

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 815.200

798

## Procédé de fabrication d'hydrocarbures.

Société dite : GEWERKSCHAFT AUGUSTE résidant en Allemagne.

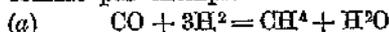
Demandé le 19 décembre 1936, à 9<sup>h</sup> 35<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 5 avril 1937. — Publié le 7 juillet 1937.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 23 décembre 1935 et 23 novembre 1936. — Déclaration du déposant.)

La présente invention concerne un procédé suivant lequel on réussit à effectuer, à une échelle industrielle, des réactions par elles-mêmes fortement endothermiques, qui se mettent en équation de telle façon qu'en partant du méthane et des oxydes de carbone, on aboutisse à la synthèse d'hydrocarbures.

Conformément à l'invention, ceci est rendu possible par le fait qu'en effectuant en même temps une réaction exothermique, qui sera désignée par « réaction directrice », comme par exemple :



on fait passer la somme algébrique des énergies libres des deux réactions, c'est-à-dire l'énergie libre de la réaction résultante, dans des régions appropriées au point de vue thermodynamique. Par cette mesure de dosage des énergies libres, on réussit à obtenir les produits finaux de réactions, qu'on ne pouvait jusqu'ici réaliser industriellement que difficilement ou même pas du tout, en raison de leurs conditions thermiques, c'est-à-dire en raison de leur allure fortement endothermique.

Les énergies libres définissent le cours de la réaction. Leur somme algébrique doit, conformément à l'invention, ne pas dépasser + 5.500 cal.-gr. par molécule d'hydro-

carbure produit (calculée d'après la méthode indiquée par Lewis et Randall, par exemple dans « Thermodynamik und die freie Energie » (Ed. Julius Springer, Vienne 1927), et cette somme algébrique peut également être négative.

Le dosage de l'énergie libre, obtenu par cette méthode, a la conséquence favorable qu'on peut effectuer les réactions sous une pression élevée. La pression élevée est nécessaire, car à la pression ordinaire la molécule de méthane est très stable et n'entre pas en réaction. Mais, pour une pression suffisamment élevée, elle est rendue active (polarisée) et constitue alors une combinaison très réactionnelle. D'après la loi d'action des masses, la pression élevée accroît également le rendement, de sorte que, conformément à l'invention, on peut également réaliser convenablement des réactions, qui possèdent une constante physico-chimique K relativement petite, c'est-à-dire une énergie libre négative seulement petite ou même une énergie libre positive (non supérieure à 5.500 cal.-gr.). En outre, la pression élevée présente l'avantage que la réaction est fortement accélérée.

Il a été constaté que l'on peut, d'après ces règles, à partir de mélanges de méthane avec de l'oxyde de carbone, de l'anhydride 60

Prix du fascicule : 6 francs.

carbonique, de l'hydrogène et de l'eau (il doit exister au moins une des quatre substances mentionnées en dernier lieu), produire des hydrocarbures et leurs dérivés, qui sont à volonté de façon prépondérante de nature aliphatique ou hydroaromatique ou aromatique.

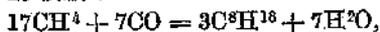
L'invention va d'abord être expliquée de façon détaillée en référence à l'exemple de la synthèse sous pression de l'octane (aliphatique). On la réalise en remplaçant, dans l'équation de la réaction de base endothermique (qui est par suite difficilement ou n'est même pas du tout utilisable) :



en utilisant la réaction directrice (a), le méthane partiellement par un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans le rapport moléculaire de  $3\text{H}_2$  pour 1 CO.

On introduit peu à peu  $\text{H}_2$  et CO dans l'équation de la réaction de base endothermique jusqu'à ce qu'on obtienne une équation de réaction dont l'énergie libre est inférieure à + 5.500 cal.-gr. par molécule d'octane. Par l'introduction de  $\text{H}_2$  et CO dans le rapport moléculaire mentionné plus haut, on passe ainsi de la région défavorable au point de vue thermodynamique dans une région favorable au point de vue thermodynamique sous une pression élevée.

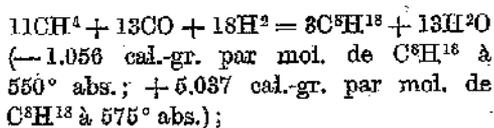
Si l'on remplaçait la totalité du méthane à introduire, d'après l'équation de la réaction de base :



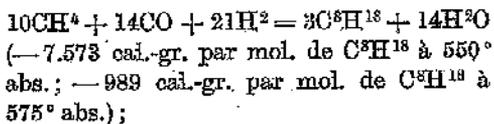
par un mélange de 3 parties de  $\text{H}_2$  et 1 partie de CO, on arriverait à l'équation :  $17\text{H}_2 + 8\text{CO} = \text{C}_8\text{H}_{18} + 8\text{H}_2\text{O}$  (équation de réaction finale), qui, à des températures industriellement utilisables, est si fortement exothermique qu'on ne pourrait plus la contrôler. Même si l'on effectuait cette réaction avec un bon refroidissement, il se produirait facilement des surchauffages locaux, qui conduiraient à une dissociation de l'hydrocarbure qu'on désire produire et à la formation de méthane comme sous-produit indésirable. Les difficultés industrielles d'une évacuation suffisamment rapide des grandes quantités de chaleur qui se forment se font sentir de façon nuisible en particulier lorsqu'on travaille sous une pression élevée, car les quantités de chaleur

sont alors dégagées dans un espace plus petit et provoquent par suite des accroissements de température plus rapides et plus élevés. On évite par suite, conformément à l'invention, des réactions qui sont très fortement exothermiques dans les conditions opératoires choisies. Dans la préparation d'octane, on peut, par exemple, avantageusement choisir des équations de réaction, dans lesquelles les énergies libres sont inférieures à + 5.500 et sont comprises entre + 5.500 et - 10.000 cal.-gr. par molécule d'octane produite.

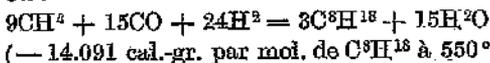
Entre l'équation de la réaction de base et l'équation de la réaction finale mentionnées plus haut, on peut obtenir un nombre désiré quelconque d'équations de réaction différentes, en remplaçant des fractions désirées quelconques de la quantité de méthane, nécessaire d'après l'équation de la réaction de base, par la quantité correspondante d'un mélange de  $3\text{H}_2 + \text{CO}$ . Les énergies libres de ces équations intermédiaires sont comprises entre l'énergie libre de la réaction de base et celle de la réaction finale; on les détermine de manière connue et on met alors en présence les matières premières dans les proportions moléculaires qui correspondent à une réaction intermédiaire, dont l'énergie libre, à la température de travail, ne dépasse pas la valeur de + 5.500 cal.-gr. par molécule d'octane, et qui peut, par suite également être négative. On travaille avantagement avec des mélanges qui, aux pressions et températures employées, ne dégagent pas de quantité de chaleur ou ne dégagent pas de trop grandes quantités de chaleur, c'est-à-dire avec des mélanges qui correspondent aux équations suivantes :



ou :



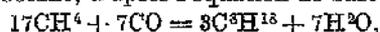
ou :



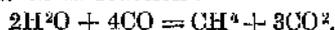
abs.; — 7.015 cal.-gr. par mol. de  $C^8H^{18}$  à 575° abs.).

Les chiffres ajoutés donnent approximativement la valeur des énergies libres à 550° et 575° abs. (degrés Kelvin), respectivement, et on réalise de préférence à 550° abs. les deux premières équations, et à 575° abs. les deux dernières.

On peut également contrôler la synthèse de l'octane, d'après l'équation de base :



à l'aide de la réaction :

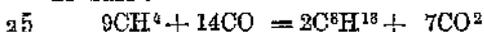


La réaction finale fortement exothermique devient dans ce cas :



On détermine à nouveau les énergies libres des équations intermédiaires et on choisit pour la réalisation une équation intermédiaire appropriée, d'après les règles mentionnées plus haut.

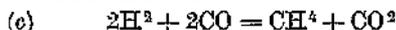
Pour la préparation d'octane, on peut également partir des équations des réactions de base :



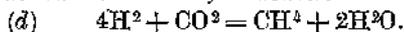
ou :



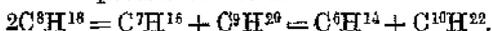
Comme réaction directrice, on peut, en outre des réactions directrices (a) et (b) déjà mentionnées, également utiliser la réaction directrice :



Comme autre réaction directrice on peut en outre utiliser, pour toutes les équations des réactions de base, la réaction :



Les explications ci-dessus ont été données pour l'octane, parce que ce composé constitue le représentant le plus important du groupe des essences de pétrole et est situé au milieu de la série aliphatique des hydrocarbures des essences de pétrole. Mais, dans la réalisation pratique des réactions, il ne se forme pas de l'octane chimiquement pur, déjà parce que, par exemple, l'énergie libre des composés suivants est la même :



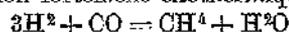
Ces différentes substances se forment par suite à côté l'une de l'autre.

D'une manière fondamentalement la même que celle qui a été décrite ci-dessus pour la préparation de composés aliphatiques,

on peut, par le procédé suivant l'invention, également préparer des composés qui sont de façon prépondérante aromatiques ou de façon prépondérante hydroaromatique (alicycliques). On emploie, dans la préparation de ces composés, une proportion relativement plus élevée d'oxyde de carbone que dans la préparation des composés aliphatiques correspondants, qui sont plus riches en hydrogène.

On peut, par exemple, faire passer des réactions fortement endothermiques, dans lesquelles il se forme à partir de méthane et d'oxydes de carbone soit du benzène, soit de l'hexahydrobenzène, dans des régions favorables au point de vue thermodynamique sous une pression élevée, c'est-à-dire dans des régions dans lesquelles les réactions se produisant alors réellement possèdent des énergies libres, qui sont inférieures à — 5.500 cal.-gr.

On l'obtient, par exemple, à nouveau, en intercalant ou en effectuant simultanément la réaction fortement exothermique :



de la manière décrite plus haut.

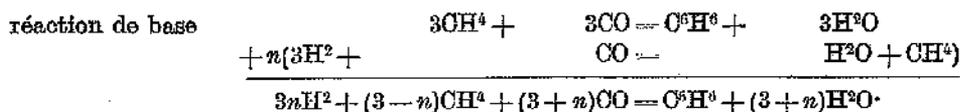
C'est ainsi qu'on peut se proposer la production de benzène à partir de méthane et d'oxyde de carbone, par exemple par l'équation de réaction de base suivante :



Cette réaction est très fortement endothermique. Son énergie libre s'élève, par exemple, à 327° C., à + 14.019 cal.-gr.; elle ne se laisse par suite réaliser industriellement que difficilement ou pas du tout. Conformément à l'invention, on remplace, dans cette équation de réaction de base, partiellement le  $CH^4$  par  $H^2$  et  $CO$  dans le rapport moléculaire de 3 : 1, en introduisant dans l'équation de réaction de base la quantité de ce mélange ( $3H^2 + CO$ ) qui, conformément à l'équation (a), correspond à la quantité de méthane qu'on veut remplacer dans l'équation de la réaction de base. On remplace ainsi, par un mélange de 3 parties de  $H^2$  et 1 partie de  $CO$ , une quantité de  $CH^4$  telle que l'énergie libre de la réaction résultante ne dépasse pas, à la température de travail, + 5.500 cal.-gr. par molécule de l'hydrocarbure qu'on désire produire.

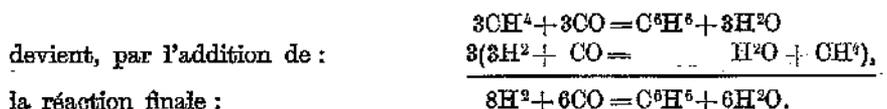
L'exemple suivant montre, d'une manière un peu différente de celle qui a été donnée plus haut pour la préparation d'octane,

comment le remplacement du méthane par de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone s'effectue de la façon prescrite :



Dans cette formule,  $n$  peut posséder toute valeur désirée, entière ou fractionnaire, supérieure à zéro, mais qui, dans l'exemple précédent, de façon correspondant au nombre de molécules de  $\text{CH}^4$  de

l'équation de la réaction de base, ne peut pas être supérieure à 3; car lorsque  $n$  devient égal à 3, la totalité du méthane est remplacée et l'équation de la réaction de base :



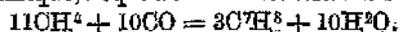
On peut, en faisant varier la valeur de  $n$ , obtenir un nombre désiré quelconque d'équations de réaction différentes, qui sont situées entre ces deux équations et dont les énergies libres sont comprises entre l'énergie libre de la réaction de base et celle de la réaction finale. Parmi ces équations intermédiaires, on choisit, pour la réalisation pratique, celles qui, aux températures de réaction auxquelles on veut opérer, possèdent les énergies libres favorables au point de vue thermodynamique pour la réalisation de la réaction sous une pression élevée. C'est-à-dire que, par l'introduction de l'équation de réaction :



(ou d'une fraction ou d'un multiple de celle-ci), on arrive à des formules brutes, au moyen desquelles on peut faire varier les énergies libres dans des limites désirées entre les énergies libres de l'équation de la réaction de base et de l'équation de la réaction finale.

Dans tous ces calculs, on peut naturellement aussi partir de la réaction finale exothermique; dans ce cas, on doit remplacer l'hydrogène et l'oxyde de carbone en partie par du méthane.

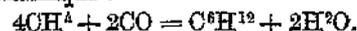
On peut, de la même manière, également obtenir par exemple le toluène comme produit principal. Dans ce cas, on utilise, comme réaction de base fortement endothermique, l'équation de la réaction de base :



Cette équation possède à 327° C. une énergie libre de + 50.865 cal.-gr.; l'énergie libre est ici par suite, comme dans l'exemple précédent, si fortement positive qu'on ne peut pas réaliser industriellement cette réaction. Pour pouvoir, malgré cela, produire avantageusement du toluène à partir de méthane et d'oxyde de carbone, on fait passer cette réaction, par les réactions directrices mentionnées plus haut, dans des régions dans lesquelles l'énergie libre prend des valeurs qui, d'après les principes thermodynamiques, assurent un cours de réaction industriellement réalisable sous une pression élevée. Ces régions sont situées en dessous de + 5.500 cal.-gr. par molécule de toluène produit.

La fabrication d'autres composés aromatiques peut être réalisée d'après les mêmes règles.

Si l'on veut fabriquer de façon prépondérante des composés hydroaromatiques, par exemple l'hexahydrobenzène, on part de l'équation de réaction de base fortement endothermique :



Cette réaction possède une grande énergie libre positive, par exemple, à 327° C., + 34.780 cal.; elle est par suite à nouveau si fortement endothermique qu'elle ne peut pratiquement pas du tout être réalisée. Pour pouvoir, malgré cela, produire de l'hexahydrobenzène à partir de méthane et d'oxyde de carbone, on fait passer l'équation de la

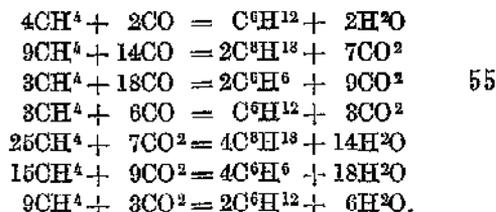
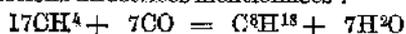
réaction de base ci-dessus, en remplaçant par exemple le méthane en partie par un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans le rapport moléculaire 3 : 1, dans des régions dans lesquelles les énergies libres possèdent des valeurs qui permettent de façon irréprochable la formation d'hexahydrobenzène sous une pression élevée.

De la même manière, on peut contrôler l'équation de réaction de base ci-dessus au moyen des autres réactions directrices déjà décrites.

Le contrôle avec ces réactions s'effectue de même que dans les exemples précédents, c'est-à-dire qu'on remplace, par exemple, lors de l'emploi de la réaction directrice (c), à nouveau une partie du méthane qui, dans l'équation de la réaction de base se trouve du côté gauche — de manière analogue à ce qui est le cas pour la réaction directrice (a), — par un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, mais dans lequel l'hydrogène et l'oxyde de carbone se trouvent dans le rapport moléculaire 2 : 2, en une quantité telle que la quantité moléculaire du méthane, formé d'après l'équation de la réaction directrice, corresponde à la quantité moléculaire du méthane à remplacer dans l'équation de la réaction de base.

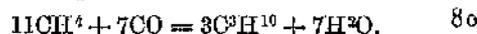
On combine toujours l'équation de la réaction de base avec l'équation de la réaction directrice dans un rapport tel qu'on obtienne une équation de réaction brute, dont l'énergie libre est inférieure à + 5.500 cal.-gr., et on fait réagir entre elles les matières premières dans les proportions indiquées par cette équation de réaction brute, en les soumettant aux conditions appropriées de température et de pression. Il est visible qu'on peut, par application de la règle prescrite, arriver dans la région favorable pour la réalisation des réactions sous des pressions élevées, région dans laquelle les énergies libres sont inférieures à + 5.500 cal.-gr., et sont par exemple comprises entre + 5.500 et — 10.000 cal.-gr.

Par la mesure indiquée, on peut contrôler à titre d'exemple les équations des réactions de base suivantes au moyen de l'une des réactions directrices mentionnées :



Les équations des réactions de base précédentes constituent des types de base pour la fabrication d'hydrocarbures aliphatiques, hydroaromatiques et aromatiques; l'invention n'est toutefois pas limitée à ces types de base. On peut également bien partir d'équations de base, dans lesquelles il se forme des dérivés des types de base mentionnés, par exemple du toluène, du xylène, du méthylcyclohexane, etc., et contrôler ces équations des réactions de base avec l'une des réactions directrices mentionnées.

De même qu'on peut, d'après les exemples précédents, fabriquer par exemple de l'hexahydrobenzène à partir de méthane et d'oxyde de carbone comme matières premières, on peut, par le choix d'autres rapports moléculaires, préparer par exemple de façon prépondérante du tétrahydrobenzène d'après l'équation de la réaction de base :



La préparation d'autres composés hydroaromatiques se laisse effectuer d'après les mêmes règles.

D'après les énergies libres, on peut calculer la constante d'équilibre connue, qui fournit une base pour le calcul du rendement et des pressions nécessaires.

Comme on peut ainsi régler la chaleur, produite au cours de la réaction, au moyen d'une réaction directrice, il est possible de travailler industriellement sous une pression élevée. En outre, la pression élevée sert non seulement à accroître le rendement, conformément à la loi d'action des masses, mais également à activer (polariser) la molécule de méthane. On doit travailler au moins sous une pression si élevée qu'il se produise une telle activation; mais celle-ci est atteinte déjà à des pressions assez basses, lorsqu'il existe dans le mélange d'assez grandes quantités de CO, dont la molécule est relativement instable, c'est-à-dire se laisse relativement facilement pola-

riser fortement et contribue par influence à la polarisation du méthane.

Dans la plupart des cas, il sera avantageux de travailler à des pressions totales élevées, par exemple supérieures à 500, de préférence supérieures à 1.000 atm. On choisira ordinairement la température de travail de préférence entre 450 et 800° abs. (degrés Kelvin).

Pratiquement, les réactions entrant ici en considération ne se laissent effectuer avantageusement que lorsque, dans le mélange gazeux initial, la proportion moléculaire du méthane existant s'élève au moins à un quart de la proportion moléculaire d'oxydes de carbone.

La présence de  $\text{CH}_4$  dans le mélange gazeux initial présente également l'avantage que, conformément à la loi d'action des masses, la formation indésirable de  $\text{CH}_4$  est empêchée et supprimée. En outre, l'emploi de  $\text{CH}_4$  au lieu de  $\text{H}_2$  entraîne une diminution d'oxydes de carbone dans le mélange gazeux initial et par suite le refoulement de la formation fortement exothermique de  $\text{H}_2\text{O}$ . Ceci est avantageux en particulier lorsqu'on veut travailler sous des pressions très élevées, pour lesquelles la chaleur en excès peut difficilement être évacuée assez rapidement en raison du faible volume spécifique.

Comme on l'a fait remarquer ci-dessus, les matières premières ne réagissent en général pas entre elles seulement d'après une seule équation de réaction, mais il s'effectue plusieurs réactions à côté l'une de l'autre, de sorte qu'il se forme un mélange de différentes substances. Suivant les proportions employées de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  ou  $\text{CO}_2$ , c'est-à-dire suivant les équations des réactions de base, suivant lesquelles on travaille dans le sens des explications ci-dessus, on obtient de façon prépondérante des composés aliphatiques ou aromatiques ou hydroaromatiques.

Les matières premières n'ont pas besoin d'être chimiquement pures; il peut au contraire exister dans le mélange réactionnel des gaz inertes, qui ne prennent pas part à la réaction. On peut employer, par exemple, comme matière première, du gaz naturel et de nombreux gaz obtenus dans l'in-

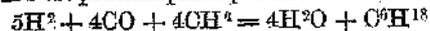
dustrie, qui contiennent de l'hydrogène, des oxydes de carbone et/ou du méthane, après les avoir le cas échéant soumis à un traitement thermique préalable ou à une transformation d'après les procédés connus.

Pour accélérer les réactions, on emploie, en particulier à des pressions qui ne sont pas trop élevées, avantageusement des catalyseurs, qui peuvent être fabriqués et utilisés de manière connue. Si l'on emploie des catalyseurs possédant une action sélective, c'est-à-dire des catalyseurs qui accélèrent différemment la formation de composés différents à partir des mêmes matières premières, on peut influencer ainsi la composition du produit final d'après des principes connus en eux-mêmes; dans ce cas, les explications données ci-dessus sont naturellement valables pour les équations des réactions de base, qui doivent être accélérées de façon prépondérante par le catalyseur considéré.

*Exemple 1.* — A travers un tube de contact, rempli d'une masse de contact fermolybdène, on fait passer sous pression, après réduction du catalyseur, de façon continue, par heure 1.000 m<sup>3</sup> d'un mélange gazeux de la composition suivante: 38% en volume d'hydrogène, 31% en volume d'oxyde de carbone et 31% de volume de méthane. On maintient la pression à 850 atm., la température à 250° C.

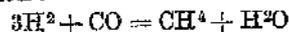
Comme rendements, on a obtenu 315 kg. d'hydrocarbures, qui consistent essentiellement en octane, et 195 kg. d'eau.

Il s'est produit principalement la réaction,



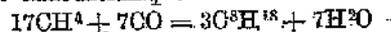
$$\Delta F = -283 \text{ cal.-gr.}$$

Comme réaction directrice, on a employé la réaction:



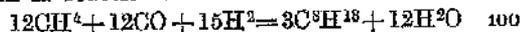
$$\Delta F = -21.019 \text{ cal.-gr.}$$

qui transforme la réaction de base fortement endothermique:



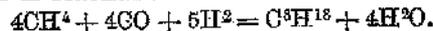
$$\Delta F = +104.774 \text{ cal.-gr.}$$

en la réaction:



$$\Delta F = -849 \text{ cal.-gr.}$$

ou la réaction:



*Exemple 2.* — 1.000 m<sup>3</sup> d'un mélange

gazeux, qui consiste en 33,3% en volume de H<sup>2</sup>, 33,3% en volume de CO et 33,4% en volume de CH<sup>4</sup>, s'écoulent par heure à travers un tube de contact. Comme matière de contact on emploie du molybdène-fer réduit. On maintient la pression à 800 atm., la température à 225-230° C. Il se forme par heure 380 kg. d'hydrocarbures, qui consistent principalement en cyclohexane, et 240 kg. d'eau.

Il a été réalisé ici la réaction :



dont l'énergie libre, à la température de travail, s'élève à + 2.698 cal.-gr. pour 1 mol. de C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>. La réaction résulte de l'équation de la réaction de base :



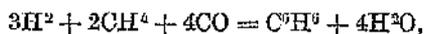
(dont l'énergie libre, à la température de travail, s'élève à + 25.178 cal.-gr.), dans laquelle on a remplacé, conformément à la réaction directrice



(dont l'énergie libre, à la température de travail, s'élève à - 22.480 cal.-gr. pour 1 mol. de CH<sup>4</sup>), — exactement 1 mol. de CH<sup>4</sup> par le mélange 3H<sup>2</sup> + CO.

*Exemple 3.* — A travers le tube de contact, garni du même catalyseur, on fait passer sous pression, de façon continue, par heure, 1.000 m<sup>3</sup> du mélange gazeux suivant : 33,3% en volume de H<sup>2</sup>, 22,2% en volume de CH<sup>4</sup>, 44,5% en volume de CO. On maintient la pression à 890 atm., la température à 370-380° C. Il se forme par heure 212 kg. d'hydrocarbures aromatiques, qui consistent essentiellement en benzène, et en outre environ 200 kg. d'eau.

Il a été réalisé ici la réaction :



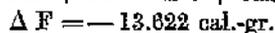
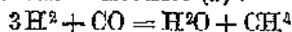
qui, à la température de l'exemple, possède une énergie libre de + 3.295 cal. par molécule de benzène.

L'équation de réaction de base employée :



possède, à 370-380° C., une énergie libre de + 18.917 cal. par molécule de benzène.

Par la réaction directrice (α) :

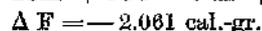


on l'a fait passer dans la région, favorable au point de vue thermodynamique, men-

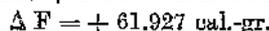
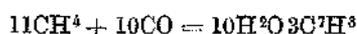
tionnée ci-dessus, pour ces conditions opératoires.

*Exemple 4.* — A travers le tube de contact, qui est garni du même catalyseur, on fait passer sous pression, par heure, 1.000 m<sup>3</sup> d'un mélange gazeux de la composition suivante : 41,7% en volume de H<sup>2</sup>, 16,7% en volume de CH<sup>4</sup>, et 41,6% en volume de CO. On maintient la pression à 1.450 atm., la température à 370-380° C. Il se forme par heure 273 kg. d'hydrocarbures aromatiques, qui consistent principalement en toluène, et environ 270 kg. d'eau.

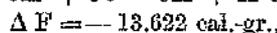
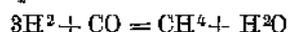
La formation du toluène a eu lieu suivant la réaction :



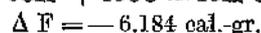
Dans la réaction de base endothermique :



contrôlée par la réaction directrice (α) :



5 molécules de CH<sup>4</sup> ont été remplacées par un mélange de 5CO + 15H<sup>2</sup> conformément à la réaction directrice (α), de sorte qu'on arrive, avec le mélange initial présentant la composition indiquée, à l'équation de réaction :

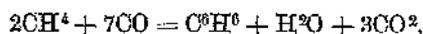


ou :



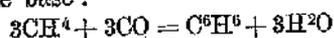
*Exemple 5.* — A travers le même tube de contact, on fait passer sous pression, par heure, 1.000 m<sup>3</sup> d'un mélange gazeux possédant la composition suivante : 22,2% en volume de CH<sup>4</sup>, 77,8% en volume de CO. On maintient la pression à 1.300 atm., la température à 370-380° C. Il se forme par heure 329 kg. d'hydrocarbures, qui consistent de façon prépondérante en benzène, 76 kg. d'eau et 556 kg. d'anhydride de carbone.

Il s'est produit ici principalement la réaction :



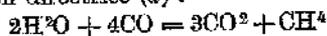
dont l'énergie libre, à la température de travail, s'élève à - 6.768 cal. par molécule de benzène produit.

On est parti ici de l'équation de la réaction de base :



$$\Delta F = + 16.917 \text{ cal.},$$

5 qui a été transformée, par l'équation de la réaction directrice (d) :



$$\Delta F = - 23.685 \text{ cal.},$$

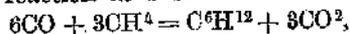
en l'équation de réaction employée.

10 *Exemple 6.* — A travers le même tube de contact, on fait passer sous pression, par heure, 1.000 m<sup>3</sup> d'un mélange gazeux qui consiste en 16,7 % en volume de H<sup>2</sup>, 16,7 % en volume de CH<sup>4</sup> et 66,6 % en volume de  
15 CO. On maintient la pression à 1.270 atm., la température à 370-380° C. Il se forme par heure 259 kg. d'hydrocarbures cycliques, de façon prépondérante du cyclohexane, et 543 kg. d'anhydride de carbone.  
20 Il s'est produit ici essentiellement la réaction :

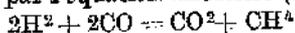


dont l'énergie libre, dans les conditions opératoires, s'élève à - 1.057 cal.

25 La réaction de base :



qui, dans les conditions opératoires mentionnées, possède une énergie libre de + 15.919 cal. par molécule de cyclohexane et n'est industriellement pas réalisable, est  
30 amenée, par l'équation directrice (b) :



$$\Delta F = - 16.976 \text{ cal.},$$

35 dans la région, favorable au point de vue thermodynamique, de la réaction réalisée.

#### RÉSUMÉ.

L'invention concerne :

1° Un procédé pour la fabrication d'hydrocarbures et de leurs dérivés, qui consis-

40 tent à volonté de façon prépondérante en hydrocarbures aliphatiques ou hydroaromatiques ou aromatiques ou en leurs dérivés, sous une pression élevée, caractérisé en ce que, dans une réaction endothermique (réaction de base), d'après l'équation de laquelle  
45 il peut se former ces composés à partir de méthane et d'oxydes de carbone, on remplace une partie du méthane par un mélange d'hydrogène ou d'eau et d'oxyde de carbone et/ou d'anhydride de carbone, mé-  
50 lange à partir duquel il peut se former du méthane d'après l'équation d'une réaction exothermique (réaction directrice), et on transforme ainsi l'équation de la réaction de base en une équation de réaction, dont  
55 l'énergie libre correspond à une valeur qui, calculée d'après la méthode de Lewis et Randall, ne dépasse pas + 5.500 cal.-gr. par molécule du produit final désiré et qui peut également être négative. 60

2° Des modes d'exécution du procédé suivant 1°, caractérisés par les points suivants, séparément ou en combinaison :

a. On emploie une pression totale d'au moins 500 atm.; 65

b. On travaille à des températures comprises entre 450 et 800° absolus (degrés Kelvin);

c. Dans le mélange gazeux initial, la proportion moléculaire du méthane existant  
70 s'élève au moins à un quart de la proportion moléculaire existante d'oxyde de carbone et/ou d'anhydride carbonique.

Société dite : GEWERKSCHAFT AUGUSTE.

Par procuration :

Société DONY et ARMENGAUD aîné.