

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

2307

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 830.871

Procédé pour fabriquer des hydrocarbures contenant particulièrement de la paraffine solide.

Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 16 décembre 1937, à 14<sup>h</sup> 16<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 23 mai 1938. — Publié le 11 août 1938.

(3 demandes de brevets déposées en Allemagne les 19 décembre 1936, 22 mai et 17 juillet 1937. — Déclaration du déposant.)

5 Au cours de la conversion catalytique de gaz contenant des oxydes de carbone et de l'hydrogène, opérée avec ou sans pression et à des températures inférieures à celles qui créent principalement de l'acide carbonique et du méthane, on obtient principalement des hydrocarbures à dix atomes de carbone et moins, quand on travaille dans des conditions qui tendent à assurer une durée relativement longue à la matière de contact. Toutefois, dans beaucoup de cas, on désire avoir une plus grande production de paraffine solide qui constitue une matière de départ précieuse pour la synthèse des acides gras. La conversion catalytique de gaz contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, dit « gaz de synthèse », est connue grâce aux recherches de Fr. Fischer et de ses collaborateurs (voir « Ges. 10 Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle », édition Girardet, Essen/Ruhr/Allemagne, 1925-1936). Comme catalyseurs pour cette synthèse de la benzine on préconise les catalyseurs connus au cobalt, au nickel ou au 15 fer dont la fabrication a été décrite par exemple par Fr. Fischer dans la publication périodique « Brennstoffchemie », vol. 12, fascicule 12, du 15-6-31, pages 225-244.

Dans le procédé décrit ci-après on a employé, par exemple, un catalyseur ayant une teneur de 33 % en cobalt, 6 % en ThO<sup>2</sup> et 61 % en kieselguhr ou 18 % ThO<sup>2</sup> par rapport à la teneur en cobalt. La fabrication de ce catalyseur par précipitation à la soude depuis une solution de nitrates des métaux est décrite dans la publication périodique « Brennstoffchemie », vol. 19, fascicule 4, du 15-2-32, pages 61-80; toutefois, on peut aussi employer tout autre catalyseur apte à former par hydrogénéation du méthane à des températures élevées.

Or on a trouvé que la plupart des procédés conduisant à un accroissement du rendement en paraffine abrègent la durée de la matière de contact, vu que cette matière subit peu à peu une admixtion de produits à température d'ébullition élevée. En outre, il a été constaté qu'on produit de plus grandes quantités de paraffine tout en assurant une durée de vie suffisamment longue à la matière de contact, quand on maintient la matière de contact continuellement imbibée d'hydrocarbures liquides. On peut atteindre ce résultat en imbibant la matière de contact ou de dissolvants afin d'évacuer de paraffine solide formée sur ou dans la ma-

Prix du fascicule : 10 francs.

tière de contact périodiquement ou de manière continue, d'hydrocarbures tels que par exemple des fractions des produits de synthèse à température d'ébullition relativement élevée, comme par exemple les huiles ou les benzines ou des dissolvants énumérés à titre d'exemple ci-après.

Il est déjà connu de débarrasser par extraction les matières de contact épuisées de paraffine. Toutefois, on n'obtient guère par ce moyen les effets produits grâce à l'invention. Ces effets ne se produisent que lorsqu'on empêche d'une manière systématique ou continue un notable enrichissement en paraffine, solide à la température ordinaire, de la matière de contact, étant donné qu'il a été constaté que la tendance à la formation de paraffine diminue extraordinairement avec la richesse en paraffine de la matière de contact. Par exemple, lorsqu'on ne soumet la matière de contact à l'extraction qu'après son épuisement, c'est-à-dire après qu'elle a absorbé 100 à 300 % de paraffine ou plus, la quantité totale de paraffine qu'on peut produire, rapportée à la totalité des hydrocarbures liquéfiables à une température et pression normale, est de 5 à 10 %. Quand on maintient à 50-80 % la concentration de paraffine dans la matière de contact, on recueille 15 à 20 % de paraffine, calculés par rapport aux produits liquides, c'est-à-dire par rapport à la somme de benzine, huile et paraffine. Mais lorsqu'on maintient en-dessous de 20 % la concentration de paraffine dans la matière de contact, le rendement en paraffine s'élève à 30-50 % et plus de la totalité des produits liquides, surtout quand la synthèse se fait sous une pression de quelques atmosphères.

On peut assurer de diverses manières que la charge de paraffine dans la matière de contact soit maintenue en permanence, conformément à l'invention, en-dessous de la limite spécifiée. On décrira ci-après séparément avec plus de détail les moyens propres à atteindre ce résultat, tels que l'évacuation continue de la paraffine formée hors de la matière de contact; cette évacuation est opérée au moyen d'agents physiques tels que les forces d'adsorption et d'adhésion, par exemple en employant des

masses poreuses ou à l'aide de dissolvants organiques envoyés continuellement ou périodiquement sur la matière de contact, comme la benzine, les huiles ou les dissolvants à teneur en oxygène ou azote (acétones, alcools, aniline, etc...) ou encore tant par un changement du trajet de gaz dans le four à contact, où on fait circuler le gaz de bas en haut au lieu de le faire circuler de haut en bas, que par un arrosage. En outre, il est avantageux en soi ou conjointement avec les moyens mentionnés, d'appliquer périodiquement un vide et d'augmenter en même temps la température de la synthèse, en introduisant de préférence en même temps de l'hydrogène.

On peut combiner ces différents moyens de diminuer la charge de paraffine dans la matière de contact à d'autres mesures propres à accroître la production de paraffine, qui ne peuvent être employées avec succès sans le concours de l'invention. Comme mesures de ce genre on envisage :

1° L'emploi de couches de matières de contact plus épaisses, par exemple de plus de 10 mm. (par épaisseur de couche de la matière de contact on entend l'écartement entre deux éléments de refroidissement du four de contact).

2° L'emploi d'une pression, par exemple de deux atmosphères à 300 atmosphères et davantage (avantageusement de 10 à 50 atmosphères).

3° L'emploi de longues durées de séjour du gaz dans la matière de contact, c'est-à-dire de durées supérieures à 1 minute, par exemple de 3 à 10 minutes, sensiblement au fur et à mesure que la pression augmente.

4° L'emploi de matières de contact très concentrées, par exemple de matières contenant plus de 33 % en poids de métaux à action hydrogénante.

5° L'emploi de matière de contact très concentrées par rapport à la teneur du volume en métaux actifs, par exemple plus de 100 gr. cobalt par litre d'un catalyseur granulé et comprimé.

6° L'emploi de mélanges gazeux avec un excédent d'oxyde de carbone sur l'hydrogène, allant au delà du rapport de 1:2.

7° L'emploi de mélanges gazeux à plus de 90 % de monoxyde de carbone et d'hy-

drogène.

8° Introduction du gaz dans le sens ascendant dans la matière de contact.

On peut aussi maintenir faible la teneur  
5 en paraffine par d'autres procédés que l'extraction. Par exemple, on peut recourir aux forces capillaires pour éliminer la paraffine à l'état liquide à la température de la synthèse (170-210° C.). On peut encore  
10 introduire à l'intérieur de la matière de contact des tiges poreuses ou éléments analogues, faits par exemple en matière céramique ou en métal fritté, qui s'imbibent de paraffine et qui la dérivent vers le bas. On  
15 peut à cet effet travailler de manière à laisser égoutter vers le bas la paraffine des tiges poreuses. Il est avantageux de maintenir les tiges, tubes ou éléments analogues plus chauds en-dessous qu'au-dessus,  
20 de façon à faciliter l'égouttement de la paraffine et à créer une différence de niveau capillaire entre le dessus et le dessous, qui facilite la diffusion de la paraffine depuis la matière de contact. On peut aussi chauffer  
25 en-dessous les éléments poreux jusqu'à ce que la paraffine s'évapore à leur surface, ce qui intensifie encore la circulation capillaire de la paraffine liquide.

Au lieu des tiges poreuses mentionnées  
30 pour l'évacuation de la paraffine de la matière de contact, ou conjointement avec ces tiges poreuses, on emploie suivant l'invention des dissolvants organiques qu'on envoie ou qu'on répand par pulvérisation sur  
35 la matière de contact pendant le passage du gaz de synthèse dans le four de contact, et à cet effet on peut éventuellement faire circuler les dissolvants transversalement au sens de la circulation de gaz ou en contre-  
40 courant par rapport à cette circulation, en envoyant le gaz de bas en haut dans la matière de contact. La pulvérisation des dissolvants peut être opérée sous pression ou à l'aide d'un agent gazeux, éventuellement  
45 aussi à l'aide des vapeurs du dissolvant lui-même, ou on arrose les matières de contact de dissolvant, ce qui s'avère particulièrement simple quand on conduit les gaz de synthèse de bas en haut à travers le four  
50 de contact, comme il est décrit ci-après.

Les dissolvants employés conformément à l'invention agissant au premier chef de

manière à éliminer continuellement les matières nuisant au catalyseur, par exemple des hydrocarbures à température d'ébul- 55 lition élevée, comme la paraffine ou hydrocarbures analogues, ou des poisons contaminant la matière de contact et surtout les résines. Se sont avérées particulièrement actives des substances qui, comme l'alcool 60 amylico, les acétones et autres dissolvants analogues, ont une grande capacité de dissolution pour les matières surtout résineuses à éliminer. Toutefois, on peut aussi employer des produits liquides de la syn- 65 thèse d'hydrocarbures elle-même. Lorsque la synthèse est exécutée par exemple à la pression atmosphérique, on peut employer comme dissolvant, dans le procédé conforme à l'invention, par exemple des fractions 70 d'huile de moteur Diesel qui bouillent entre 200 et 300° C.

D'autre part, on peut en même temps combiner au traitement du catalyseur par des dissolvants une influence exercée sur la 75 réaction de synthèse, par exemple en réprimant des réactions subsidiaires indésirables. A cet effet on envisage par exemple des dissolvants contenant de l'azote, comme les anilines, les amines, la triéthanolamine, 80 le nitrobenzole, les bases de tétrammonium ou dissolvants analogues. Ces dissolvants présentent l'avantage d'assurer en outre une neutralisation des acides engendrés au cours de la catalyse. 85

La manière d'opérer conforme à l'invention présente encore des avantages spéciaux quand on l'exécute en combinaison avec une conduite de la synthèse sous une pression supérieure à la pression atmosphé- 90 rique, par exemple sous une pression de plusieurs atmosphères. Dans les procédés connus pour la conversion catalytique en composés hydro-carburés de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, em- 95 ployés dans la proportion usuelle 1:2, l'emploi d'une pression supérieure à la pression atmosphérique était irréalisable, vu que l'activité du catalyseur diminuait dans une mesure inadmissible déjà au bout d'un petit 100 nombre d'heures. Selon le procédé conforme à l'invention, on obvie à cet inconvénient en éliminant continuellement pendant la synthèse même la cause de l'atténuation ra-

pide de l'activité du catalyseur.

Suivant l'invention, on choisit les dissolvants, en règle générale, de manière qu'aux conditions de pression et de température régnant pendant la synthèse ou pendant diverses phases de celle-ci ils ne s'évaporent que dans une proportion plus ou moins importante. Par suite, sous la pression employée pour la synthèse, les températures d'ébullition sont avantageusement au-dessus des températures de réaction. Lorsque dans une synthèse en plusieurs phases, on maintient des pressions différentes dans les diverses phases de la synthèse, on peut avantageusement employer dans les diverses phases des dissolvants différents à températures d'ébullition différentes.

On peut aussi modifier le procédé conforme à l'invention de manière à traiter par le dissolvant non point la totalité de la matière de contact, mais seulement une partie de celle-ci, tandis qu'une autre partie ne vient pas directement en contact avec le dissolvant. Par exemple, suivant l'invention, on ne traite par le dissolvant que les parties de la matière de contact dont l'activité, selon l'expérience, cesse le plus rapidement. Ce sont en règle générale les parties de la matière de contact qui se trouvent dans le récipient de contact aux abords de l'entrée de gaz.

On peut aussi exécuter l'invention en n'opérant que périodiquement le traitement des catalyseurs par le dissolvant. Par exemple, lorsqu'on a plusieurs fours de contact montés en série ou en parallèle, qui constituent en quelque sorte un groupe industriel, on peut choisir la disposition de manière à ne faire fonctionner chaque fois, avec traitement au dissolvant, conformément à l'invention, qu'un seul four ou groupe de fours. De préférence, ce sont les fours les plus utilisés dans chaque cas considéré, dont la matière de contact a subi la plus grande fatigue. Aussitôt que son activité est ramenée au niveau voulu, on interrompt le traitement au dissolvant et on l'applique à un autre four ou groupe de fours. Lorsque plusieurs fours sont raccordés en série, on peut en même temps changer continuellement les raccordements, par exemple de

manière que le gaz de départ entre dans le four de contact qu'on est en train de traiter au dissolvant, et passe ensuite dans les autres fours qu'on peut raccorder de manière que le four contenant la matière de contact complètement traitée en dernier lieu soit le dernier de la série. On peut aussi employer le traitement périodique pour une synthèse en une ou plusieurs phases, quand on n'arrose qu'une partie de la matière de contact.

En outre, rien ne s'oppose à ce que pendant le traitement au dissolvant, exécuté conformément à l'invention, on procède de manière comme à un refroidissement indirect des matières de contact, par exemple au moyen de réfrigérants à ailettes ou dispositifs analogues, parcourus par des fluides frigorigènes appropriés. Le procédé conforme à l'invention intensifié à un certain degré ce refroidissement, surtout si le gaz est envoyé de bas en haut, c'est-à-dire en contre-courant du dissolvant, car l'évaporation partielle du dissolvant, qui se produit en règle générale dans le procédé conforme à l'invention, consomme elle aussi de la chaleur et crée jusqu'à un certain degré un refroidissement au sein même du catalyseur afin qu'un refroidissement indirect soit superflu.

Selon le procédé conforme à l'invention, on peut faire circuler le dissolvant en circuit fermé sur ou à travers le catalyseur. On intercale avantageusement dans la circulation en circuit fermé une épuration qui élimine continuellement tout ou partie des substances absorbées par le dissolvant, ou on rend inoffensives les substances nuisibles par conversion chimique, par exemple en neutralisant des acides qui pourraient se former. On peut aussi ajouter en outre, au dissolvant des substances qui aident ou orientent dans un sens voulu la conversion chimique, par exemple des alcalis qui provoquent une neutralisation des acides organiques engendrés comme produits secondaires lors de la catalyse, ou on emploie des mélanges de dissolvants en composant le mélange selon les mêmes règles directrices. On peut évidemment aussi recourir à ces mesures quand il n'est pas question d'une circulation en circuit fermé du dis-

solvant.

On règle à cet effet la pression et dans de certaines limites de température, de manière que l'agent d'extraction ou une notable partie de celui-ci reste liquide. Toutefois, on peut aussi travailler sous une pression encore plus élevée. On peut aussi faire circuler l'agent d'extraction en circuit fermé, et à cet effet il peut être avantageux d'éliminer tout ou partie des substances extraites, avant de réintroduire l'agent d'extraction dans la matière de contact. On peut donc refroidir à un degré plus ou moins bas, à l'extérieur de la matière de contact, le liquide circulant en circuit fermé, ou encore le séparer de l'extrait par évaporation et recondensation.

Le procédé conforme à l'invention présente en outre l'avantage d'éliminer aussi de la matière de contact les substances résineuses, avant qu'elles deviennent insolubles, substances qui constituent une des causes principales de la dégradation des matières de contact. Par suite, selon une autre caractéristique de l'invention, on régénère les catalyseurs arrosés conformément à l'invention, en les traitant par des dissolvants contenant de l'oxygène, comme les acétones, alcools, éthers, esters ou dissolvants analogues. Les procédés d'extraction connus jusqu'à présent ne permettaient pas de débarasser la matière de contact de ces substances résineuses dans une mesure suffisante. On citera ci-après un exemple de la régénération d'une matière de contact chargée de paraffine au-delà de 100 % en poids.

*Exemple 1.* — On soumet à une extraction complète, au moyen de benzine légère, 265 grammes d'une matière de contact épuisée au cours de la synthèse d'hydrocarbures liquides à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, qui correspondent à 100 grammes de matière de contact initiale, et on obtient, après volatilisation de l'agent d'extraction, 163 grammes de paraffine blanche. A la suite de l'extraction à la benzine on soumet la matière de contact à une extraction à l'acétone, opérée à la température d'ébullition de l'acétone. Après volatilisation de l'acétone, on obtient 11 grammes de matière résineuse brune. Alors que l'efficacité de la matière de contact n'avait

que faiblement augmenté après l'extraction de la benzine, elle devient de nouveau pratiquement équivalente à celle d'une matière de contact fraîche après l'extraction à l'acétone. En opérant l'extraction pendant la production de paraffine, le dépôt de ses résines est supprimé en même temps que la paraffine est extraite de la matière de contact. A l'extraction selon le procédé conforme à l'invention, on peut faire suivre, notamment dans le cas de catalyseurs très dégradés, un traitement à l'hydrogène à température élevée, par exemple à la température de la synthèse ou à une température encore plus élevée, ou on travaille de manière à traiter le catalyseur à température élevée, préalablement au procédé conforme à l'invention ou subséquentement, d'abord au moyen d'oxygène, par exemple par insufflation d'air, puis à l'hydrogène. On peut aussi faire précéder à l'extraction le traitement du catalyseur à l'hydrogène seul.

On peut opérer de la manière la plus simple l'arrosage des matières de contact en envoyant les gaz réactifs de bas en haut dans le four de contact et, éventuellement, en refroidissant partiellement les gaz avant leur départ du four. Par exemple, avec une température de réaction de 200°, on refroidit les gaz sortant à 100-150°, de manière que seuls les hydrocarbures supérieurs se condensent et refluent sur la matière de contact, tandis que la vapeur d'eau et la vapeur de benzine sont évacuées. Les huiles refluentes produisent à leur tour une extraction continue de la paraffine formée dans la matière de contact, qui sort par en-dessous, c'est-à-dire à l'encontre de la circulation de gaz. La concentration de paraffine devient ainsi moindre et, par suite, on maintient à un niveau élevé la tendance à la formation de paraffine. D'autre part, les huiles refluant dans la matière de contact provoquent une formation supplémentaire de paraffine. On aide avantageusement cette extraction permanente par un arrosage. A cet effet, on maintient la température de la matière de contact plus élevée d'environ 10 à 50° C., selon la quantité de liquide d'arrosage employée qu'il ne serait utile sans arrosage. En opérant l'ex-

traction et en envoyant le gaz de synthèse de bas en haut, il est avantageux d'introduire une circulation de gaz en circuit fermé ce qui donne une forte évaporation des liquides arrosés sur la matière de contact.

En service ordinaire, sans imbibition ou arrosage supplémentaires de la matière de contact, la matière se charge très rapidement, jusqu'à concurrence de 100 à 300 % de son poids, de paraffine dont le point de fusion est au-dessus de 50° C. Suivant l'invention, on obtient le meilleur rendement en paraffine lorsqu'on veille à ce qu'en service la matière de contact ne se charge pas de plus de 80 % de paraffine, avantageusement d'une quantité de paraffine n'allant pas au delà de 50 % et restant de préférence en-deça de 20 %. Pour rester en-dessous d'une charge de paraffine de 100 %, il est avantageux de maintenir la quantité de matières d'arrosage au moins égale à la quantité d'hydrocarbures à produire, et on peut éventuellement employer une quantité allant du triple au quadruple, mais qui ne dépasse cependant pas dix fois la quantité d'hydrocarbures à produire.

Lorsqu'on introduit les gaz réactifs de bas en haut dans le four de contact, il se produit d'abord du côté de l'entrée des gaz les mêmes réactions qu'avec le mode de fonctionnement connu jusqu'ici selon lequel les gaz entrent de haut en bas.

Toutefois, les produits s'écoulent vers le bas, sans pouvoir dégrader plus avant la matière de contact. Ne peuvent se rendre vers le haut, en substance, que les produits de la réaction, qui sont à l'état de vapeur à la température de réaction. Après une courte durée de circulation, on se trouve ainsi en présence d'une matière de contact dont les couches supérieures, requises pour le parachèvement, restent encore hautement actives tandis que la dégradation ne progresse que lentement de bas en haut.

On assure ainsi une meilleure utilisation des gaz et une plus grande production de produits liquides par mètre cube de gaz de synthèse. On intensifie l'effet encore davantage en amenant en contact avec la matière de contact la plus dégradée le gaz entrant

très concentré, tandis que le gaz déjà traité à un degré poussé et mélangé à des produits de la réaction rencontre une matière de contact hautement active dans la partie supérieure du four. On donne ainsi à la réaction une allure uniforme et on réduit au minimum les phénomènes de surechauffe qui provoquent toujours la formation de produits subsidiaires et une dégradation de la matière de contact.

On obtient un résultat particulièrement avantageux en travaillant conformément à l'invention, quand on emploie les gaz réactifs sous pression. Alors qu'avec une circulation de gaz de haut en bas sous pression, la dégradation de la matière de contact progresse si rapidement que jusqu'à présent on n'estimait guère possible une utilisation économique de la pression, le procédé conforme à l'invention permet d'employer la pression de manière particulièrement satisfaisante avec tous ses avantages : vitesse de réaction accrue, faible encombrement des appareils, etc.

Un autre avantage du mode opératoire conforme à l'invention est qu'on peut facilement appliquer le principe du contre-courant à la régénération des matières de contact dans le four de contact, requise de temps à autre, qu'on opère par circulation de vapeur d'eau, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène ou d'autres gaz ou par arrosage au moyen de dissolvants. Jusqu'ici on était obligé d'exécuter le traitement de régénération dans le sens descendant, c'est-à-dire en équi-courant par rapport au sens de circulation normal des gaz employés jusqu'à présent, vu que les substances à chasser, qui sont liquides en majeure partie, ne s'égouttent qu'ainsi de la matière de contact. Par suite, l'effet du traitement de régénération devait être incomplet lorsqu'on n'employait pas de grandes quantités d'agent de régénération. Du fait que, suivant l'invention, la circulation de gaz réactifs se produit de bas en haut et que la dégradation des matières de contact progresse de même de bas en haut, il est possible, en conservant le sens de circulation descendant pour le traitement de régénération, de travailler en contre-courant, de façon que non seulement on éco-

nomise ainsi une très notable quantité d'agents de régénération, mais encore on améliore la quantité de la matière de contact régénérée.

5 *Exemple 2.* — Dans un four de contact haut de 3 mètres, qui contient de la manière usuelle de nombreux éléments de refroidissement, on introduit 1.000 kilo-  
 10 grammes d'une matière de contact, se composant de 23 % de cobalt métallique, 6 % d'oxyde de thorium ( $\text{ThO}_2$ ) et 61 % de kieselguhr, et on envoie à travers le four, de haut en bas, un gaz de synthèse à 90 %  
 15 contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans le rapport de 1:2, à raison de 300 mètres cubes normaux à l'heure, calculés par rapport à un gaz contenant 100 % d'oxyde de carbone et d'hydrogène,  
 20 en maintenant dans le four une température de 180° C. et une pression de 12 atmosphères. Dans ces conditions de travail il se forme 130 grammes d'hydrocarbures supérieur par mètre cube normal, qui se répartissent à raison de 30 grammes de  
 25 benzine, 50 grammes d'huile et 50 grammes de paraffine solide. Lorsque suivant une caractéristique de l'invention, on envoie la même quantité de gaz de bas en haut à travers le même four de contact, à la tem-  
 30 pérature de 185° C. et aux mêmes pressions, la quantité d'hydrocarbures liquides produits par mètre cube normal reste inchangée, savoir égale à 130 grammes, mais la proportion de paraffine solide s'élève à  
 35 65 grammes avec une diminution correspondante de la proportion des autres produits. Quand alors on refroidit à 125° C. le gaz sortant, à l'extrémité supérieure du four, les hydrocarbures à températures  
 40 d'ébullition élevée se condensent, refluent dans le four et soumettent la matière de contact, conformément à l'invention, à une extraction plus poussée, jusqu'à une charge moyenne de paraffine d'environ 50 % du  
 45 poids de la matière de contact. On maintient à cet effet une température de 190°, plus élevée. Par cette extraction, on atténue l'obstruction nuisible de l'endroit actif de la matière de contact, si bien que, con-  
 50 conformément à l'invention, la production de paraffine solide devient plus intense. En effet, il se forme alors, pour la même pro-

duction totale, environ 78 grammes de paraffine solide par mètre cube normal de gaz. Quand, outre le refroidissement à reflux 55 ou la condensation des hydrocarbures, on exécute encore un arrosage supplémentaire au moyen de 100 kilogrammes de benzine lourde par heure en maintenant une température de 200° C., il se forme à égalité 60 de production totale 88 grammes de paraffine solide par mètre cube normal de gaz (calculés par rapport à un gaz de synthèse de 100 %).

*Exemple 3.* — Lorsqu'on alimente de 65 haut en bas de la même quantité de gaz qu'à l'exemple 2 le même four de contact contenant le même catalyseur et qu'en même temps on arrose le catalyseur, à raison de 50 kilogrammes à l'heure, à une 70 température de 195° C., d'une huile bouilliant entre 150 et 250° C., on obtient par mètre cube normal de gaz 70 grammes de paraffine et 60 grammes d'huile et de benzine, qu'il faut éliminer de l'huile d'arro- 75 sage par distillation. Quant on élève à 150 kilogrammes à l'heure l'arrosage du catalyseur par l'huile précitée, en conservant le même débit de gaz de 300 mètres cubes à l'heure et à une température de 202° C., 80 on obtient 80 grammes de paraffine et 50 grammes de benzine et d'huile, c'est-à-dire de nouveau un total de 130 grammes par mètre cube normal de gaz.

#### RÉSUMÉ.

85

Procédé pour augmenter la production de paraffine pendant la conversion de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, au moyen de catalyseurs connus en soi, sous forme d'hydrocarbures à poids 90 moléculaire supérieur, principalement de nature paraffinique et oléfinique, à la pression atmosphérique ou à des pressions supérieures et à des températures inférieures à celles requises pour produire exclusive- 95 ment du méthane, ce procédé étant caractérisé en ce qu'on maintient l'enrichissement en paraffine sur ou dans la matière de contact en-dessous de 100 % du poids de la matière exemple de paraffine, avanta- 100 geusement en-dessous de 50 % et de préférence en-dessous de 20 %, ce procédé pouvant présenter en outre une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

1° On évacue continuellement les quantités de paraffine formées dans la matière de contact, en utilisant des forces capillaires (diffusion) par exemple à l'aide de tiges poreuses, tubes ou éléments analogues;

2° On soumet la matière de contact à une extraction continue ou périodique, par exemple à l'aide d'hydrocarbures, dissolvants organiques et autres agents appropriés;

3° On traite le catalyseur par des dissolvants contenant de l'oxygène, comme les acétones, les éthers, les esters ou dissolvants analogues, ou par des dissolvants contenant de l'azote, comme l'aniline, l'ammoniaque liquide ou dissolvants analogues; ou par des dissolvants contenant dans la molécule de l'oxygène et de l'azote, comme le nitrobenzol, la triéthanolamine ou dissolvants analogues, ou par des mélanges de ces dissolvants, en employant la température ordinaire ou une température supérieure, et, éventuellement, sous pression, et on fait agir les dissolvants ou une partie de ceux-ci à l'état liquide sur le catalyseur;

4° On opère l'arrosage en contre-courant ou transversalement par rapport au sens de circulation des gaz réactifs;

5° On ne traite par les dissolvants que la partie de la matière de contact qui est située du côté de l'entrée de gaz;

6° Avec plusieurs sections de contact en série on ne traite par les dissolvants, alternativement, qu'une section de contact ou une partie des sections de contact, et on envoie le courant de gaz réactifs d'abord sur la section de contact en cours de traitement par les dissolvants;

7° On emploie comme dissolvants les produits mêmes de la synthèse d'hydrocar-

bures;

8° On élève en fonction de la quantité de liquide d'arrosage employée la température à laquelle se produit la réaction;

9° On fait circuler le dissolvant en circuit fermé, de préférence avec intercalation d'une épuration du dissolvant;

10° On fait circuler les gaz réactifs dans le four de contact de bas en haut et on refroidit partiellement les gaz réactifs sortant à l'extrémité supérieure du four de contact, de telle manière que les hydrocarbures à températures d'ébullition élevée produits retournent à la matière de contact;

11° L'épaisseur de la couche de matière de contact mesurée entre éléments de refroidissement adjacents des groupes évacuant la chaleur, est supérieure à 10 mm., de préférence supérieure à 20 mm.;

12° La matière de contact contient plus de 88 % de métal à action hydrogénante, calculés par rapport à la quantité de matière de contact achevée ou plus de 100 grammes par litre de la matière de contact granulée;

13° On emploie un gaz de synthèse contenant plus de une partie d'oxyde de carbone pour deux parties d'hydrogène;

14° Le gaz de synthèse contient plus de 90 % d'oxyde de carbone et d'hydrogène;

15° On emploie périodiquement le vide, éventuellement en présence d'hydrogène gazeux ou de vapeur d'eau;

16° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures contenant principalement de la paraffine solide.

Société dite: METALLGESELLSCHAFT  
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration:

RUBIN.