

## BREVET D'INVENTION.

2256

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 836.937

## Procédé pour préparer des hydrocarbures.

Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 21 avril 1938, à 14<sup>h</sup> 46<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 25 octobre 1938. — Publié le 30 janvier 1939.

Pour la transformation catalytique de mélanges gazeux renfermant des oxydes du carbone et de l'hydrogène en composés hydrocarbonés notamment de nature paraffiniques et oléfinique à des températures inférieures aux températures proprement dites de formation du méthane, c'est-à-dire inférieures à 270-300° C. et notamment inférieures à 220° C., on opère habituellement en présence de compositions catalytiques formées d'un métal ayant une action hydrogénéante, comme le cobalt, le nickel, le fer, le cuivre, ou encore de mélanges ou d'alliages de ces métaux, et d'activateurs de nature non métallique, par exemple l'oxyde de thorium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de manganèse, l'oxyde d'uranium, etc. Ces catalyseurs sont ordinairement rapportés sur des substances de support, comme la terre d'infusoire, le gel de silice, le charbon actif.

Pour préparer ces catalyseurs, on opère généralement en précipitant au moyen d'alcalis, par exemple de carbonate alcalin, d'ammoniaque, etc., des solutions de nitrate, chlorure, oxalate ou formiate des métaux considérés ou de mélanges de métaux, par exemple de nitrate de cobalt et de nitrate de thorium, la substance de support étant adjointe après-coup ou déjà au cours de la précipitation ou même avant.

On prépare, par exemple un catalyseur de

grande efficacité en portant à l'ébullition des solutions aqueuses de nitrates de cobalt et de thorium avec de la terre d'infusoires épurée et effectuant ensuite à chaud la précipitation des métaux au moyen de carbonate de potassium jusqu'à disparition des ions métalliques lourds. On lave le précipité à chaud, on le dessèche, on le granule et on le réduit au moyen d'hydrogène à une température de 300 à 400° C. Une composition avantageuse connue comprend 33 % de cobalt, 6 % d'oxyde de thorium et 61 % de terre d'infusoires. Les catalyseurs à employer généralement suivant la présente invention sont ceux qui sont propres à la synthèse de l'essence sous la pression ordinaire (voir à ce propos les articles de Franz Fischer et ses collaborateurs dans « Brennstoffchemie », années 1930, 1931, 1932 et suivantes).

Lorsqu'on emploie de tels catalyseurs pour la synthèse de l'essence on a trouvé qu'il y a intérêt à opérer avec des taux d'alimentation en gaz d'au plus 1 litre normal par gramme de métal ayant une action hydrogénéante et par heure, par exemple de cobalt. On se place ici dans le cas d'un gaz de synthèse ordinaire ayant par exemple pour composition 28 % d'oxyde de carbone, 56 % d'hydrogène et 14 % de constituants inertes (azote, anhydride carbonique, méthane) et d'une transformation de 50 à

99 % du CO + 2 H<sub>2</sub> présent dans le gaz de synthèse en une seule ou plusieurs étapes de réaction.

Le poids en vrac (c'est-à-dire le poids d'un litre de composition catalytique non tassée) des catalyseurs propres à la synthèse de l'essence, par exemple du catalyseur au cobalt sus-indiqué, est d'environ 300 gr. par litre. La proportion de métal dans le cas de l'exemple en question est 33 % de 300 gr. c'est-à-dire de 100 gr. de cobalt par litre de composition catalytique en vrac. Le taux d'alimentation en gaz par litre de composition catalytique (disposée comme d'ordinaire en couche mince dans des fours de catalyse pourvus de nombreux éléments réfrigérants et agissant à des températures d'environ 180 à 200° C.) ressortirait donc à 100 litres normaux de gaz de synthèse par heure.

La durée de séjour du gaz rapportée au volume de four occupé par le catalyseur, volume qui est par conséquent égal au volume en vrac du catalyseur, est de 1/100 d'heure, soit 36 secondes. (En ce cas et pour simplifier le calcul, on n'a pas tenu compte de l'élévation de la vitesse du gaz résultant du déplacement de volume par les granules de catalyseur et de l'élévation de température du gaz, ni de la variation du volume du gaz résultant de la contraction consécutive à la réaction dans le four catalytique). Dans les conditions indiquées, la composition catalytique en question agit avec le rendement et la durée maxima antérieure.

Par exemple, le rendement en produits liquides par mètre cube normal du gaz de synthèse sus-indiqué est de 100 à 110 gr. (si l'on se rapporte à du gaz de synthèse à 100 %, il y a lieu de multiplier les rendements en question par le facteur 100 : 84) et la durée d'activité de la composition catalytique est de 3 à 4 mois dans le cas d'un gaz de synthèse bien épuré au préalable, c'est-à-dire débarrassé de l'hydrogène sulfuré, du soufre organique, des résinogènes et autres. On suppose ici que la synthèse s'effectue sous une pression approximativement normale.

On a déjà essayé d'augmenter le pouvoir productif des catalyseurs en élevant au-dessus de 1 litre par gramme de cobalt (en

général de métal ayant une action hydrogénante) le taux d'alimentation en gaz. Mais il en est résulté une diminution du rendement et en particulier de la durée de service du catalyseur. C'est pour cette raison qu'on opère dans le groupe de fours de catalyse avec des taux d'alimentation en gaz même inférieurs à 1 litre normal par gramme de cobalt et par heure, par exemple de 0,7 litre normal par gramme de cobalt et par heure. Même lorsqu'on opère sous pression élevée au lieu de la synthèse habituelle sous pression normale, il se produit en général, lorsqu'on élève le taux d'alimentation en gaz au-dessus de 1 litre normal par gramme de métal présent dans le catalyseur et par heure une diminution de rendement par rapport aux résultats obtenus avec 1 litre par gramme de métal ayant une action hydrogénante. Cet état de choses n'est au surplus aucunement changé du fait que lorsqu'on opère sous pression et à une température un peu inférieure, les rendements sont en principe plus élevés que dans le cas d'une pression normale, par exemple de 120 à 140 gr. par mètre cube.

Cela dit et suivant la présente invention, tout en conservant des rendements élevés et l'écartement des éléments réfrigérants étant comme à l'ordinaire, par exemple de 10 mm., on maintient le taux d'alimentation en gaz au-dessus de 1 litre normal et avantageusement compris entre 2 et 20 litres normaux ou plus par heure et par gramme de métal agissant hydrogénativement présent dans la composition catalytique, l'espace de réaction dans lequel est disséminée la dite composition catalytique, ou la pression à laquelle on opère, ou les deux à la fois, étant choisis assez grands pour que la durée du séjour du gaz dans la chambre de catalyse soit supérieure à 45 secondes, par exemple comprise entre 1 et 10 minutes, la température de réaction étant d'autre part réglée de manière que le dégagement de chaleur de réaction, calculé en tant que chaleur thermique par mètre carré de surface réfrigérante des éléments réfrigérants noyés dans la composition catalytique, exprimée en thermies par heures, ne s'élève pas au-dessus de 500 p.  $\sqrt[3]{p}$  désignant la pression des gaz de la réaction. On peut facilement déter-

miner la température optimum en élevant les températures graduellement, par exemple à partir de 150° C., une fois qu'on a réglé le taux d'alimentation en gaz et la durée de séjour du gaz et en maintenant la température pour laquelle on obtient le rendement optimum en hydrocarbures liquides désirés. Cette température optimum est inférieure à celle pour laquelle la chaleur de réaction à éliminer au moyen d'un mètre carré des éléments réfrigérants atteint la valeur de  $500 \sqrt{p \text{ th.}}$  par heure.

En général, la modification du temps de séjour et du taux d'alimentation prévus suivant l'invention exige aussi une légère modification de la température, ainsi qu'il ressort des exemples qu'on trouvera dans ce qui suit.

Comme règle plus étroite dans le cadre de la présente invention, il y a intérêt à maintenir supérieur à 1, en particulier compris par exemple entre 3 et 10, le rapport du temps de séjour exprimé en minutes au taux d'alimentation exprimé en litres normaux par gramme de métal agissant hydrogénéativement et par heure.

Le procédé peut être pratiquement mis en œuvre de diverses manières exposées d'une façon plus détaillée aux exemples. Par exemple en opérant sous la pression atmosphérique et en employant les mêmes proportions de catalyseur, on peut doubler le taux d'alimentation, en gaz à travers un four de catalyse en doublant ou triplant le volume dudit four ainsi que ses surfaces d'élimination de chaleur tout en amenant la composition catalytique à occuper un plus grand volume en la mélangeant avec des boudins de fil métallique, des anneaux de Raschig, etc. Cet artifice n'est toutefois utilisable que jusqu'à concurrence d'une augmentation au quintuple de la capacité du four de catalyse par rapport au volume en vrac du catalyseur, car autrement la circulation de gaz engendrée par la chaleur de réaction ne suffit plus pour maintenir une rapidité de réaction suffisante.

Dans le cas de taux d'alimentation en gaz supérieurs à 2 litres normaux par gramme de métal agissant hydrogénéativement et par heure et surtout si l'on opère sous des pressions supranormales, il est préférable, dans

l'intérêt d'une élimination réglée de la chaleur, au lieu de disposer de façon volumineuse le catalyseur connu concentré, contenant par exemple 33 % de métal cobalt, de réaliser une répartition uniforme du métal sous forme d'un catalyseur convenablement dilué. Cependant on peut aussi employer des catalyseurs encore bien plus fortement dilués, par exemple ne contenant en poids que 2 % de cobalt. Les faibles teneurs en métal de la composition catalytique sont à envisager surtout lorsqu'il s'agit d'obtenir des hydrocarbures à poids moléculaire peu élevé ayant le gasoil comme terme inférieur (propane et butane, propylène et butylène).

Or on opère d'une façon particulièrement avantageuse en maintenant la pression sensiblement au-dessus de la normale, par exemple entre 3 et 20 atm. La pression de 20 atm. constitue tout d'abord, pour des compositions catalytiques qui, comme par exemple les catalyseurs contenant du cobalt, du nickel, du cuivre, réagissent suivant l'équation :  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , une limite supérieure, car dans cette zone de pressions, l'eau de réaction se condense, à la température de réaction, au sein du catalyseur et donne alors lieu d'une part à des ralentissements directs de la réaction et d'autre part à la production intensifiée de réactions secondaires, par exemple d'acides. Cependant, on peut dépasser cette zone de pressions de 20 atm. lorsqu'on ne laisse la réaction se produire qu'incomplètement au cours d'un simple passage à travers le four, si bien que le point de rosée de la vapeur d'eau n'y est pas atteint. A cet effet, on peut opérer en plusieurs étages de réaction ou en cycle gazeux fermé, les conditions étant alors facilement réglables de façon telle que le point de rosée de la vapeur d'eau ne soit pas atteint. Dans ces conditions, on peut économiquement employer aussi des pressions atteignant 100 atm. et plus et parvenir à des taux d'alimentation en gaz très élevés.

En ce qui concerne les compositions catalytiques qui, comme par exemple celles à base de fer ou de fer et de cuivre, réagissent

suivant l'équation :  $2 \text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ , une telle limitation de la pression n'existe pas. Il est vrai que dans le cas de ces catalyseurs le poids

moléculaire des produits formés ne cesse d'augmenter si l'on ne prend soin, au même temps que la pression, d'augmenter aussi le taux d'alimentation et le cas échéant la température. Mais il ne se produit pas un ralentissement marqué de la réaction.

En opérant suivant la présente invention on obtient des rendements élevés atteignant par exemple 120 à 140 grammes sur la base d'un gaz de synthèse à 84 %, malgré l'emploi de taux d'alimentation en gaz supérieurs à 1 litre normal par gramme de métal agissant hydrogénéativement et par heure.

De plus, en opérant suivant la présente invention, on observe une prolongation surprenante de la durée d'activité des catalyseurs, et par conséquent le maintien prolongé d'un rendement élevé. Par exemple, un catalyseur renfermant 12 % de cobalt peut être maintenu en service durant six mois sans que le rendement diminue sensiblement.

Un autre avantage, particulièrement des compositions catalytiques qui renferment moins de 33 % en poids de métaux agissant hydrogénéativement, réside lorsqu'on opère suivant la présente invention dans l'augmentation de la formation d'essence en même temps qu'est réprimée la formation de paraffine.

En principe, on peut d'autant plus augmenter le taux d'alimentation par gramme de métal agissant hydrogénéativement qu'on peut maintenir plus longue la durée de séjour et plus faible la formation de paraffine. Par exemple, on peut avantageusement opérer sous une pression de 100 atm. dans le cycle de gaz en employant une composition catalytique ne renfermant que 5 % de cobalt et un taux d'alimentation horaire de 10 litres normaux de gaz par gramme de cobalt.

On obtient une durée d'activité particulièrement longue pour les compositions catalytiques, lorsqu'on opère suivant l'invention, lorsque les taux d'alimentation en gaz sus-indiqués, qui se rapportent à du gaz neuf relativement à la composition catalytique, sont augmentés par une circulation de gaz supplémentaire constituée par la restitution de gaz de réaction au cycle. Cette circulation

fermée de gaz assure, si la température est convenablement choisie et notamment supérieure à ce qu'elle est dans les meilleures conditions lorsqu'on opère sans circulation fermée, une forte répression de la formation de paraffine. Cet effet est encore renforcé lorsque la quantité en circulation et la température sont choisies de façon telle que la pression partielle d'hydrogène du gaz pénétrant dans la composition catalytique pour une pression  $p$  est inférieure à  $0,3 \times p$  0,9 atm. Le dépôt de paraffine solide sur les régions actives du catalyseur se trouve ainsi diminué en même temps que la quantité de produits de décomposition auxquels cette paraffine donne catalytiquement naissance, si bien que la durée d'activité du catalyseur se trouve encore accrue d'une manière surprenante, par exemple jusqu'à neuf et douze mois. Cette influence favorable sur la durée d'activité permet d'opérer même avec des gaz qui à l'entrée dans la composition catalytique, renferment comparativement à l'hydrogène un excès d'oxyde de carbone supérieur au rapport de 1 : 2 dans le cas de catalyseurs à base de cobalt ou supérieur au rapport de 2 : 1 dans le cas de catalyseurs à base de fer ou d'une façon générale supérieur au rapport de consommation de CO et d'H<sub>2</sub> du catalyseur considéré. (Faute d'opérer suivant l'invention, la durée d'activité du catalyseur est toujours peu satisfaisante lorsqu'on emploie des excès d'oxyde de carbone relativement à l'hydrogène dépassant le rapport de consommation). On obtient alors une forte proportion d'hydrocarbures oléfiniques intéressants qui conviennent remarquablement au traitement chimique complémentaire sans que cet avantage doive être acquis comme jusqu'à présent au prix d'une abréviation de la durée d'activité.

Parmi les deux mesures principales préconisées suivant la présente invention, savoir, l'élévation du taux d'alimentation en gaz et la prolongation de la durée de séjour avec maintien des faibles distances entre les surfaces réfrigérantes du four catalytique, c'est-à-dire de distances par exemple comprises entre 6 et 30 mm., avantageusement de 10 à 15 mm., c'est la première, l'augmentation du taux d'alimentation en gaz, qui est avantageuse même sous le rapport des frais

d'installation, tandis que la seconde, le prolongement de la durée de séjour, implique une dépense, que ce soient les frais nécessaires par un agrandissement du four de catalyse ou ceux qu'exige la compression du gaz. Quant au degré auquel on fait isolément appel aux artifices possibles suivant l'invention dans la combinaison des deux mesures (augmentation de l'espace, augmentation du volume), c'est une affaire de calcul et d'autres points de vue généraux d'exploitation. Si, par exemple les dépenses de force motrice sont faibles et les dépenses de matériel élevées, il y a intérêt à réaliser la durée de séjour désirée moins par une augmentation de capacité du four de catalyse que par l'emploi d'une pression plus élevée, d'autant plus que généralement, on augmente ainsi le rendement.

*Exemple 1.* — Dans un four de catalyse loger en couches d'environ 10 mm. d'épaisseur séparées par des éléments réfrigérants utilement refroidis au moyen d'eau chaude disposer sous forme granulée un catalyseur à base de cobalt, de thorium et de terre d'infusoires ainsi composé en poids :

100 parties de cobalt,  
18 parties d'oxyde de thorium,  
182 parties de terre d'infusoires,

(Soit 33 % de cobalt, 6 % d'oxyde de thorium et 61 % de terre d'infusoires) dont on a décrit au début la préparation par précipitation à partir des nitrates et réduction des carbonates. La composition catalytique dispose dans la chambre de catalyse d'un espace libre de 10 mètres cubes et la garniture de catalyseur est de 3 tonnes. Le four de catalyse est subdivisé en deux étages. Entre ces deux étages les produits de réaction sont retirés en partie. A travers le four de catalyse, on envoie par heure à une température de 180° C. et sous une pression normale 1.000 mètres cubes de gaz de synthèse (composé par exemple de 28 % d'oxyde de carbone, de 56 % d'hydrogène et de 16 % de constituants inertes); on obtient ainsi un rendement total en hydrocarbures de 100 grammes par mètre cube normal de gaz primitif, comprenant 15 % de paraffine, 40 % d'huile 45 % d'essence. La durée du séjour du gaz à l'intérieur de la chambre de catalyse est de :

$$\frac{10}{1.000} = \frac{1}{100} \text{ heure} = 36 \text{ secondes.}$$

Le taux d'alimentation en gaz est de  $m$  mètre cube normal par kilogramme de métal ayant une action hydrogénante (cobalt) présent dans la composition catalytique et par heure.

La charge thermique des surfaces réfrigérantes se calcule de la manière suivante : le four de catalyse présentait 2.000 m<sup>2</sup> de surface réfrigérante; sur la quantité (84 % de 1.000 m<sup>3</sup>, soit 840 m<sup>3</sup>) du mélange CO + 2 H<sub>2</sub> présent dans le gaz primitif, il demeurait encore dans le gaz résiduel 40 m<sup>3</sup> en outre des constituants inertes enrichis et des produits de réaction gazeux, comme par exemple le méthane. Avaient donc réagi 800 m<sup>3</sup> représentant un dégagement de chaleur de 800 × 600 = 480.000 th. Par mètre carré de surface réfrigérante cela donne 240 th./heure.

Si l'on dispose cette même composition catalytique dans un four de 20 m<sup>3</sup> de contenance, par exemple en la mélangeant avec un égal volume de matières encombrantes, comme par exemple des boudins de fil métallique, des anneaux de Raschig, de la pierre ponce, etc., la même quantité de catalyseur (3 tonnes) permet d'élever à 1.400 m<sup>3</sup> par heure le taux d'alimentation en gaz tout en maintenant à 100 grammes le rendement par mètre cube normal (composition : 14 % de paraffine, 38 % d'huile, 48 % d'essence).

La température opératoire, c'est-à-dire la température des éléments réfrigérants, sera utilement maintenue dans le cas de cet exemple plus élevée de quelques degrés, par exemple à 185° C. Le temps de séjour du gaz, rapporté à l'espace intérieur du four de catalyse supposé vide, est de 51,5 sec. et le taux d'alimentation en gaz est de 1,4 m<sup>3</sup> normal par kilogramme de cobalt présent dans la composition catalytique et par heure. La charge thermique par mètre carré de surface réfrigérante est cette fois de 168 th. par heure.

*Exemple 2.* — Au lieu de diminuer la compacité de la composition catalytique au moyen d'anneaux de Raschig, de pierre ponce, etc., comme suivant l'exemple 1, second paragraphe, on opère avec une com-

position catalytique à laquelle, dès sa préparation on a ajouté à peu près deux fois autant de terre d'infusoires. On a employé par exemple une composition catalytique renfer-

5 mant en poids :  
 100 parties ou 21 % de cobalt,  
 18 parties ou 4 % d'oxyde de thorium,  
 364 parties ou 75 % de terre d'infusoires.

10 On remplit de cette composition catalytique les 20 m<sup>3</sup> de capacité du four de catalyse en question, et cette fois encore qu'il s'y trouve au total 1.000 kg. de cobalt correspondant cette fois à 4,8 tonnes de composition catalytique. Le taux d'alimentation en gaz étant de 1.400 m<sup>3</sup> normaux, la durée de séjour est ici encore de 51,5 sec. et le taux d'alimentation par gramme de cobalt et par

15 heure de 1,4 m<sup>3</sup> normal. Le rendement a été dans ce cas de 110 gr. d'hydrocarbures liquides par m<sup>3</sup> normal, et comprenait 8 % de paraffine 35 % d'huile et 57 % d'essence.

25 *Exemple 3.* — On a porté la capacité du four à 40 m<sup>3</sup> et employé un catalyseur au dosage cobalt : oxyde de thorium : terre d'infusoires de 100 : 18 : 728; on a obtenu à une température de 188° C. et pour un

30 taux d'alimentation en gaz de 1.400 m<sup>3</sup> normaux par heure 115 gr. de produits liquides comprenant 6 % de paraffine, 30 % d'huile et 64 % d'essence. La durée de séjour est en ce cas de 103 secondes et le taux d'alimentation de 1,4 m<sup>3</sup> normal par gramme de

35 cobalt et par heure.  
*Exemple 4.* — Comme au-delà d'une certaine mesure l'accroissement de la capacité du four devient peu économique, on procède, au lieu de cet accroissement ou en outre, à

40 une élévation de la pression opératoire, ce qui permet d'augmenter de plusieurs fois la durée de séjour.

On opère par exemple avec un catalyseur composé de 100 parties de cobalt; de 18 parties d'oxyde de thorium et de 364 parties de terre d'infusoires, dans un four de catalyse de 15 m<sup>3</sup> de contenance, sous une pression opératoire de 12 atm., à une température opératoire de 195° C. et avec un

50 d'alimentation en gaz de 1.500 m<sup>3</sup> normaux par heure. La chambre de catalyse renfermant 750 kg. de cobalt, le taux d'alimenta-

tion en gaz ressort à 2 litres par gramme de cobalt et par heure, et la durée de séjour à 7,2 minutes. Le rendement est en ce cas de 130 gr. de produits liquides par m<sup>3</sup> normal, ces produits se composant de 20 % de paraffine, 35 % d'huile et 45 % d'essence.

65 *Exemple 5.* — Si, opérant suivant l'exemple 4, les gaz finaux sont restitués au cycle en quantité double de celle du gaz neuf admis dans la chambre de catalyse, on obtient à une température de 200° C. le même rendement, tout en prolongeant de quatre à neuf mois la durée d'activité du catalyseur. D'autre part, dans le cadre du rendement

70 indiqué, on obtient sensiblement plus d'essence (64 %) et moins de paraffine (6 %).  
 Dans le cas de taux d'alimentation en gaz supérieurs à 3 litres par gramme de cobalt et par heure, par exemple de 6 à 10 litres, et de temps de séjour du gaz dans la chambre de catalyse inférieurs à 8 minutes, on peut rendre pratiquement nulle la formation de paraffine.

75 Lorsque le gaz renferme à son entrée dans la composition catalytique, un excès d'oxyde de carbone relativement au rapport de consommation oxyde de carbone/hydrogène propre au catalyseur considéré, on obtient des essences et huiles intéressantes à forte teneur en oléfines, surtout lorsqu'on restitue des gaz au cycle.

85 *Exemple 6.* — Faire passer par heure à une température de 220° C. et sous une pression de 100 atm., 120 m<sup>3</sup> normaux de gaz de synthèse à travers 240 kg. d'un catalyseur renfermant 12 kg. de cobalt, 2 kg. d'oxyde de thorium et 226 kg. de terre d'infusoires dans une chambre de catalyse ayant 1 m<sup>3</sup> de contenance. Après refroidissement dans un échangeur de chaleur et élimination des produits condensés de ce fait adjoindre le gaz de réaction au gaz neuf. La quantité de gaz en circulation est de 600 m<sup>3</sup> normaux par

90 heure (sous une pression de 100 atm.).  
 On obtient un rendement de 145 gr. de produits liquides (composés principalement d'huile et d'essence) par m<sup>3</sup> normal, soit 173 gr. par m<sup>3</sup> normal de gaz primitif exempt de constituants inertes.

Le taux d'alimentation est en ce cas de 10 litres normaux de gaz par gramme de cobalt et par heure. La durée de séjour est

de 50 minutes, car on ne tient pas compte de la restitution de gaz au cycle. La charge thermique se calcule comme suit : sur 120 m<sup>3</sup> normaux de gaz admis, il est transformé 98 m<sup>3</sup> de CO + 2 H<sub>2</sub>, développant ainsi une quantité de chaleur de 98 × 600 = 58.800 th. La surface réfrigérante du four de catalyse étant de 100 m<sup>2</sup>, la charge thermique est donc de 588 th. par m<sup>2</sup> et par heure.

*Exemple 7.* — On triple le taux d'alimentation en gaz suivant l'exemple 6 et l'on quintuple la quantité restituée au cycle. On obtient à une température de 240° C. un rendement de 140 gr. d'hydrocarbures du type essence et gas oil par m<sup>3</sup> normal de gaz primitif. La charge thermique des surfaces réfrigérantes est cette fois de 1.750 th. par m<sup>2</sup> et par heure, c'est-à-dire encore plus faible que la limite supérieure de :

$$500 \sqrt[3]{100} = 2.320 \text{ th. par mètre carré et par heure.}$$

*Exemple 8.* — On double encore une fois le taux d'alimentation en gaz suivant l'exemple 7 et, afin de maintenir le même taux de transformation relatif que suivant l'exemple 7, on porte à 255° C. la température du four. On n'obtient plus que 70 gr. d'essence et de gas oil ; il se forme en outre surtout du méthane et de l'anhydride carbonique. La charge thermique des surfaces réfrigérantes est de 3.600 th. par m<sup>2</sup> et par heure.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour transformer catalytiquement des mélanges gazeux renfermant des oxydes du carbone et de l'hydrogène en hydrocarbures de nature surtout paraffinique et oléfinique en présence de catalyseurs propres à la synthèse de l'essence, de l'huile et de la paraffine sous pression normale suivant Franz Fischer et à des températures à celle qui est nécessaire pour la formation exclusive du méthane, consistant à maintenir le taux d'alimentation en gaz au-dessus de 1 litre normal et avantageusement compris entre 2 et 20 litres normaux ou plus par heure et par gramme de métal agissant hydrogénativement présent dans la composition catalytique, l'espace de réaction dans lequel est disséminée la dite composition catalytique, ou la pression à laquelle on opère,

ou les deux à la fois, étant choisis assez grands pour que la durée du séjour du gaz dans la chambre de catalyse soit supérieure à 45 secondes, par exemple comprise entre 1 et 10 minutes. La température de réaction étant d'autre part réglée de manière que le dégagement de chaleur de réaction calculé en tant que charge thermique par mètre carré de surface réfrigérante des éléments réfrigérants noyés dans la composition catalytique, exprimée en thermies par heure, ne s'élève pas au-dessus de  $500 \sqrt[3]{p}$ ,  $p$  désignant la pression des gaz de la réaction.

2° On augmente la place occupée par la composition catalytique en disposant les granules de celle-ci de façon encombrante propre à augmenter leur espacement, le cas échéant en employant en même temps des éléments de remplissage occupant de la place, par exemple de la pierre ponce, des anneaux de Raschig, des boudins de fil métallique, etc.

3° Afin d'observer la durée de séjour suivant l'invention, on donne un grand volume aux pores de la composition catalytique, par exemple en employant des quantités proportionnellement élevées ou des compositions de support proportionnellement volumineuses, comme par exemple de la terre d'infusaires, du charbon actif, de la pierre ponce, etc.

4° On réalise la durée de séjour suivant la présente invention en augmentant la pression de réaction.

5° On emploie des compositions catalytiques comprenant moins de 33 % en poids, en particulier moins de 20 % en poids de métal agissant hydrogénativement et une composition de support assez volumineuse pour que chaque litre de composition catalytique en vrac renferme moins de 80 gr., en particulier moins de 50 gr., avantageusement 10 à 40 gr. de métal agissant hydrogénativement.

6° Lorsqu'on emploie des pressions de 20 atmosphères et plus et des catalyseurs qui, en outre d'hydrocarbures, donnent naissance surtout à de l'eau, on n'effectue la réaction au cours d'un seul passage du gaz de synthèse à travers le catalyseur que d'une façon suffisamment incomplète pour que le point de rosée de la vapeur d'eau ne soit pas atteint à l'intérieur de l'espace catalytique.

- 7° Entre la durée de séjour des gaz de synthèse dans la chambre de catalyse, exprimée en minutes, et le taux d'alimentation en gaz, exprimé en litres normaux par gramme de métal agissant hydrogénativement et par heure, on choisit un rapport supérieur à 1 et avantageusement compris entre 3 et 5 et même plus.
- 8° On effectue la synthèse dans plusieurs chambres de catalyse branchées à la suite les unes des autres.
- 9° On adjoint en cycle fermé les gaz finaux de la réaction au gaz de synthèse et le cas échéant on élimine au préalable complètement ou partiellement les produits de la réaction.

10° Le rapport entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène dans le gaz de synthèse est choisi supérieur à 1 : 2, en particulier supérieur au rapport de consommation de la composition catalytique considéré.

11° On augmente la capacité du four de catalyse jusqu'au quintuple du volume en vrac de la composition catalytique.

12° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures préparés par le procédé ci-dessus défini.

Société dite : METALLGESELLSCHAFT  
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration  
BOÉRY.