compression et détente adiabatique; on liquéfie ainsi le gazol qui comprend les hydrocarbures à 2, 3, 4 atomes de carbone, saturés et non saturés; la fraction incondensable, riche en méthane, éthylène et éthane, possédant un pouvoir calorifique de 8.500 C, est utilisée comme gaz d'éclairage.

Les produits obtenus sont donc :

- 1° le gasol;
- 2° la benzine légère, de 0,680, pouv. calor. supérieur 11.360 C/Kg., bouillant de 30 à 180°, pure de soufre, n'exigeant donc aucun raffinage et constituée par des paraffines presque pures;

3° Le Kérosène, Dé 730, bouillant de 180 à 330°, constitué par un mélange de paraffines et naphthènes;

4° l'huile lourde et une paraffine solide, fus. à 61°.

Le rendement total s'élèverait à 190-200 grs. par M³.

Le gaz à l'eau contient toujours des composés sulfurés : hydrogène sulfuré, sulfure de carbone, oxysulfure de carbone, qui peuvent agir comme catalyseurs négatifs sur les métaux réducteurs; il doit donc être soigneusement épuré au préalable.

Si le lavage de l'hydrogène sulfuré s'effectue très aisément par les procédés classiques de l'industrie gazière, il n'en est pas de même pour les deux autres; l'interposition d'une colonne de charbon activé permet déjà d'enlever 70 % de la quantité de sulfure de carbone; le restant doit être transformé en hydrogène sulfuré par passage du gaz sur du fer chauffé, suivant la réaction : $CS_2 + 2H_2 = C + 2H_2S$; comme cette réaction est réversible à température élevée, elle doit être renouvelée une ou deux fois avec lavage intermédiaire de l'hydrogène sulfuré formé.

Si l'on s'en rapporte au rendement global indiqué par les auteurs, sachant qu'une tonne de coke produit 1.500 m³ de gaz à l'eau, ce procédé nous fournirait environ 30 % du poids du combustible sous forme d'hydrocarbures, en partant d'une matière première de faible valeur, puisque les gazogènes peuvent être alimentés au moyen des qualités de coke inutilisables dans le haut fourneau.

Le gaz de gazogène produit pendant les périodes de réchauffage du gazogène (soit 2.000 m³ environ) suffirait pour produire la force motrice et la vapeur nécessaires.

Il semble donc que ce procédé pourrait être économique, puisque les réactions se font à basse pression et à basse température.

Si les affirmations des auteurs se trouvent confirmées, leur procédé serait, pour ces raisons, supérieur au procédé BERGIUS qui ne livre que 12 % d'essence utilisable, outre des huiles à haut pourcentage de phénols, très oxydables, bonnes tout au plus comme huiles de chauffage.

La seule publication relative à ce procédé a paru le 1^{er} avril 1926 dans la revue *Brennstoff Chemie*; les demandes de brevets semblent avoir été introduites en Allemagne au cours de l'année 1925.

Quelques considérations

SUR

LE TIR SIMULTANÉ

PAR

G. PAQUES

Ingénieur au Corps des Mines, à Charleroi.

La question du tir simultané a été soulevée récemment en Belgique en ce qui concerne l'abatage du charbon, non seulement dans les mines de troisième catégorie (tirs d'ébranlement), mais encore dans les mines de deuxième catégorie et dans les mines poussiéreuses.

D'autre part, le tir en volée étant permis, dans certains cas, par le règlement belge, il n'est pas sans intérêt d'attirer l'attention sur quelques points particuliers relatifs à ce mode de travail.

D'une façon générale, le tir par salves a la préférence du personnel ouvrier, en raison de ses avantages immédiats :

1° Il diminue grandement les pertes de temps par l'organisation plus méthodique des divers stades du travail;

2° Il évite ou réduit les allées et venues, voire le séjour dans l'atmosphère vicié par les fumées des tirs successifs;

3° Il diminue les risques d'accidents par éboulements localisés et par inflammations de grisou provenant de sources mises à découvert par la suite des tirs.

En regard de ces quelques avantages généraux, le tir par volée présente des inconvénients sérieux.

Au point de vue économique, il est incompatible avec la bonne utilisation de l'énergie de l'explosif, parce qu'il ne permet pas de proportionner la charge de chaque fourneau à la résistance du quartier de roches (ou de charbon) qui lui correspond, à l'inverse du tir successif qui met à découvert, au fur et à mesure, les lignes de moindre résistance. Avec le tir simultané, le boutefeu sera souvent tenté d'exagérer et les charges et le nombre de fourneaux, de façon à se mettre à l'abri des inconvénients résultant d'un raté partiel et de l'insuffisance d'une charge.