

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 924.909

Procédé perfectionné d'hydrogénation des oxydes de carbone.

Société dite : THE M. W. KELLOGG COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 19 décembre 1945, à 14^h 11^m, à Paris.

Délivré le 17 mars 1947. — Publié le 20 août 1947.

La présente invention a pour objet un procédé perfectionné d'hydrogénation des oxydes du carbone permettant d'obtenir des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés. Les oxydes du carbone traités comprennent non seulement l'oxyde de carbone proprement dit et le gaz carbonique mais aussi d'autres composés organiques qui contiennent le groupe carbonyle, tels que les cétones, les aldéhydes, les acylhalides, les acides organiques, ainsi que leurs sels et esters, les anhydrides acides, les amides, etc., dont la réaction avec l'hydrogène pour former d'autres composés oxygénés et des hydrocarbures est conduite à l'aide des catalyseurs et dans des conditions qui permettent la réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone ou le gaz carbonique.

Bien que le procédé perfectionné soit applicable à l'hydrogénation de ces composés d'oxygène et de carbone, qu'on a désignés sous le nom d'oxydes du carbone, pour produire à la fois des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés, l'invention est spécialement applicable à la production des hydrocarbures sur une large échelle par hydrogénation de ces oxydes du carbone et particulièrement de l'oxyde de carbone.

Quand on fait réagir un oxyde du carbone, tel que l'oxyde de carbone proprement dit, avec l'hydrogène pour produire un produit déterminé, il est nécessaire de mainte-

nir la température de réaction à une valeur pour laquelle les réactions qui conduisent au produit cherché l'emportent sur les réactions secondaires qui donnent des produits indésirables. Le réglage de cette température est très difficile, parce que les réactions amenées par l'hydrogénation des oxydes du carbone sont très exothermiques. Dans les précédentes installations industrielles où ces réactions se faisaient en phase vapeur, on avait trouvé nécessaire de placer le catalyseur, sous forme de grenaille d'une taille assez importante, dans des tubes ou boîtes allongés ayant une faible section transversale de façon à faciliter le passage rapide de la chaleur de réaction des centres des masses de catalyseur à un fluide réfrigérant qui entourait les tubes ou boîtes. Dans d'autres opérations, le catalyseur est placé à l'extérieur des tubes à travers lesquels circule le fluide réfrigérant. Mais, en aucun cas, il n'a été possible de placer une masse de catalyseur à plus de quinze millimètres environ de la surface réfrigérante. Pour réaliser la synthèse des hydrocarbures par ce procédé à une échelle industrielle, il est nécessaire d'avoir des milliers de ces tubes afin d'obtenir le contact nécessaire entre la surface de réfrigération et un corps catalyseur de volume adéquat.

Dans ces conditions, il est aussi nécessaire de soumettre les catalyseurs à un traitement

préliminaire prolongé dans lequel on fait passer sur le catalyseur les corps actifs de la réaction, à faible vitesse volumétrique ou dans un état dilué et à une température de réaction relativement basse inférieure à 175°C, afin de former sur le catalyseur un dépôt comprenant des hydrocarbures et d'autres composés organiques. C'est seulement après ce traitement préliminaire du catalyseur qu'il est possible de faire passer les corps actifs à une vitesse volumétrique suffisamment élevée dans la zone du catalyseur à la température qui permet la réaction désirée. L'accumulation préliminaire de dépôts sur le catalyseur à basse température réduit l'activité qu'avait le catalyseur à l'origine. Il semble que cela empêche qu'il ne se produise dans les tubes de catalyseur des zones de réactions intenses qui élèveraient la température à une valeur supérieure à la capacité qu'a l'appareil pour retirer la chaleur de ces zones particulières.

Même après ce traitement préliminaire la vitesse volumétrique admissible est limitée par la capacité qu'a l'appareil pour absorber la chaleur de la zone de réaction. Cette limitation vient de la nécessité dans laquelle on se trouve d'éviter, dans un endroit quelconque de la zone de réaction, une vitesse de réaction qui produirait plus de chaleur que l'appareil n'en peut retirer de cet endroit. Si on laisse la vitesse de réaction dépasser dans un endroit quelconque de la zone de réaction la vitesse pour laquelle la chaleur peut être retirée de cet endroit, la température s'élève au dessus de la température de réaction fixée. Cette surélévation locale de température change le caractère des réactions dans cet endroit et le méthane devient le produit principal. Comme les réactions qui produisent du méthane sont encore plus exothermiques que celles qui produisent des liquides, la surélévation de température augmente et s'étend dans la zone.

La présente invention consiste à mettre les corps actifs à l'état gazeux ou de vapeur en contact avec un catalyseur finement divisé dans des conditions telles que celui-ci soit suspendu au milieu des corps actifs sous forme d'une masse dense, pseudo-liqui-

de, turbulente dans laquelle les particules du catalyseur circulent à une vitesse élevée pour produire un mélange intime de la masse du catalyseur et retirer la chaleur due à la réaction de façon à régler la température de la réaction. La masse du catalyseur est contenue dans une chambre de réaction convenable et le mélange gazeux actif monte verticalement à travers cette masse à une vitesse suffisamment élevée pour maintenir la masse de la matière de contact en suspension dans le gaz. La rapidité du courant gazeux est maintenue suffisamment basse pour que la plus grande partie de la masse du catalyseur demeure pseudo-liquide et possède ainsi beaucoup des qualités d'un véritable liquide, en particulier sa fluidité et sa densité. En même temps, la vitesse est maintenue suffisamment élevée, dans la forme de l'invention que l'on recommande, pour produire dans la masse pseudo-liquide relativement dense de la matière finement divisée un mouvement à grande turbulence des particules qui les fait circuler à une vitesse élevée à travers toute la masse pseudo-liquide.

La masse fluidifiée ou fluidisée du catalyseur est très dense, et ressemble à ce point de vue à une masse tassée de la même matière. La densité de la masse fluidifiée n'est pas d'ordinaire inférieure à la moitié de celle de la matière tassée. Bien que la masse du catalyseur dense et turbulente ait été dite suspendue dans le courant gazeux, ceci n'implique pas que la masse du catalyseur se déplace comme un tout en suivant le courant gazeux. La masse du catalyseur est suspendue dans ce courant mais non pas entraînée par lui, bien qu'une partie du catalyseur puisse être enlevée à la masse dense fluidifiée et sortir de la masse du catalyseur dense et pseudo-liquide par entraînement du courant gazeux.

Le mélange gazeux est introduit dans la chambre de réaction par une conduite d'introduction située au bas de cette chambre et monte verticalement à travers la masse du catalyseur à maintenir fluidifié. Il est commode que la conduite d'introduction comprenne un ou plusieurs tuyaux dont la section totale soit nettement moindre que la dimension correspondante de la chambre

où doit demeurer la masse fluidifiée du catalyseur. Le courant gazeux pénètre ainsi dans la chambre de réaction à une vitesse relativement élevée ce qui empêche la sortie du catalyseur de la chambre de réaction en sens inverse du courant gazeux. A l'intérieur de la chambre de réaction la vitesse du courant gazeux diminue jusqu'à la valeur, nécessaire pour produire le degré voulu de fluidisation de la masse catalytique. Par raison de commodité, la vitesse du courant gazeux dans la chambre de réaction est donnée en vitesse théorique du courant gazeux à travers une chambre de réaction vide qu'on appellera vitesse superficielle. On emploie d'ordinaire des vitesses superficielles de 3 centimètres à 8 mètres par seconde. Mais il est évident que la vitesse du courant gazeux ne descend jusqu'à la valeur de la vitesse superficielle que si la chambre de réaction dépasse suffisamment le volume du catalyseur fluidisé pour permettre la plus grande séparation possible du courant gazeux et du catalyseur. Comme la concentration du catalyseur dans la masse fluidisée varie à partir d'un maximum situé en bas jusqu'à un minimum situé au sommet, la vitesse linéaire du courant gazeux devrait normalement diminuer quand il monte à travers la masse du catalyseur même s'il n'y avait pas de réaction. La proportion dans laquelle varie la densité de la masse fluidisée est fonction de la vitesse superficielle, la plus grande variation de cette densité ayant lieu pour des vitesses superficielles relativement élevées. La vitesse linéaire du courant gazeux est également fonction de la contraction de volume que subissent les corps actifs quand la réaction a lieu et de la détente de vaporisation des liquides réfrigérants. La vitesse superficielle au sommet de la chambre de réaction peut donc être inférieure ou supérieure à celle du bas.

Si la chambre de catalyse ou de réaction est un peu plus grande que le volume occupé par la masse fluidisée, le catalyseur y apparaîtra réparti en deux phases qu'on peut distinguer à la vue. La première de ces phases est la masse pseudo-liquide, relativement dense du catalyseur fluidisé, déjà décrite, qui occupe la partie basse de

la chambre et comprend presque tout le catalyseur qui se trouve dans cette chambre. Cette phase est appelée la phase dense. La seconde phase qui occupe la partie supérieure de la chambre de réaction est une phase diffuse dans laquelle la concentration de la matière est beaucoup moindre, et d'un ordre de grandeur différent, que la concentration moyenne de la phase dense. On peut dire que la phase diffuse est une zone de dégagement dans laquelle les solides soulevés au dessus de la phase dense par le courant gazeux s'en dégagent dans la proportion où ils sont maintenant en excès pour la capacité porteuse du courant gazeux à la vitesse la plus basse atteinte par le courant gazeux dans la chambre de réaction. Dans la phase diffuse, la concentration du catalyseur dans le courant gazeux diminue quand celui-ci continue à monter jusqu'à un minimum qui approche de la capacité porteuse du courant pour la vitesse superficielle. Entre la phase dense de concentration élevée et la phase diffuse de concentration faible, il y a une zone relativement étroite où la concentration des solides passe sur une courte distance de la concentration élevée de la phase dense à la faible concentration de la phase diffuse. Cette zone à l'apparence d'une surface de séparation ou interface entre deux phases distinctes à la vue.

Bien que l'invention vise les opérations dans lesquelles on utilise un catalyseur à particules de dimensions suffisamment grandes pour qu'il n'y ait pratiquement aucune partie du catalyseur qui soit entraînée par le courant gazeux à la vitesse superficielle, le procédé recommandé implique d'ordinaire l'utilisation d'une matière de contact et de conditions de fonctionnement tels qu'une partie de cette matière de contact soit entraînée par le courant gazeux à la vitesse superficielle. Cela vient de ce que ces matières de contact finement divisées ont l'avantage de présenter un rapport de la surface au volume plus élevé et d'offrir le meilleur rendement pour la transmission de la chaleur entre les particules; et en outre de ce que pour obtenir un mélange suffisant de la masse d'un catalyseur de section importante, il faut d'ordinaire utiliser des

vitesse superficielles qui entraînent une partie du catalyseur finement divisé dans le courant gazeux. Dans le mode opératoire que l'on recommande, un plus grand tasse-
 5 ment n'est pas suffisant pour dégager tout le catalyseur du courant gazeux quand celui-ci sort de la phase dense de la masse du catalyseur. Il est donc nécessaire de prévoir dans la chambre de réaction un disposi-
 10 tif pour séparer du courant gazeux le catalyseur entraîné ou pour compléter la masse du catalyseur par addition intermittente ou continue de catalyseur finement divisé dans la chambre de réaction. Le catalyseur
 15 à ajouter à la masse en suspension peut être entraîné par le courant gazeux qui entre et être ainsi porté dans la chambre, où il peut être ajouté directement dans celle-ci en un point situé au-dessus du conduit d'intro-
 20 duction du gaz. Le catalyseur ainsi admis dans la chambre de réaction peut comprendre du catalyseur frais ou du catalyseur antérieurement entraîné hors de la chambre. Le catalyseur ainsi récupéré et renvoyé,
 25 peut être soumis après récupération à un traitement approprié, tel qu'un refroidissement et une régénération. Le courant gazeux quitte le sommet de la chambre de réaction par une conduite de sortie qui est
 30 ordinairement de section sensiblement plus faible que celle de la chambre. Ceci crée un passage de sortie des gaz à vitesse élevée, autour duquel se trouve une zone où la vitesse du gaz s'accélère. Plus cette zone de
 35 vitesse accélérée du gaz est proche de la phase dense, plus grande est la concentration des solides dans le courant gazeux qui pénètre dans la zone et plus grande est la quantité de solides qu'il faut récupérer du
 40 courant de sortie ou séparer au moyen d'un dispositif spécial dans la chambre de réaction. Cette quantité approche de la capacité porteuse du courant gazeux de sortie à vitesse élevée quand on veut maintenir le
 45 niveau supérieur de la phase dense au voisinage de la zone de vitesse accélérée.

Dans le mode opératoire recommandé, le volume de la chambre de réaction dépasse
 suffisamment le volume nécessaire de la
 50 masse du catalyseur fluidisé dense pour fournir une phase diffuse relativement grande dans laquelle un dégagement impor-

tant du catalyseur à partir du courant gazeux se produit par simple décantation. La
 55 partie du catalyseur qui est encore entraînée est récupérée à partir du courant gazeux en dehors de la chambre de réaction, ou bien l'on dispose dans la chambre un dispositif de séparation.

L'opération commence par le chargement 60 de la chambre de réaction au moyen d'une quantité de matière de catalyse qui doit être équivalente à la masse de catalyseur maintenue dans la chambre en phase dense. Ensuite, on amorce le passage du courant
 65 gazeux dans la chambre de réaction, de bas en haut à travers la masse du catalyseur à une vitesse qui fluidise la masse c'est-à-dire la change en un pseudo-liquide relativement dense dont les particules ont un
 70 mouvement de turbulence élevé. En même temps, si nécessaire, on commence à ajouter du catalyseur finement divisé dans la chambre de réaction à un débit équivalent au débit de sortie du catalyseur entraîné
 75 hors de la chambre par le courant gazeux. On peut aussi créer initialement dans la chambre de réaction la phase pseudo-liquide dense et à turbulence élevée en faisant passer alternativement le courant gazeux dans
 80 une chambre de réaction à peu près vide et en introduisant le catalyseur solide finement divisé dans cette chambre à un débit plus grand que la capacité porteuse du courant gazeux à la vitesse superficielle imposée
 85 par les dimensions de la chambre. Il résulte de ce chargement en excès sur celui du courant gazeux que la phase dense désirée s'établira progressivement dans la chambre de réaction. Quand la hauteur de la
 90 phase dense dans la chambre est suffisante pour donner le volume du catalyseur correspondant à la vitesse volumétrique nécessaire des corps actifs dans la zone de réaction, on règle le débit d'introduction des
 95 solides dans la chambre à la valeur correspondant au débit de sortie par entraînement.

On commence la réaction en chauffant la masse de catalyseur fluidisé à une température permettant le commencement de la
 100 réaction. Ensuite, il est nécessaire de refroidir la masse de contact fluidisée pour maintenir la température de réaction à la valeur voulue. C'est une caractéristique de

cette façon de procéder que la circulation des particules dans la masse fluidisée amène un échange de chaleur rapide et efficace entre les diverses parties de la masse fluidisée

5 ce qui maintient dans la masse un état uniforme. Par conséquent on peut retirer de la zone de réaction l'excès de chaleur de réaction en refroidissant une partie de la masse fluidisée. Ceci peut être fait en partie
10 en introduisant le gaz de réaction préalablement refroidi; mais il est d'ordinaire nécessaire de prévoir d'autres moyens pour retirer la chaleur du catalyseur, par exemple un échange de chaleur indirect comme
15 celui qu'on va indiquer.

Pour que l'état pseudo-liquide et turbulent se produire dans la phase dense, il est désirable qu'au moins une partie importante de la masse du catalyseur consiste en
20 particules dont la vitesse de décantation libre soit inférieure à la vitesse superficielle à l'intérieur de la chambre de réaction, ce qui les rend capables d'être entraînées par le courant gazeux. La masse du catalyseur
25 peut consister avantageusement en un mélange de particules dont les dimensions varient entre 40 et 400 microns (diamètre moyen). Mais il peut y avoir des particules de diamètres supérieurs et inférieurs. La
30 masse du catalyseur peut consister entièrement en particules d'une seule matière ou en un mélange de particules ayant des propriétés catalytiques différentes. Par exemple,
35 on peut inclure dans la masse catalytique des matières inertes finement divisées.

Les catalyseurs employés sont ceux qui favorisent la réaction de l'hydrogène sur les oxydes du carbone et qui peuvent être préparés dans des conditions physiques convenant à la façon spéciale dont le catalyseur
40 doit être employé dans le procédé perfectionné. On peut utiliser le cobalt, le nickel et le fer avec ou sans supports ou corps favorables à la réaction convenables. Bien
45 qu'on ait trouvé que le kieselguhr était un support supérieur pour les procédés précédents qui ont cette réaction pour objet, il apparaît maintenant que l'argile est supérieure pour le procédé perfectionné. On a
50 trouvé satisfaisant un catalyseur qui comprend une proportion prédominante d'argile bentonite comme support combinée avec

du cobalt et une proportion inférieure d'un corps favorisant la réaction tel que l'oxyde de thorium, l'oxyde de manganèse ou la ma- 55 gnésie.

La proportion dans laquelle l'oxyde de carbone et l'hydrogène se trouvent dans le mélange amené dans la zone de réaction peut être modifiée suivant le caractère du 60 catalyseur et les propriétés du produit que l'on veut obtenir. Dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, l'hydrogène et l'oxyde de carbone peuvent être amenés dans la chambre de réaction dans des proportions 65 qui ont été trouvées satisfaisantes pour les opérations précédentes à couches fixes. On emploie d'ordinaire des proportions H₂/CO variant de 1/1 à 2/1.

Les conditions d'opération sont généralement 70 semblables à celles qu'on employait dans les opérations précédentes à couches fixes. Le courant gazeux peut traverser la chambre de réaction à une vitesse volumétrique superficielle de 100 à 1000 volumes 75 (mesurés dans les conditions normales de température et de pression) de gaz par heure et par volume de catalyseur fluidisé en phase dense. La température à utiliser dépend dans une large mesure de la nature du 80 catalyseur. On utilise d'ordinaire le cobalt et le nickel entre 175° et 205° C tandis que le fer demande des températures comprises entre 232° et 315° C. La pression employée peut varier entre la pression atmosphérique 85 et des pressions supérieures à la pression atmosphérique qui ne donnent pas de condensation dans la chambre de réaction.

Conformément à l'une des caractéristiques de la présente invention, la masse tur- 90 bulente du catalyseur suspendu dans la phase dense est maintenue à la température de réaction voulué par injection directe dans la phase dense de liquides qui se vaporisent dans les conditions de température, pression 95 et concentration de la réaction. Les quantités de ces liquides injectés et leur répartition dans la zone de réaction sont réglées de façon à produire une vaporisation pratiquement instantanée des liquides, ce qui 100 empêche la formation d'agglomérés dans la masse du catalyseur. Au cours des opérations qui produisent dans la masse du catalyseur un haut degré de turbulence grâce

auquel les particules du catalyseur circulent à une vitesse relativement élevée. On peut injecter les liquides pratiquement dans une partie quelconque de la phase dense. Si les conditions de l'opération sont telles que la circulation du catalyseur est moins rapide, il est nécessaire de concentrer des liquides injectés dans la partie de la phase dense où la réaction est la plus rapide. Les liquides ainsi vaporisés sont retirés de la zone de réaction avec les produits de la réaction et les gaz qui n'ont pas réagi ; ils sont ensuite séparés des produits de la réaction en dehors de la chambre de réaction. Avec ce procédé perfectionné, on n'a pas besoin de retirer le catalyseur de la chambre de réaction en quantité plus importante que celle qui est nécessaire pour le traitement de régénération et l'extraction des produits paraffineux. Cependant, il est bon de maintenir un volume de dégagement relativement grand au-dessus de la phase dense de la chambre de réaction pour permettre à une quantité importante de la matière de contact entraînée de se séparer en quantité importante du courant gazeux à l'intérieur de la chambre de réaction. La fraction du catalyseur qui est entraînée en dehors de la chambre peut être limitée à la quantité qu'on désire extraire pour traitement à l'extérieur ou au minimum qu'il est possible d'atteindre par un réglage approprié des facteurs dont on a parlé plus haut. Le catalyseur retiré de la chambre de réaction pour régénération ou récupération de la paraffine peut être extrait directement de la phase dense à un point plus bas de la chambre. Le liquide injecté pour régler la température dans la zone de réaction est nécessairement un liquide qui se vaporise complètement aux conditions de température, pression et concentration de la réaction. Le liquide le plus simple et le plus facile à se procurer qui remplisse les conditions est l'eau mais dans certains cas son utilisation est à écarter parce que l'eau agit d'une façon nuisible sur le catalyseur. Il vaut mieux que le liquide de refroidissement ne réagisse pas sur le catalyseur et pour cette raison on obtient d'ordinaire un résultat satisfaisant en employant une partie du liquide produit par l'appareil surtout quand

ce liquide est très saturé. Par exemple, dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone destinée à produire un mélange d'hydrocarbures, on obtient un naphre léger qui peut être employé comme liquide de refroidissement. On récupère cette matière dans le dispositif de récupération du produit et on l'emploie à nouveau. Au lieu de naphre léger, on peut employer une fraction à point de distillation plus élevée ou plus bas. On peut aussi employer des matières analogues obtenues d'une façon quelconque. Mais dans ce cas il faut éviter d'introduire des composés pernicieux tels que les composés sulfurés qui peuvent attaquer le catalyseur. Pour cette raison il est de beaucoup préférable d'utiliser comme fluide réfrigérant un liquide produit par l'appareil.

Cette caractéristique de l'invention va être exposée d'une façon plus détaillée à l'aide du dessin annexe et en se reportant aux opérations spécifiques qui réalisent l'invention sur le dessin, la fig. 1 est un schéma de l'appareil qui met en œuvre l'invention et la fig. 2 est une vue en élévation, avec coupes partielles, de la chambre de réaction utilisée pour les opérations spécifiques qui vont être décrites.

Si l'on se reporte à la fig. 1, on voit que la chambre de réaction 10 est chargée d'une certaine quantité de catalyseur en poudre qui, après avoir été fluidisé par le passage des vapeurs actives qui le traversent en montant dans la chambre, forme une phase dense pseudo-liquide à la partie inférieure de la chambre. La charge gazeuse qui comprend, par exemple, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans la proportion habituelle, est introduite à la partie basse de la chambre de réaction 10 par un tuyau 11 qui vient d'un compresseur 12. Les dimensions de la chambre 10 et la quantité de catalyseur sont fixées de façon que la suspension de la manière de contact catalytique dans le courant de gaz introduit par le tuyau 11 produise une phase dense dont la surface supérieure soit à un niveau suffisamment bas pour laisser un espace de dégagement assez grand au-dessus de la phase dense. Le niveau supérieur de la phase dense, c'est-à-dire la surface de séparation ou interface entre la phase dense et la phase

diffuse dans la chambre 10 est indiqué par 13. Conformément au procédé de mise en œuvre de l'invention que l'on recommande, une séparation nette du catalyseur entraîné se produit dans la zone qui surmonte la phase dense, en sorte que la quantité de catalyseur entraîné hors de la chambre de réaction par le courant qui en sort à une vitesse élevée, est réduite au minimum. La sortie à grande vitesse du gaz se fait par un tuyau 14 dont une extrémité aboutit à la partie supérieure de la chambre 10 et l'autre va à un séparateur convenable tel qu'un séparateur à cyclone 15.

Les gaz actifs pénètrent dans la chambre 10 par le tuyau 11 à une vitesse élevée telle que la matière de catalyse finement divisée qui se trouve dans la chambre 10 ne puisse pas descendre de celle-ci dans le tuyau 11. La charge initiale de catalyseur ou catalyseur frais peut être introduite dans la chambre 10 de réaction par entraînement du courant gazeux du tuyau 11 à partir d'un tuyau 11a. Quand les gaz actifs pénètrent dans la chambre 10 en venant du tuyau 11, ils subissent une diminution importante de vitesse. Le taux de chargement des gaz actifs dans la chambre 10 est réglé de façon à produire dans celle-ci une vitesse dirigée vers le haut qui suspend le catalyseur dans le courant gazeux et donne un mélange intime de la masse du catalyseur grâce auquel les particules du catalyseur circulent dans toute la phase dense. Les gaz actifs peuvent être introduits par le tuyau 11 dans la chambre 10 à une température relativement basse car ils sont chauffés à la température de réaction au contact du catalyseur chaud qui circule dans la chambre 10. Avant de commencer l'opération, on peut amener le catalyseur à la température de réaction en préchauffant momentanément la charge gazeuse au moyen d'un réchauffeur 16, par exemple. Quand la réaction a commencé, le préchauffage de la charge gazeuse en 16 peut être inutile et même indésirable.

Quand les gaz actifs et les produits de la réaction quittent la phase dense par la surface de séparation 13, ils traversent le reste de la chambre 10 à une vitesse encore plus faible et le catalyseur entraîné se sépare du courant gazeux. Il est préférable

que la hauteur de la chambre de réaction soit suffisante pour permettre le dégagement du catalyseur entraîné au point où la concentration du catalyseur dans le courant gazeux tombe à une valeur de l'ordre de grandeur de la capacité porteuse du courant gazeux à la vitesse superficielle.

Le mélange des gaz actifs des produits de la réaction et du catalyseur entraîné restant passe par le tuyau 14 dans le séparateur 15 à cyclone où une proportion importante de catalyseur entraîné est séparée. Le catalyseur ainsi séparé en 15 retourne directement à la chambre de réaction 10 au moyen d'un tuyau plongeur convenable 17 qui descend dans la chambre jusqu'à un point situé au-dessous de la surface 13 de séparation. Il est préférable que l'extrémité inférieure du tuyau plongeur 17 soit tournée vers le haut comme on l'a figuré pour ne laisser passer que le moins possible de gaz de réaction dans le tuyau 17. Le catalyseur qui descend dans le tuyau plongeur 17 peut être aéré si nécessaire par injection de gaz inertes tels que de la vapeur d'eau au moyen d'un dispositif non représenté.

Le courant gazeux sort du séparateur 15 par le tuyau 18 qui communique avec un deuxième séparateur 19 de catalyseur de construction et de disposition semblables à celles du séparateur 15. Dans le séparateur 19 se produit une nouvelle séparation des parties du catalyseur qui ont été entraînées et les solides ainsi séparés sont renvoyés dans la chambre 10 de réaction par un tuyau plongeur 20.

Étant donné que la réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone est très exothermique et qu'il est nécessaire de maintenir la zone de réaction, c'est-à-dire la phase dense du catalyseur située au-dessous de la surface de séparation 13, à une température qui favorise la formation du produit cherché, il est nécessaire de retirer la chaleur de réaction de la zone de réaction à mesure qu'elle se développe. Conformément à la présente caractéristique de l'invention, la chaleur de la zone de réaction est enlevée par injection de liquides qui sont vaporisés par la chaleur de réaction. Il en résulte une température sensiblement uniforme dans la phase dense qui constitue la zone de réac-

tion parce que la grande vitesse de circulation du catalyseur dans la phase dense permet un échange de chaleur effectif entre les particules de catalyseur chaudes et les particules refroidies par l'évaporation du liquide.

Dans la réalisation recommandée de l'invention, une huile relativement légère produite par les opérations en cours sert de fluide réfrigérant. Mais il faut comprendre qu'on utilise cette huile surtout pour raison de commodité car un liquide convenable d'origine quelconque peut être utilisé. Ce liquide est retiré du dispositif par un tuyau 21 qui communique avec une tubulure 22. Comme la réaction est plus intense près de l'endroit où entrent les gaz de réaction la chaleur de réaction se développe surtout dans le bas de la phase dense. En conséquence, la tubulure 22 est placée à l'endroit de la partie inférieure de la phase dense où la production de chaleur est la plus grande ou près de cet endroit. Cependant il peut être avantageux d'introduire le liquide réfrigérant en un point plus élevé de la phase dense, au lieu de l'introduire dans le bas de la phase dense, ou en même temps qu'on l'y introduit. Par exemple, une dérivation 23 peut relier le tuyau 21 à une tubulure 24 placée à la partie supérieure de la phase dense. Il peut être préférable d'introduire le liquide réfrigérant en 24 pour éviter un arrêt de la réaction qui pourrait se produire à l'endroit où les particules de catalyseur situées dans la zone de plus grande réaction sont refroidies. On peut encore introduire tout ou partie du liquide réfrigérant par un pulvérisateur convenable 25 placé au-dessus de la phase dense. Le pulvérisateur 25 est relié au tuyau 21 par une dérivation convenable 25a.

La quantité de liquide réfrigérant introduite par les tubulures 22, 24 et 25 est réglée de façon à correspondre à ce qui peut être complètement évaporé dans la zone de réaction. Il est également préférable d'employer un liquide qui se vaporise rapidement dans les conditions de la réaction ce qui limite le temps pendant lequel le liquide reste en contact avec le catalyseur. De cette façon on évite l'agglomération des particules du catalyseur. Le liquide réfrigérant

vaporisé monte avec le courant gazeux qui s'écoule par le tuyau 14.

Le courant gazeux comprenant les gaz qui n'ont pas réagi, les produits sous forme de vapeur ou de gaz et le liquide réfrigérant vaporisé ainsi qu'une certaine quantité résiduelle de catalyseur entraîné sort du séparateur 19 par le tuyau 21 qui communique avec la partie inférieure d'une tour 27 d'endèvement du catalyseur et de fractionnement. Cette tour 27 est partagée par un plateau purgeur 28 en section inférieure et supérieure. La section inférieure sert surtout à extraire le catalyseur entraîné et à condenser les constituants à haute température du produit. Bien qu'il s'y fasse un peu de fractionnement, les chicanes 29 sont disposées surtout pour permettre un contact intime des gaz avec le courant de circulation du liquide qui descend sur les chicanes à la rencontre de la colonne de gaz qui monte vers le haut. De cette façon, le catalyseur entraîné est séparé du courant gazeux par condensation des liquides qui se trouvent dans le courant gazeux et par frottement du courant de circulation du liquide. Le précipité qui se forme est repris au bas de la tour 27 par un tuyau 30 en un point de la tour 27 situé juste au-dessous du plateau 28. La condensation et le fractionnement sont obtenus par chauffage du précipité dans le bas de la tour 27 au moyen d'un dispositif de chauffage 31 et par refroidissement en 32 du liquide qui circule dans le tuyau 30. Une pompe 33 placée sur le trajet du tuyau 30 fait circuler le précipité.

À la partie supérieure de la tour 27, la température est réglée de façon à séparer un condensat consistant en un produit liquide qui distille au-dessus de la température de distillation de l'essence. Un dispositif permettant un contact convenable du gaz et du liquide aide au fractionnement. Le condensat se rassemble sur le plateau purgeur 28 et est retiré comme produit de l'opération par le tuyau 34. Pour lui donner une désignation, on a appelé ce produit « gas-oil » mais il est entendu que ses caractéristiques de distillation varient avec la quantité d'huile que l'on sépare comme condensat en dessous du plateau 28. Il est entendu, en outre, que l'on donne la sépa-

ration de cette fraction uniquement à titre d'exemple de la récupération d'un produit liquide intermédiaire. Il est évident qu'on peut prendre des dispositions pour fractionner le liquide en un nombre de fractions quelconque.

Les gaz et vapeurs non condensés sortent du haut de la tour 27 par le tuyau 35 qui communique avec un séparateur 36. Les gaz et vapeurs qui passent dans le tuyau 35 sont refroidis en 37 suffisamment pour qu'il y ait une condensation nette des liquides et des gaz à point de distillation plus élevé, tels que ceux qui ont trois ou quatre atomes de carbone par molécule. Ce condensat se sépare en 36 des gaz non condensés et une partie du condensat est renvoyée par le tuyau 38 à la tour 27 où il sert de reflux. De cette façon, la partie supérieure de la tour 27 est refroidie, ce qui effectue la condensation voulue des liquides à point de distillation plus élevé. Une rectification est faite par les vapeurs chaudes qui montent en traversant le plateau 28 et chauffent le condensat qui s'est rassemblé sur ce plateau suffisamment pour en séparer l'essence. Si la chaleur fournie de cette façon est insuffisante on peut placer sur le plateau 28 des serpentins de chauffage ou un dispositif de redistillation.

Les gaz non condensés séparés en 36 sont extraits par le tuyau 39 qui communique avec le fond d'un absorbeur 40. Dans l'absorbeur 40 le courant gazeux rencontre un courant descendant d'absorbant hydrocarboné huileux. Cette huile peut être une huile quelconque d'hydrocarbure convenable telle qu'un produit de l'opération de la nature d'un gasoil ou d'une huile lourde. Cette opération sert à débarrasser le courant gazeux des hydrocarbures légers qu'on désire inclure dans le produit liquide. Les gaz ainsi dépouillés sont extraits de l'absorbeur 40 par un tuyau 41. L'absorbant enrichi est extrait du bas de l'absorbeur 40 par un tuyau 42 qui communique avec le haut d'une tour d'épuration 43. Cet absorbant enrichi peut être préchauffé pendant son passage dans le tuyau 42 par échange de chaleur avec l'absorbant non enrichi en 44 et par un dispositif spécial de chauffage 45. Dans la tour d'épuration 43, l'absorbant

enrichi est encore chauffé par application dans le bas de la tour 43 d'une chaleur suffisante pour vaporiser les hydrocarbures légers absorbés de la tour 40. Un contact entre gaz et liquide est assuré d'une façon convenable dans la tour 43 pour aider la séparation des hydrocarbures absorbés et de l'absorbant. L'absorbant épuré est renvoyé à la tour 40 par le tuyau 42a au moyen de la pompe 43a et refroidi pendant ce trajet en 44 et 45a. Les hydrocarbures légers vaporisés sortent du haut de la tour 43 par le tuyau 47 d'où ils retournent au séparateur 36, au moyen d'un compresseur 48. Une condensation à peu près complète de ces hydrocarbures est effectuée par refroidissement en 49.

Le condensat, accumulé dans le séparateur 36, peut être extrait comme produit de l'opération par le tuyau 50 muni d'une pompe 51. Dans une variante de l'invention, cette huile peut être employée comme liquide réfrigérant pour la chambre de réaction 10. Le tuyau 21 est alors relié au tuyau 50 comme figuré et une partie de l'huile qui passe par le tuyau 50 est dérivée pour être injectée dans la chambre de réaction 10 de la façon qu'on a déjà exposée.

Le précipité qui circule dans la partie basse de la tour 27 et dans le tuyau 30 reçoit continuellement une adjonction d'huile et de catalyseur provenant de la réaction en cours. En conséquence, une partie de ce précipité est dérivée du tuyau 30 par le tuyau 52 et envoyée à un décanteur 53. Dans le décanteur 53, le précipité est traité de façon à séparer la plus grande partie de l'huile du catalyseur solide. L'huile est extraite séparément du décanteur 53 par le tuyau 54 comme produit définitif. Le catalyseur solide, séparé, est extrait du décanteur 53 par le tuyau 55 dans lequel il est mélangé à une huile légère de façon à former un précipité. L'huile qui sert à cette opération passe du tuyau 50 au tuyau 55 par un tuyau 56. Le précipité reconstitué est pompé par une pompe 57 qui l'amène par un tuyau 55 en un point convenable de la chambre de réaction 10. De cette façon, le catalyseur séparé en 53 est renvoyé dans la zone de réaction pour être à nouveau utilisé comme un précipité dont la matière de

transport est une partie de l'huile légère injectée d'ordinaire dans la chambre de réaction 10 comme fluide réfrigérant. La partie liquide du précipité introduite dans la
 5 chambre 10 par le tuyau 55 est promptement vaporisée et la partie solide du précipité revient à sa forme première comme catalyseur à peu près sec qui est rapidement dispersé dans la phase dense de la zone de
 10 catalyse de la chambre 10 de réaction.

Bien que le produit liquide de l'opération récupéré en 50 convient parfaitement à l'emploi de fluide réfrigérant et à la formation de précipité avec le catalyseur récupéré, il
 15 est évident que ce rôle peut être joué par un liquide analogue ou différent produit en dehors des opérations. Il est seulement nécessaire que le fluide réfrigérant soit rapidement vaporisé à la température de la réaction pour empêcher l'agglomération des particules du catalyseur. Au lieu d'employer la fraction à points de distillation étendus représentée par le produit récupéré en 50, il peut être préférable d'utiliser une fraction
 20 à points de distillation relativement resserrés obtenue comme produit définitif.

Pour obtenir cette fraction à points de distillation resserrés, on peut dériver une partie du liquide qui passe dans le tuyau
 30 50 et l'envoyer par le tuyau 58 dans une tour 59 de débutanisation. Dans la tour 59, la température et la pression sont réglées de façon à séparer un produit de fond comprenant une essence débutanisée qui est
 35 extraite par le tuyau 60 et un produit de tête consistant essentiellement en hydrocarbures légers à trois ou quatre atomes de carbone par molécule. Une fraction intermédiaire à points d'ébullition relativement
 40 serrés est séparée sous forme de condensat liquide sur un plateau purgeur 61 qui est placé en un point convenable de la tour 59 au-dessus du point de chargement. Le condensat ainsi séparé est extrait par le tuyau
 45 62 qui communique avec le tuyau 50 de la façon qu'on a indiquée à propos de la communication des tuyaux 56 et 21. Un dispositif de réfrigération 63 du tuyau 50 permet un premier refroidissement du liquide
 50 réfrigérant à une température quelconque.

Les gaz qui passent dans le haut de la tour 59 sont extraits par un tuyau 64 com-

muni quant avec un tambour 65 de reflux. Un dispositif de refroidissement permet en
 60 d'effectuer une condensation à peu près 55 complète des gaz. Le condensat ainsi obtenu est séparé à l'intérieur du tambour 65 et une partie de ce condensat est renvoyée à la tour 59 comme reflux par le tuyau 67, le reste étant extrait comme produit définitif 60 par le tuyau 68. Les gaz non condensés séparés dans le tambour 65 peuvent être envoyés dans l'absorbant 40 par le tuyau 69 qui relie le tambour 65 au tuyau 32.

Au lieu des huiles relativement légères des
 65 tuyaux 50 et 62, une huile plus lourde, telle que le gas oil du tuyau 34 ou l'huile du tuyau 54, peut être utilisée, au moyen de tuyaux convenables, non figurés, comme
 70 huile réfrigérante.

On va exposer cette caractéristique de l'invention en plus grands détails en se reportant aux opérations spécifiques qui ont lieu dans la chambre de réaction à petite
 75 échelle représentée sur la fig. 2. Sur cette figure, l'appareil est représenté en quatre parties réunies en A-A, B-B, C-C. L'appareil de la fig. 2 comprend essentiellement
 80 trois parties qui sont : une chambre de réaction 70, une enveloppe 71 entourant la chambre 70 et un filtre à catalyseur 72 placé au-dessus de la chambre 70. Celle-ci est un cylindre allongé relié à un tuyau 73 d'introduction à grande vitesse au moyen d'une
 85 pièce conique 74. Une chemise 71, qui part d'un point voisin du haut de la chambre de réaction 70 et descend jusqu'à un point suffisamment bas pour enfermer une longueur appréciable du tuyau 73, peut contenir une
 90 masse liquide, telle que de l'eau, ou du « Dowtherm ». Ce liquide régle de la température est maintenu dans un espace annulaire qui entoure la chambre 70 sous une pression telle qu'il puisse bouillir à la
 95 température nécessaire pour laisser le liquide produire la température de réaction désirée. Les vapeurs produites par la chaleur de réaction sont extraites par le tuyau 75 en haut de la chemise 71. Le tuyau 75 communique avec un condenseur, non figuré, où
 100 les vapeurs sont refroidies et condensées et d'où elles sont renvoyées à la chemise 71 par le tuyau 76.

Le reste de l'appareil de la fig. 2, placé

au-dessus de la chambre de réaction 70 et en communication avec lui, est le filtre 72 du catalyseur qui sert à séparer le catalyseur entraîné en dehors de la phase dense vers le haut de la chambre 70. L'extrémité supérieure de celle-ci est reliée par une pièce conique 76 à un conduit élargi 77. Ce conduit sert à agrandir le passage du courant gazeux qui sort de la chambre de réaction et décroît par suite la vitesse ascensionnelle des gaz, ce qui produit un dégagement partiel des solides du courant gazeux. Le conduit 77 est relié par une tubulure 78 aux conduits 79 et 80, de construction et de diamètre semblables au conduit 77. Chacun des conduits 79 et 80 est muni d'un filtre intérieur qui a été représenté en 81 dans la partie du conduit 80 figurée en coupe. Le filtre 81 est fait de matière poreuse perméable aux gaz et aux vapeurs qui sortent de la chambre 70 de réaction mais imperméable aux solides entraînés par eux. Le filtre 81 est de forme cylindrique et fermé à son extrémité inférieure. Les dimensions par rapport au conduit 80 sont telles qu'il puisse exister un espace annulaire assez grand entre l'extérieur du filtre 81 et la paroi intérieure du conduit 80 pour le passage des gaz et du catalyseur entraîné vers le haut, autour de la surface extérieure du filtre 81. La partie supérieure du filtre 81 est montée dans un dispositif 82 de fermeture de façon que les gaz et les vapeurs en provenance de la chambre 70 puissent passer à travers le filtre 81 et atteindre le tuyau de sortie 83. Un filtre semblable est disposé de la même façon dans le conduit 79.

Les pièces principales de l'appareil de la fig. 2, en dehors des filtres, sont faites de tubes d'acier extra dur. La chambre de réaction 70 comporte une longueur de 3,90 m. de tube d'acier extra dur de 50 millimètres d'un diamètre intérieur de 40 millimètres et d'un diamètre extérieur de 60 millimètres. Le tuyau 73 est un tube d'acier de 13 millimètres extra dur, d'un diamètre intérieur de 14 millimètres, 13 centimètres environ de ce tube étant enfermés dans la chemise 71.

La pièce conique 74 a environ 75 millimètres de longueur. La chemise est un tronçon de tube d'acier de 100 millimètres extra

dur, d'un diamètre intérieur de 97 millimètres. Le tuyau 75 est un tube d'acier de 50 millimètres extra dur. Les extrémités de la chemise 71 sont formées par fermeture des extrémités du tube d'acier de 100 millimètres d'une façon convenable quelconque comme figuré. Les conduits 77, 79 et 80 et la tubulure 78 sont faits d'un tube d'acier de 150 millimètres extra dur, d'un diamètre intérieur de 140 millimètres. La longueur totale de l'ensemble filtrant représenté par ces conduits et par la pièce 76 est de 1,55 m. Le filtre 81 a une longueur approximative de 0,90 m. et environ 113 millimètres de diamètre extérieur, les parois du filtre ayant à peu près 20 millimètres d'épaisseur. Le conduit de sortie à grande vitesse en 83 est formé d'un tube d'acier de 13 millimètres extra dur.

L'injection des fluides réfrigérants dans la chambre de réaction 70 est faite par les ajustages 84, 85 et 86 qui sont placés à 40 centimètres, 168 centimètres et 305 centimètres, respectivement, au-dessus du bas de la chambre 70 qui est la jonction entre la chambre 70 et la pièce conique 74. Les ajustages 84, 85 et 86 sont des tubes d'acier d'un diamètre intérieur d'environ 8 millimètres et présentant un orifice d'un diamètre d'environ 1,6 mm.

Des thermocouples de mesure de la température dans la zone de réaction sont placés au centre de la chambre de réaction 70 à des niveaux situés à 15 centimètres, 45 centimètres, 75 centimètres, 135 centimètres, 195 centimètres et 355 centimètres au-dessus du tuyau 73.

Le dispositif de filtrage du catalyseur constitué par le filtre 81 et l'élément correspondant du conduit 79 permet de séparer à peu près complètement le catalyseur finement divisé du courant sortant de vapeurs et de gaz. Les filtres des conduits 79 et 80 sont employés alternativement pendant le fonctionnement en sorte que le courant des gaz et des vapeurs et des particules solides entraînés passe du conduit 77 par la tubulure 78 dans l'un ou l'autre des conduits 79 et 80. Le filtre qui n'est pas employé est alors soumis à un traitement destiné à faire sortir les particules solides qui se sont accumulées à la surface extérieure du filtre pen-

dant que celui-ci était en fonction. Ce traitement consiste à faire passer à l'intérieur du tuyau de sortie habituel un courant gazeux qui traverse le filtre en sens inverse de la direction normale. Le courant gazeux utilisé dans ce but sort du filtre pour aller dans le conduit et descend dans la tubulure 78. A cet endroit, le gaz qui descend se mêle au courant montant des gaz de la réaction qui viennent du conduit 77 et le courant combiné remonte pour passer dans le filtre en fonction. On peut employer n'importe quel gaz pratiquement inerte pour nettoyer le filtre, mais il est commode d'utiliser une partie du gaz qui n'est pas condensé à la fin de l'opération.

Pour faire fonctionner l'appareil de la fig. 2 on introduit dans la chambre de réaction 70 la quantité voulue de catalyseur solide finement divisé par un raccord convenable non figuré du conduit 77. Il est préférable de préchauffer le catalyseur à la température de la réaction avant de le mettre au contact des gaz actifs. Ceci peut être obtenu par chauffage à la température voulue du fluide de réglage de la température qui se trouve dans la chemise 71 ou en faisant passer un gaz inerte chaud dans la chambre 70. On peut aussi donner au catalyseur le traitement final de réduction après l'avoir introduit dans la chambre de réaction en faisant passer sur lui de l'hydrogène chaud. Ceci suffit pour préchauffer le catalyseur.

Les gaz actifs peuvent être introduits par le tuyau 73 à la température de la réaction ou à la température ambiante ou à des températures plus hautes ou plus basses. Si les gaz actifs passent dans le tuyau 73 à une température inférieure à la température de la réaction, ils sont habituellement préchauffés, avant d'être mis au contact du catalyseur, à une température voisine de la température de réaction par échange de chaleur avec le fluide de réglage de la température qui se trouve dans la chemise 71 ou bien ils sont préchauffés à la partie basse de la chambre 70 par contact avec le catalyseur chaud qui circule en venant de la partie supérieure de la zone de réaction.

Dans l'appareil de la fig. 2, le dispositif de réglage de la température formé par la

chemise 71 et le fluide de réglage de température qu'elle contient est un exemple d'application de ce procédé d'enlèvement de la chaleur de réaction. De plus, dans l'appareil à échelle relativement petite de la fig. 2, l'emploi de la chemise 71 et du liquide qu'elle contient aide à reproduire les conditions qui existent sur une échelle beaucoup plus grande dans les installations industrielles. Dans l'appareil à tube unique de la dimension représentée sur la fig. 2, le rapport de la surface de radiation au volume de la zone de réaction est beaucoup plus grand qu'il ne le serait dans une grande installation. Aussi la chemise 71 aide-t-elle à maintenir les pertes par radiation de l'appareil à la valeur qu'elles auraient dans des installations plus considérables. Un dispositif de chauffage, non figuré, sert à chauffer le liquide de la chemise 71 à la température voulue.

Le mélange actif passe dans l'appareil de la fig. 2 par le tuyau 73 à une vitesse telle que le catalyseur est élevé au-dessus du tuyau 73 et maintenu en suspension dans la chambre de réaction 70. Une soupape d'arrêt à bille, non figurée, est placée dans le tuyau 73 pour empêcher le catalyseur de s'écouler en dehors de la chambre 70 avant que le courant gazeux ne soit introduit dans le tuyau 73. Le courant gazeux passe dans ce tuyau à une vitesse qui permet d'aérer la masse de catalyseur à l'intérieur de la chambre 70 et de la suspendre dans le courant gazeux. Dans les conditions exposées ci-dessus d'une façon générale ou la partie inférieure de la chambre de réaction est occupée par la phase dense du catalyseur fluidisé et où la partie supérieure de la chambre est occupée par la phase diffuse, la limite inférieure de la masse suspendue du catalyseur se situe quelque part entre les limites supérieure et inférieure de la pièce conique 74. La limite supérieure de la phase dense du catalyseur est déterminée par la vitesse superficielle du courant gazeux et par la quantité de catalyseur chargée dans la chambre.

Exemple 1. — Un catalyseur destiné à favoriser la réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone avait été préparé comme suit : 10.000 grammes de nitrate de cobalt,

CO (NO₃)₂·2,6H₂O, et 1.910 grammes de nitrate de magnésium, Mg(NO₃)₂·6H₂O, avaient été dissous dans 50 litres d'eau distillée. 6.100 grammes de carbonate de sodium, Na₂CO₃·H₂O, avaient été dissous dans 50 litres d'eau distillée. Les deux solutions furent chauffées jusqu'à ébullition et la solution de nitrate fut ajoutée alors à la solution de carbonate en agitant continuellement. Après agitation complète du mélange résultant, 4.000 grammes de « Superfiltrol » (préalablement séché à 480° C. pendant une heure et demie) à 100° C. furent ajoutés à la solution et agités vigoureusement. Après agitation complète, le mélange résultant fut filtré sous une pression de deux atmosphères. Le gâteau ainsi obtenu fut lavé dans le filtre avec 600 litres d'eau distillée à 80° C. Le gâteau lavé fut séché pendant la nuit à la température ambiante au moyen d'un ventilateur. La matière partiellement séchée fut séchée à 100° C. jusqu'à ne plus contenir que 54 % d'humidité et fut alors étirée dans des filières de 9,5 mm. La matière étirée fut ensuite séchée pendant la nuit à 100° C. de façon à obtenir un produit contenant 16 % d'humidité. Cette matière fut broyée de façon à produire une masse granulaire d'une finesse supérieure à 2 mailles par centimètre mais inférieure à 8 mailles. La matière granulaire fut alors réduite dans un four au moyen d'un courant de circulation d'hydrogène dont on retirait constamment l'eau et le CO₂. La température du catalyseur s'élève pendant cette opération jusqu'à une température finale de 370° C. tandis que cessait la production d'eau. Le catalyseur réduit fut alors pulvérisé dans une atmosphère de CO₂ en une poudre de dimensions voulues. L'analyse du tamisage de cette poudre est la suivante :

DIMENSION.	POURCENTAGE EN POIDS.
16	0,0
16/23	45,2
23/31	22,8
31/40	6,7
40/46	4,8
46/54	4,3
54/78	5,7
78/poussière.	10,5

Le catalyseur avait, en poids, la composition approximative suivante :

CO : 0,15; MgO : 2,0; Superfiltrol. 45

La chambre de réaction 70 fut purgée au rant de CO₂ et, tandis qu'un faible courant de CO₂ passant dans la chambre, 4 kg. de catalyseur, préparé comme ci-dessus, furent introduits tout en étant maintenus dans une atmosphère de CO₂. Le catalyseur fut alors chauffé jusqu'aux environs de 205° C. par chauffage de l'eau contenue dans la chemise 71. Pendant ce temps le catalyseur était aéré par de faibles courants de CO₂ jusqu'à atteindre la température de 150° C. L'hydrogène fut alors utilisée comme moyen d'aération jusqu'à l'admission des gaz de chargement. Quand le catalyseur eut été chauffé à la température de réaction voulue on commença l'introduction du gaz de chargement préchauffé. La réaction commença presque immédiatement et l'opération fut continuée pendant un certain temps tandis que la température était réglée par le bain d'eau de la chemise 71. L'eau fut alors retirée de la chemise 71 et la température dans la chambre de catalyse réglée par introduction au moyen des ajutages 84, 85 et 86 d'un naphte produit par la réduction d'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène distillant entre 53° C. et 180° C. et contenant 16,6 % de mono-oléfines. Les communications entre les conduits 79 et 80 et le dispositif de récupération étaient inversées toutes les 15 minutes et le filtre du catalyseur non en fonction nettoyé par le passage d'un gaz de queue qui le traversait en sens inverse. Les conditions observées et les résultats obtenus au cours de deux périodes de fonctionnement sont données dans les colonnes A et B du tableau suivant :

(Voir le tableau page 14.)

Les données ci-dessus montrent que, tandis qu'il y a eu une transformation notable des corps de la réaction avec développement d'une chaleur de réaction suffisante pour nécessiter l'injection de la grande quantité de liquide réfrigérant indiquée, la température du catalyseur a conservé le degré d'uniformité voulu et sa fluidisation n'a pas été modifiée par le liquide injecté dans la chambre de réaction et vaporisé. La précision du réglage de la température est indiquée par la faible proportion de CO converti en méthane et en éthane tandis qu'une

HEURES DE L'EXPÉRIENCE.	A	B	C
	18	12	30
<i>Conditions de fonctionnement :</i>			
Températures moyennes du catalyseur. °C.			
255 au-dessus du tuyau 73.....	217	213	198
195 — — — — —	222	213	203
135 — — — — —	230	227	208
75 — — — — —	208	207	210
45 — — — — —	162	160	212
15 — — — — —	131	129	212
Température de la charge de gaz.....	205,5	207,5	212
Pression (kg/cm ²) à la sortie.....	1,76	1,76	1,76
<i>Conditions de la masse du catalyseur :</i>			
Hauteur de la masse du catalyseur.....	2,46	2,40	2,20
Densité du catalyseur (kg/cm ³).....	0,85	0,86	0,78
Vitesse superficielle (m/sec) à l'entrée.....	0,40	0,13	0,19
Gaz d'entrée en cm ³ /heure/catalyseurs en cm ³	398	376	585
Gaz d'entrée en litre par heure/grammes de cobalt.....	1,41	1,30	1,9
<i>données de passage :</i>			
Gaz entrant dans la chambre de catalyse, m ³	33	20,4	72,3
Gaz sortant de la chambre de catalyse, m ³	18	10,3	3,9
Gaz de nettoyage des filtres, m ³	0,87	0,33	0,40
cm ³ de liquide réfrigérant injecté par heure (à 20° C)			
par l'ajutage 84.....	1025	950	0
— 85.....	1846	2705	0
— 86.....	10	0	0
<i>Analyse de la charge de gaz (sans air).</i>			
Pourcentage de CO ₂	7,7	1,1	8,0
— CO.....	25,3	27,0	24,7
— H ₂	62,2	66,3	60,5
— CH ₄	3,9	4,7	8,0
— N ₂	0,1	0,1	0
— H ₂ O.....	0,8	0,8	0,8
<i>Résultats :</i>			
Pourcentage de CO transformé.....	67,5	71,6	76,0
— de CO converti en méthane et éthane.....	28,1	27,2	21,7

grande proportion du CO contenu dans la charge de gaz a été transformée. La faible température au bas de la chambre de réaction fut causée apparemment par les pertes de chaleur à la partie inférieure de la chambre et du tuyau 73. La vitesse donnée par le tableau est basée sur le gaz de charge plus l'huile vaporisée injectée par le tuyau 84.

A titre de comparaison, on a porté dans le tableau précédent sous la colonne C les résultats obtenus au cours d'une opération semblable où la température était entièrement réglée au moyen d'eau de réfrigération dans la chemise 71. Dans cette opération, l'eau sous une pression de 14 kg/cm² fut maintenue dans la chemise 71, de façon à former une enveloppe d'eau à la température de 200° C. La compensation des résul-

tats donnés dans la colonne C avec ceux des colonnes A et B montre que le réglage de la température par injection directe du fluide réfrigérant donne d'aussi bons résultats que le réglage fait par échange indirect de chaleur entre la chambre de réaction et l'enveloppe d'eau qui l'entourait. Que les opérations représentées dans les colonnes A et B aient donné un réglage correct de la température de réaction ressort de la faible proportion d'oxyde de carbone transformé en méthane et en éthane et des températures relativement uniformes dans la phase dense de la zone du catalyseur.

Exemple 2. — Un catalyseur avait été préparé par le procédé suivant :

Une solution de nitrate de cobalt avait été préparée par dissolution de 10.000 gr.

- de $\text{CO}(\text{NO}_3)2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 50 litres d'eau. Une solution de carbonate de sodium avait été préparée par dissolution de 6.100 grammes de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans 50 litres d'eau.
- 5 Les deux solutions ayant été portées au point d'ébullition on ajoute la solution de nitrate de cobalt à la solution de carbonate de sodium en agitant les solutions. Après agitation prolongée, on ajoute 4.000 grammes de « Superfiltrol » séché préchauffé à 80°-90° C. et l'on agite vigoureusement. Le précipité ainsi obtenu fut filtré et le gâteau de filtre précipité à nouveau dans 115 litres d'eau distillée. Après repos de plusieurs
- 10 heures, le précipité ainsi obtenu fut chauffé jusqu'à ébullition et vigoureusement brassé, après quoi le précipité fut à nouveau filtré. Pendant cette opération le gâteau de filtre fut lavé avec 1.140 litres d'eau distillée chaude. Le gâteau de filtre ainsi obtenu contenait environ 70 % d'eau en poids. Cette matière fut partiellement séchée à la température ambiante jusqu'à ne plus contenir que 57 % d'eau environ, puis étirée dans
- 15 une filière de 2,5 mm. de diamètre. La matière étirée fut chauffée pendant la nuit dans un four à 215° C. La matière ainsi obtenue avait la forme de morceaux durs et contenait environ 7,6 % d'eau en poids.
- 20 Cette matière fut pulvérisée dans un moulin à disque Braun et tamisée de façon à pouvoir passer dans un tamis de 16 mailles. La matière qui ne passait pas dans le tamis fut retraitée pour réduire le lot à des dimensions inférieures à 16 mailles.
- 25 30 35

L'analyse de la poudre tamisée est la suivante :

DIMENSIONS.	POURCENTAGE EN POIDS.
16	traces.
16/23	5,0
23/31	6,9
31/40	4,0
40/46	1,0
46/54	9,4
54/78	12,9
78/poussière.	60,8

- 2 kg. 850 de cette matière furent chargés dans la chambre de réaction 70, cette quantité ayant été choisie pour donner 2 kg. 680 de catalyseur dans la chambre après réduction. La chambre fut purgée avec de l'azote puis on introduisit de l'hydrogène par le
- 40

tuyau 73. La chemise 71 avait été remplie d'un fluide convenable de réglage de la température tel qu'un « DOWTHERM » et en chauffant ce fluide de la façon déjà exposée on éleva progressivement la température du catalyseur. Quand celle-ci eut atteint 205° C, le taux d'introduction de l'hydrogène fut augmenté jusqu'à 1 m³ à l'heure et la température élevée, pendant le fonctionnement à cette vitesse, jusqu'à 270° C. Cette opération fut continuée jusqu'à ce qu'il ne se for- 55 mât plus d'eau, après quoi on abaissa le courant d'hydrogène à 0 m³ 140 à l'heure et la température fut ramenée à 150° C. La composition du catalyseur était d'une partie de CO pour deux de Superfiltrol. Le « DOWTHERM » fut retiré de la chemise 71 et remplacé par de l'eau à une température égale à la température du catalyseur qui était de 150° C. On commença alors à introduire la charge de gaz et la température monta rapi- 65 dement à 205° C. Le passage des produits de la réaction dans les conduits 79 et 80 était inversé toutes les 15 minutes et le filtre de catalyseur non utilisé était nettoyé par le passage d'un gaz de queue circulant 70 en sens inverse. Cette opération fut poursuivie pendant quelque temps, durant lequel la température fut réglée par l'eau de la chemise 71. Puis l'eau fut retirée de la chemise et la température de la chambre de 75 catalyse fut réglée par introduction d'eau au moyen des ajutages 84, 85 et 86. Les relevés faits et les résultats obtenus pendant une période de fonctionnement sont donnés dans le tableau suivant, colonne D. Dans la co- 80 lonne E du tableau on a porté les relevés et les résultats d'une opération comparable où le réglage de la température était fait uniquement au moyen d'eau dans la chemise 71, cette eau étant maintenue sous une 85 pression de 21 kg. 5/cm² de façon à donner une température d'eau de 218°.

HEURES DE L'EXPÉRIENCE.	D	E
	6	24
<i>Conditions de fonctionnement.</i>		
Températures moyennes du catalyseur °C.		
195 cm au dessus du tuyau 73	215,5	223
135 — — — — —	224	226,9
75 — — — — —	219	228
45 — — — — —	218	231
15 — — — — —	217	232
Température de la charge de gaz	138	25°

HEURES DE L'EXPÉRIENCE.	D	E
	6	24
Pression (Kg/cm²).		
Entrée.....	3,37	3,30
Sortie.....	3,16	3,16
Conditions du catalyseur :		
Hauteur de la couche de catalyseur en mètre.....	1,6	1,8
Densité du catalyseur (Kg/dm ³).....	0,86	0,785
Vitesse superficielle (m/sec) à l'entrée.....	0,19	0,23
Cm ³ de gaz d'entrée/heure/cm ³ de catalyseur.....	970	1170
Litres de gaz d'entrée par heure/grammes de cobalt.....	3,7	5,0
Données de passage :		
Gaz entrant dans la chambre de catalyse m ³	16,0	88,7
Gaz sortant de la chambre de catalyse, m ³	11,8	55,4
Gaz de nettoyage des filtres, m ³	3,9	2,9
Cm ³ d'eau injecté par heure (à 20° C)		
par l'ajutage 84.....	220	0
— 85.....	150	0
— 86.....	110	0
Analyse de la charge de gaz (sans air).		
Pourcentage CO ₂	3,3	3,0
— CO.....	25,3	30,0
— H ₂	66,4	61,7
— CH ₄ + N ₂	4,2	4,5
— H ₂ O.....	0,8	0,8
Résultats :		
Pourcentage de CO transformé.....	33	40
Pourcentage de CO converti en méthane et en éthane.....	3,0	11,4

Les données précédentes indiquent que bien qu'il y ait eu une transformation importante des gaz de la réaction accompagnée du développement d'une chaleur de réaction suffisante pour nécessiter l'injection de quantités d'eau notables, la température du catalyseur a conservé le degré d'uniformité voulu et la fluidisation du catalyseur n'a pas été troublée par l'eau injectée dans la chambre de réaction et vaporisée. La précision de réglage de la température pour l'opération de la colonne D est indiquée par la faible proportion d'oxyde de carbone converti en méthane et en éthane et par l'uniformité des températures dans la masse du catalyseur.

Au cours des opérations des exemples 1 et 2 qui illustrent l'invention la température du catalyseur a été entièrement réglée par

injection de fluide réfrigérant qui était soit une huile de pétrole soit de l'eau. Bien que ce procédé de réglage de la température se soit montré satisfaisant, l'invention vise aussi l'utilisation du procédé de réglage de la température par injection de liquide combiné avec d'autres procédés de réglage tel qu'un échange indirect de chaleur entre le fluide réfrigérant et le catalyseur. Ce dernier procédé est illustré par l'exemple suivant qui comprenait des opérations dans lesquelles la chambre de réaction 70 était entourée d'une enveloppe d'eau contenue dans la chemise 71 et où le refroidissement était fait par injection d'une quantité d'eau suffisante pour absorber la chaleur exothermique de la réaction comme chaleur de conduction et chaleur de vaporisation.

Exemple 3. — On a employé pour cet essai le même catalyseur que dans l'exemple 2. Mais dans l'opération représentée par la colonne D de l'exemple 2, la chemise 71 était vide tandis que dans cet exemple la chemise 71 contenait de l'eau maintenue sous une pression équivalant à une température de 219° C. Les relevés et les résultats obtenus au cours de périodes choisies de deux opérations distinctes de cette nature sont portés sur le tableau suivant :

HEURES DE L'EXPÉRIENCE.	F	G
	12	6
Conditions de fonctionnement :		
Températures moyennes du catalyseur °C		
195 cm au dessus du tuyau 75	223	222
135 — — — — —	224	222,5
75 — — — — —	221	221
45 — — — — —	159	183
15 — — — — —	212	154
Température de la charge de gaz	22°8	21°
Pression (Kg/cm²).		
Entrée.....	3,41	3,34
Sortie.....	3,16	3,14
Conditions de la masse du catalyseur :		
Hauteur de la masse du catalyseur (en mètres).....	1,65	1,65
Densité du catalyseur (Kg/dm ³).....	0,85	0,86
Vitesse superficielle (m/s) à l'entrée.....	0,20	0,18
Cm ³ de gaz d'entrée par heure/cm ³ de catalyseur.....	935	981
Litres de gaz d'entrée par heure/grammes de cobalt.....	4,67	3,71

HEURES DE L'EXPÉRIENCE.	F	G
	12	6
<i>Données de passage :</i>		
Gaz entrant dans la chambre de catalyse, m ³	52,2	16,3
Gaz sortant de la chambre de catalyse, m ³	21,5	10,8
Gaz de nettoyage des filtres, m ³	4,7	7,2
Gm ³ d'eau injectée par heure (à 20°C)		
par l'ajutage 84	662	706
— 85	0	
— 86	0	
<i>Analyse de la charge de gaz (sans air ni eau).</i>		
Pourcentage CO ₂	4,1	2,0
— CO	30,0	28,5
— H ₂	60,8	65,2
— CH ₄	4,0	4,0
— N ₂	1,1	0,3
<i>Résultats :</i>		
Pourcentage de CO transformé	32,1	41,6
— de CO converti en méthane et éthane	2,0	10,4

Un réglage satisfaisant de la température de réaction au cours des opérations représentées par les colonnes F et G du tableau précédent est indiqué par les mesures directes de températures dans la chambre de réaction et par le faible pourcentage d'oxyde de carbone converti en méthane et en éthane. On remarquera que dans l'opération représentée par la colonne F toute l'eau fut injectée par l'ajutage 84 voisin du bas de la chambre, tandis que dans l'opération de la colonne G, l'eau a été distribuée d'une façon plus uniforme par les trois ajutages. Comme la quantité d'eau injectée au cours de ces opérations était à peu près équivalente à la quantité nécessaire pour absorber toute la chaleur de réaction par vaporisation de cette eau et comme la vaporisation a été totale, il est évident que la présence de l'enveloppe d'eau chauffée autour de la chambre 70 a servi surtout à empêcher le refroidissement de la zone de réaction par radiation, etc. Dans l'appareil à tube unique de la fig. 2, le rapport de la surface au volume est beaucoup plus important qu'il ne serait pour une chambre de réaction plus grande de modèle qui serait employé dans la pratique industrielle. Par suite, les opérations des colonnes F et G, en ce qui concerne le réglage de la température, repro-

duisent les conditions qu'on rencontrerait dans la pratique industrielle.

Cette caractéristique de l'invention a été exposée en se référant à l'emploi de chambres de réaction de grande section transversale contenant une seule masse de catalyseur et à l'emploi de chambres de réaction où le catalyseur est contenu dans un ou plusieurs tubes de section relativement petite. Le premier type de chambre est représenté par la chambre de réaction 10 de la fig. 1 et le second type par la chambre de la fig. 2. Il est évident que, bien que la chambre de réaction de la fig. 2 soit limitée à un seul tube, à cause des limitations imposées par l'utilisation d'appareils d'expérience, les principes de l'opération ainsi illustrés sont directement applicables à une chambre de réaction plus grande faite de plusieurs tubes du même diamètre ou de diamètre plus grand dans une zone commune où ils peuvent être en contact avec une enveloppe d'eau et, en outre, être refroidis par injection directe ou bien être entièrement refroidis par ce dernier procédé.

Bien que le type tubulaire de chambre de réaction représenté sur la fig. 2 puisse paraître impliquer l'emploi d'un catalyseur de section transversale relativement faible, le diamètre du tube qui forme la chambre de réaction 70 de la fig. 2 est, néanmoins, nettement plus grand que les tubes des chambres de réaction tubulaires à catalyseur fixe. Dans ces dernières, le maximum de diamètre des tubes est environ le quart de celui qui forme la chambre 70, en sorte que les tubes utilisés ont approximativement une section transversale qui est le seizième de celle de la chambre de réaction 70.

Le fluide réfrigérant qui est injecté dans la chambre au contact du catalyseur doit de préférence être réparti dans la zone de réaction de façon à permettre une vaporisation à peu près instantanée du liquide et empêcher l'accumulation du liquide en un endroit quelconque de la masse de réaction. Ce dernier résultat est à éviter car il peut provoquer une agglomération des parcelles du catalyseur en larges masses qui nuiraient à la nature fluidifiée du catalyseur. Dans une zone de réaction de grande section transversale où le catalyseur circule rapidement à

travers la zone de réaction, la répartition de liquide réfrigérant est faite pour une large part par le catalyseur lui-même. Par contre, dans les chambres de réaction de section transversale relativement petite, telles que celle de la fig. 2, où la circulation verticale du catalyseur est moins prononcée, il est plus important d'assurer une répartition appropriée du fluide réfrigérant en l'injectant en plusieurs points, comme figuré.

Une autre caractéristique de l'invention est un procédé perfectionné de réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone de façon à produire un hydrocarbure liquide très saturé et un composant avantageux de « diesel fuel » tout en ne produisant qu'une très faible quantité de paraffine. Conformément à cette caractéristique, le mélange gazeux, comprenant l'hydrogène et l'oxyde de carbone en proportions convenables, monte verticalement dans la zone de réaction à travers une masse de catalyseur finement divisée comprenant un catalyseur métallique d'hydrogénation fraîchement réduit comme par exemple le nickel, le cobalt et le ruthénium. On peut définir un « catalyseur métallique d'hydrogénation fraîchement réduit » comme un métal catalyseur formé par réduction d'un oxyde métallique et n'ayant pas été employé dans des conditions qui provoquent des dépôts paraffineux sur sa surface, ou un métal catalyseur régénéré par traitement à l'hydrogène pour lui rendre sensiblement sa fraîcheur initiale. Ces métaux catalyseurs d'hydrogénation comprennent ceux qui ont des caractéristiques d'hydrogénation semblables à celles du cobalt et du nickel. Un groupe recommandé de ces catalyseurs comprend les métaux du huitième groupe du système périodique dont les nombres atomiques sont supérieurs à 26. Dans ce groupe les métaux à préférer sont le cobalt, le nickel et le ruthénium.

Le métal catalyseur d'hydrogénation peut être employé sous forme métallique avec ou sans support et peut ou ne pas être associé à des corps qui favorisent la réaction comme la magnésie, l'oxyde de thorium, l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de manganèse, etc. D'ordinaire, les métaux catalyseurs sont associés à des supports convenables tels que le Kieselguhr et l'argile, dans

la proportion d'une partie en poids de métal catalyseur pour deux parties de support. De préférence aussi les corps qui favorisent la réaction, tels que les oxydes métalliques déjà cités, sont incorporés en faibles proportions. Le catalyseur peut être combiné avec la matière support et les corps qui favorisent la réaction d'une façon quelconque convenable, le produit final étant ensuite amené à un état de division très fine.

Conformément à cette deuxième caractéristique de l'invention, le catalyseur métallique d'hydrogénation fraîchement réduit est maintenu à un niveau d'activité élevé pendant l'opération. Ce résultat est obtenu en réduisant considérablement l'accumulation des dépôts paraffineux sur les parcelles du catalyseur, ce qui rend possible un fonctionnement prolongé et une production d'un liquide très saturé contenant peu ou pas de paraffine. Le catalyseur métallique d'hydrogénation fraîchement réduit est maintenu à un niveau d'activité élevé en évitant le contact du catalyseur avec les corps de la réaction pendant une assez grande longueur de temps dans les conditions de la réaction qui forment des dépôts, tels que la paraffine, sur les particules de matière de contact. De préférence, la température à laquelle les corps de la réaction et le catalyseur sont au contact ne doit pas tomber au-dessous de 175° C. en aucun point de la chambre de réaction. Ce réglage de la température est facilité dans le procédé perfectionné par l'emploi du catalyseur sous la forme fluidisée qui a été décrite. C'est une caractéristique de ce catalyseur fluidisé que toutes ses parties sont pratiquement maintenues à une température uniforme grâce à la grande rapidité des échanges de chaleur entre les particules qui circulent très vite.

Les conditions de grande uniformité de température qui existent dans une masse de catalyseur fluidisée du genre qui a été décrit rendent possible d'utiliser le catalyseur d'hydrogénation à son plus haut degré d'activité. Cette caractéristique du catalyseur fluidisé permet d'en enlever la chaleur à une vitesse quelconque nécessaire pour absorber la chaleur de la réaction. La vitesse de circulation élevée des particules du catalyseur sert à provoquer un échange de chaleur

prompt et efficace entre la partie de la masse fluidisée qui est soumise au dispositif réfrigérant et le reste de cette masse, et elle sert aussi à empêcher qu'il ne se forme des zones locales surchauffées.

Cependant, conformément à cette seconde caractéristique de l'invention, le catalyseur est toujours maintenu au maximum de son activité et les corps de la réaction passent toujours dans la zone de réaction à une température qui permet la formation d'hydrocarbures, à un taux élevé. De plus, le réglage de la température fait par la masse du catalyseur fluidisé permet le passage des corps de la réaction dans la zone de réaction à une vitesse supérieure de beaucoup à celle qui était permise dans les opérations industrielles américaines. Il est possible, par exemple, et même désirable de faire passer les corps de la réaction dans une masse fluidisée qui comprend du cobalt comme catalyseur à une vitesse équivalente à 2 ou plusieurs litres (mesurés dans les conditions normales de pression et de température) d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans la proportion de 2 pour 1, par heure et par gramme de cobalt. Dans cette opération, cette proportion équivaut à environ 500 volumes standard par heure et par volume de catalyseur dans la phase dense. En outre, il est préférable que le contact entre catalyseur et corps actifs n'ait pas lieu à une température inférieure à 175° C. Cependant on peut laisser initialement les corps actifs et le catalyseur fluidisé en contact pendant un court moment à une température inférieure à 175° C., mais la quantité de corps actifs passant dans la masse de contact dans ces conditions doit être inférieure à la quantité équivalente à 15 parties en poids d'oxyde de carbone pour une partie en poids de catalyseur métallique réduit. De préférence on chauffe la masse de contact à une température égale ou supérieure à 175° C. avant de la mettre au contact des corps actifs. Ceci est fait au moyen d'un courant de gaz inerte. Il est commode d'amener la masse de contact à cet état en faisant la réduction du catalyseur métallique d'hydrogénation à l'état de métallique juste avant de commencer à faire passer les corps actifs dans la zone de réaction. De cette façon, l'opération de la

réduction peut être employée pour préchauffer le catalyseur. Dans ce cas, le mélange actif ne doit pas être préchauffé, car la masse de contact chaude sert à préchauffer les corps actifs initialement et, ensuite, la chaleur de réaction est plus que suffisante pour amener les corps actifs à la température de réaction.

Exemple 4. — On peut donner comme exemple de cette seconde caractéristique de l'invention la longue série d'opérations, qui est décrite en partie dans les exemples 2 et 3. La préparation et la réduction du catalyseur sont suffisamment décrits dans l'exemple 2. Après le traitement de réduction, le « Dowtherm » a été retiré de la chemise 71 et remplacé par de l'eau à une température équivalente à une température de catalyseur de 150° C. L'introduction de la charge de gaz comprenant à peu près deux parties d'hydrogène et une partie d'oxyde de carbone fut alors commencée à une vitesse de 333 volumes standard de gaz par heure et par volume de phase dense de catalyseur, et la température s'éleva rapidement à la température de réaction voulue. Le temps que la température mit pour passer de la température initiale de 150° C. à 80 180° C. fut seulement de deux heures. Pendant cette période de deux heures il y eut 4 kg. 3 d'oxyde de carbone par kilogramme de cobalt. Ensuite la température s'éleva en 14 heures jusqu'à 205° C.

L'opération fut poursuivie sous diverses conditions expérimentales pendant 1.115 heures au bout desquelles on arrêta volontairement le fonctionnement et l'on retira le catalyseur pour l'examiner. Pendant ce temps la température de la zone de réaction varia d'un minimum de 190° C. à un maximum de 240° C. et la pression varia de la pression atmosphérique à 3,5 kg./cm² (manomètre). Le gaz de charge comprenait sensiblement H₂ et CO dans une proportion variant de 2/1 à 3/1 pendant toute la période et il était amené dans la chambre de réaction à des vitesses comprises entre 175 et 1.200 volumes (mesurés dans les conditions standard de température et de pression) par volume de catalyseur en phase dense et par heure. Pendant toute cette période le taux de conversion fut maintenu à

une haute valeur et l'on obtint un produit liquide très paraffinique et d'autre part pratiquement libre de paraffine. Pendant cette période, cependant l'accumulation des dépôts sur les surfaces de la matière de contact fut infime comparée à l'accumulation de paraffine qui se serait produite sur un catalyseur semblable dans une opération à masse fixe. Le catalyseur finement divisé resta parfaitement sec et non adhérent pendant toute l'opération et l'état fluidisé du catalyseur fut maintenu sans difficulté.

On peut se reporter aux résultats obtenus pendant une période de cette opération pour montrer le caractère du produit obtenu. Au cours de cette période, d'une durée de 68 heures, après 423 heures de fonctionnement, un gaz comprenant essentiellement H_2 et CO en proportion de 2/1 passa dans la chambre de réaction à une vitesse volumétrique de 800 à 1.200 volumes par volume de catalyseur en phase dense et par heure. Ceci correspondait à des vitesses superficielles d'introduction de 0,13 à 0,23 mètre par seconde. La phase dense s'éleva à un niveau de 1,6 à 1,8 mètre au-dessus du tuyau 73. La réaction fut maintenue à une température moyenne de 220° C. et une pression de sortie de 3 kg./cm² (manomètre) fut maintenue dans la chambre de réaction. Dans ces conditions, on observa une contraction de 41 %. On obtint un liquide (compréant du propane et des hydrocarbures plus lourds) en proportion de 76 cm³ par mètre cube de gaz de charge. Ce liquide comprenait 33 cm³ par mètre cube d'hydrocarbures normalement liquides distillant à 150° C. et 24 cm³ d'hydrocarbures distillant au-dessus de 150° C. Ce produit à point de distillation élevé constituait un excellent « diesel fuel ». Le « diesel oil » produit distillait entre 165° et 355° C. Il avait une densité A. P. I. de 54,8 et un point d'ani-
lina de 86° C., un point de congélation de
—1° C. et un index diesel de 102. Le diesel oil contenait 2 % d'oléfines et 1,7 % en poids de paraffine d'un point de fusion de 51° C. La fraction essence contenait 11 % d'oléfines et avait un indice d'octane de 42,7 A S T M. Cet indice fut élevé à 67,5 par l'addition de 0,8 cm³ de plomb tétra éthyle par litre.

Les résultats obtenus dans cet exemple diffèrent considérablement des résultats obtenus dans les opérations antérieures à 51 masse fixe, puisqu'on a produit un liquide très saturé tout en supprimant en même temps pratiquement la formation de paraffine.

Exemple 5. — Un autre exemple de cette seconde caractéristique de l'invention est fourni par une opération prolongée qui est partiellement décrite dans l'exemple 1. La préparation du catalyseur et la préparation préliminaire de la zone de réaction sont suffisamment décrites dans l'exemple 1 où il est dit que le catalyseur fut progressivement chauffé jusqu'à 205° C. par chauffage de l'eau dans la chemise 71, tandis que le catalyseur était aéré avec du CO₂ jusqu'à 150°, puis avec de l'hydrogène. Quand la température du catalyseur atteignit à peu près 180° C., le courant d'hydrogène fut arrêté et le passage du gaz de charge dans la chambre de réaction commença. La température de réaction s'éleva en 11 heures à 205° C. Cette opération fut poursuivie pendant environ 650 heures pendant lesquelles le gaz passa dans la chambre de réaction dans diverses conditions expérimentales. La température de réaction varia de 192° C. à 218° C. La pression varia de la pression atmosphérique jusqu'à 3,5 kg./cm² (manomètre). Le gaz de charge, comprenant presque entièrement H_2 et CO en proportions allant de 2/1 à 3/1 fut introduit dans la chambre de réaction à des vitesses volumétriques comprises entre 330 et 875 volumes de gaz (mesurés dans les conditions normales de température et de pression) par volume de catalyseur en phase dense et par heure. On maintint un taux élevé de conversion en hydrocarbures liquides pendant toute l'opération qui fut arrêtée arbitrairement pour examiner le catalyseur. Après 516 heures de fonctionnement, le catalyseur fut régénéré par traitement avec un courant d'hydrogène à 370°-450° C. pendant 6 heures. Le rôle de ce traitement de régénération semble être la réduction des oxydes formés à la surface du catalyseur pendant le fonctionnement plutôt que le retrait des dépôts de paraffine. A aucun moment de l'opération il ne se produisit d'accumulation de

dépôts sur la matière de contact qui gênait l'état fluidisé du catalyseur et l'examen final du catalyseur après achèvement de l'opération montra que c'était une matière
5 aisément fluidisable, finement divisée et non adhérente. Le liquide obtenu pendant toute cette opération était très paraffinique mais la production de paraffine était très faible. Comme exemple du caractère du produit
10 ainsi obtenu on peut rapporter les résultats obtenus pendant une période de 22 heures après 71 heures de fonctionnement. Pendant cette période, un gaz consistant essentiellement en H_2 et CO en proportion de 2,6/1
15 réagit à 207° C. Une pression de sortie de 1,75 kg./cm² fut maintenue dans la chambre de réaction et le gaz de charge fut introduit dans la chambre à une vitesse volumétrique de 476 volumes par heure et par volume de catalyseur fluidisé. Ceci correspond à une vitesse superficielle d'introduction de 0,20 mètre par seconde. La phase dense s'élevait à un niveau de 2,90 mètres au-dessus du tuyau 73. Pendant cette période on ob-
25 serva une contraction de 87,5 % et l'on obtint un produit liquide consistant en propane et en hydrocarbures plus lourds à un taux de 147 cm³ par mètre cube de gaz de charge.

30 Le condensat liquide obtenu dans cette opération, distillant entre 57° C. et 300° C., et comprenant tous les produits à point de distillation élevé, contenait seulement 0,8 mol. % d'oléfinés. On ne trouva aucune formation de paraffine.
35

Dans chacun des exemples 4 et 5 l'accumulation de matière sur la surface du catalyseur pendant toute l'opération fut inférieure à 1 % en poids du catalyseur. Elle
40 comprenait une huile de paraffine et du carbone.

Les résultats obtenus dans les exemples 4 et 5 diffèrent des résultats obtenus dans les opérations précédentes surtout par la formation d'un produit liquide très paraffinique
45 tout en évitant à peu près complètement la formation de paraffine. On peut expliquer ces résultats théoriquement en disant qu'ils sont dus à ce qu'on a commencé la conversion de H_2 et CO en hydrocarbures à un
50 taux élevé au niveau initial d'activité du catalyseur fraîchement réduit. Comme on

l'a déjà fait remarquer, ceci est rendu possible par le maintien du catalyseur sous forme fluidisée, ce qui donne un moyen d'absorber la chaleur de réaction à un taux
55 inhabituellement élevé. On peut admettre que quand le catalyseur fraîchement réduit est dans son état initial d'activité, la formation de paraffine n'a lieu qu'à des températures sensiblement inférieures à 175° C.
60 Il est possible que le catalyseur fraîchement réduit ait une capacité d'adsorption de l'hydrogène trop élevée aux températures supérieures à 175° C. pour permettre la formation de paraffine. Ainsi en commençant
65 l'opération à ces hautes températures la formation de paraffine est pratiquement empêchée dès le début et la capacité d'adsorption de l'hydrogène par le catalyseur n'est pas
70 réduite par accumulation de paraffine sur celui-ci. En même temps la grande activité d'hydrogénation du catalyseur aboutit à la formation d'un liquide très saturé. Il est évident, cependant, que ce qui précède n'est
75 donné que comme une explication possible et que l'invention n'est pas limitée par ces considérations théoriques.

Les exemples 4 et 5 illustrent un procédé dans lequel le catalyseur est maintenu à un
80 haut degré d'activité pendant de longues périodes de fonctionnement à des vitesses volumétriques sensiblement plus élevées que celles permises dans les opérations antérieures à masses fixes qui utilisent un catalyseur
85 préconditionné à un niveau inférieur d'activité. Il en résulte un maximum de liquide formé et un minimum de produits solides tels que la paraffine. Ce produit liquide contient une fraction qui est un
90 « diesel fuel » de grande valeur parce que de caractère à peu près complètement paraffinique, parce que composé presque entièrement d'hydrocarbures à chaîne droite et parce que de point de congélation relative-
95 ment bas en raison du peu de paraffine qu'il contient.

Les exemples 4 et 5 indiquent des conditions d'opération satisfaisantes. En général, on peut dire qu'on peut utiliser n'importe
100 quelle pression depuis la pression atmosphérique jusqu'à n'importe quelle pression supérieure qu'il est possible d'obtenir. Les températures doivent être maintenues au-

dessus de 175° C. et celles qui sont comprises entre 195° et 230° C. sont très satisfaisantes pour l'obtention d'une conversion importante à des vitesses volumétriques élevées. Aux températures comprises entre 175° et 230° C. des vitesses volumétriques de 50 à 2.000 volumes standard de gaz actifs par heure et par volume de phase dense fluidisée donnent satisfaction; de plus grandes vitesses correspondent généralement à des températures plus élevées. Pour des catalyseurs comprenant environ un tiers en poids de métal d'hydrogénation, les données ci-dessus correspondent à environ 0,2 à 10 litres standard par heure et par gramme de métal d'hydrogénation.

Les catalyseurs ou matériaux de contact, utilisés d'ordinaire pour la réaction de l'hydrogène sur les oxydes du carbone comprennent des métaux d'hydrogénation qui peuvent ou ne peuvent pas être employés en combinaison avec des oxydes métalliques d'activation ou des matières supports. Les catalyseurs métalliques d'hydrogénation qui sont utilisés habituellement comprennent les métaux du groupe VIII du système périodique. Bien que le fer métallique ou l'oxyde de fer puisse être employé d'une façon satisfaisante sans matières supports, il est préférable d'utiliser les métaux catalyseurs du groupe VIII ayant un nombre atomique supérieur à 26 en combinaison avec des supports, dont le Kieselguhr est un exemple remarquable. En outre, des oxydes métalliques d'activation peuvent être incorporés à ces matières de contact. Ceux-ci comprennent les alcalis, alumine, silice, oxydes de titane et de thorium, oxyde de manganèse et magnésie. Par exemple, un catalyseur peut comprendre du cobalt métallique combiné avec environ deux fois son poids de Kieselguhr et environ un dixième de son poids de magnésie ou d'oxyde de thorium.

En liaison avec cette invention, on a découvert que les catalyseurs qui comprennent des supports du genre antérieurement employé, tels que le Kieselguhr, sont inférieurs, quand on les utilise sous la forme de poudre fluidisée décrite ci-dessus, aux catalyseurs qui comprennent des matières supports dont on n'avait pas encore suggéré l'emploi. On a trouvé en particulier qu'on peut obtenir

des catalyseurs supérieurs sous la forme de poudre fluidisée en employant comme support une argile bentonite. Les argiles bentonites contiennent, comme ingrédient remarquable principal, de la montmorillonite et l'on peut dire que des matières supports les meilleures consistent essentiellement en montmorillonite, etc. Une argile bentonite que l'on peut trouver dans le commerce a pour marque de fabrique « Filtrol ». Une argile bentonite traitée à l'acide a pour marque de fabrique « Superfiltrol ». Cette dernière convient particulièrement à l'application de cette invention.

Quand on forme les matières de contact de catalyse que l'on recommande, le métal d'hydrogénation est précipité sous forme d'oxyde sur la bentonite finement divisée qui sert de matière support et le mélange résultant, après séchage convenable, est soumis à un traitement réducteur à une température d'environ 370° C. pour convertir l'oxyde métallique en métal. Le mélange peut être pulvérisé, si l'on veut avant ou après réduction pour produire la division en particules de la dimension voulue. Tous les oxydes favorables à la réaction qui sont utilisés, tels que l'oxyde de thorium et la magnésie, peuvent être incorporés par précipitation sur l'argile bentonite avec l'oxyde métallique d'hydrogénation.

Cette troisième caractéristique de l'invention est illustrée par les deux catalyseurs dont la préparation et l'emploi ont été exposés dans les exemples précédents. Comme exemple des bons résultats qu'on peut obtenir avec le catalyseur amélioré, on peut se reporter à certaines périodes des opérations prolongées résumées dans ces exemples.

Exemple 6. — Comme exemple des résultats que l'on peut obtenir avec le catalyseur de l'exemple 1 on peut se reporter à la période de 12 heures qui a eu lieu après les 147 heures de fonctionnement résumée dans l'exemple 5. Pendant cette période le gaz de charge consistait en 65,5 % H₂, 29,7 % CO et 4,8 % de gaz inertes. Ce gaz fut introduit par le tuyau 73 à une température de 102° 5 C. à un taux de 3,3 m³ standard par heure sous une pression équivalente à une pression de sortie de 8 kg./cm². Ceci correspondait à une vitesse superficielle de 1,9

mètre par seconde. La masse fluidisée dense de la matière de contact s'élevait à une hauteur de 2,60 mètres dans la chambre de réaction ce qui correspondait à une densité de 0,73 kg. par dm³. La vitesse volumétrique était donc de 685 m³ par heure par m³ de catalyseur fluidisé, ce qui correspondait à 2,54 litres standard de gaz par heure et par gramme de cobalt. Pendant cette période la température moyenne de la chambre de réaction fut comprise entre un maximum de 210° C. en un point situé à 0,75 m. au-dessus du tuyau 73 et un minimum de 195° en un point situé à 0,15 m. au-dessus du tuyau 73. La température moyenne de la phase dense pendant cette période fut de 205° C. La réaction porta sur 63,4 % du CO chargé. De cette quantité 5,1 % fut convertie en hydrocarbures de poids moléculaires inférieurs à celui du propylène et 57,9 % furent convertis en un produit d'hydrocarbures liquides comprenant des hydrocarbures de 3 atomes ou plus par molécule. Cette dernière production équivalait à 149 cm³ par m³ de gaz de synthèse. La fraction de cette huile qui se condensait pratiquement à la température ambiante contenait 6,9 mol. % d'oléfines.

Exemple 7. — Comme exemple de résultats qu'on peut obtenir avec le catalyseur de l'exemple 2 on peut se reporter à une période de 24 heures après 531 heures de fonctionnement prolongé résumé dans l'exemple 4. Quelques données concernant cette période se trouvent dans la colonne E du tableau de l'exemple 2. Pendant ce fonctionnement, le gaz fut chargé à la température ambiante et préchauffé à la température de réaction pendant son passage par le tuyau 73 et par contact avec le catalyseur. 40 % de l'oxyde de carbone chargé pendant cette période réagit, 11,4 % en furent convertis en hydrocarbures de poids moléculaires inférieurs à celui du propylène et 27,0 % furent convertis en un produit liquide composé d'hydrocarbures de trois atomes de carbone ou davantage par molécule. La matière provenant des gaz de réaction qui se condensa à la température ambiante et à la pression de fonctionnement avait un point de distillation initial de 90° C. et un point final de 347° C. Le con-

tenu en oléfines de ce liquide hydrocarboné était de 2,8 %.

Dans les opérations antérieures à masse fixe déjà mentionnées, qui impliquent l'utilisation de catalyseurs comprenant des métaux du groupe VIII ayant des nombres atomiques supérieurs à 26 tels que le nickel, le cobalt et le ruthénium, la température de la chambre de réaction était maintenue dans des limites relativement étroites pour obtenir un produit hydrocarboné ayant une répartition de constituants satisfaisante. On désire d'ordinaire convertir une partie très importante de l'oxyde de carbone en hydrocarbures normalement liquides tout en empêchant la formation d'hydrocarbures à poids moléculaire bas ayant moins de 3 atomes de carbone par molécule tels que le méthane et l'éthane. On a trouvé qu'avec les catalyseurs précédents, la meilleure température de réaction se trouvait comprise entre 185° et 190° C. aux vitesses volumétriques ordinairement utilisées. Dans les opérations utilisant des vitesses volumétriques pour lesquelles il y a conversion adéquate des gaz actifs en produits liquides, il est nécessaire d'utiliser des températures inférieures à 205° C. pour permettre une conversion adéquate en liquides sans formation excessive de gaz légers tels que le méthane et l'éthane. Aussi dans les opérations industrielles qui utilisent les masses fixes de catalyseur déjà mentionnées, a-t-on l'habitude de faire passer la température de 175° à 195° environ quand l'activité du catalyseur diminue. A cette température on met en route la régénération car des températures plus élevées causent une formation excessive de gaz. On peut dire qu'une formation excessive d'hydrocarbures plus légers que le propylène se produit quand plus de 20 % d'oxyde de carbone actif est converti en de semblables hydrocarbures. De préférence ce chiffre ne devrait pas dépasser 15 % quand il y a conversion d'environ 50 % de l'oxyde de carbone actif.

On a découvert, comme quatrième caractéristique de la présente invention, qu'on peut utiliser des températures sensiblement plus élevées, avec un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII dont les nombres atomiques sont supérieurs à 26, sans

formation excessive de gaz, si la masse de contact catalytique est utilisée dans un état de fine division et si les corps actifs traversent cette masse dans des conditions permettant de maintenir la masse de contact dans un état fluidisé comme on l'a déjà exposé. Si l'on utilise le présent procédé perfectionné avec le type d'opération à catalyseur fluidisé décrit ci-dessus, on maintiendra la température de la masse fluidisée du catalyseur sensiblement plus haut que le maximum de température auquel les mêmes corps actifs pourraient être mis en contact avec le catalyseur de forme granulée dans une opération à masse fixe dans des conditions opératoires de vitesse volumétrique et de pression comparables. Les températures utilisées ordinairement sont supérieures d'au moins 11° C. au maximum de température utilisable pour une opération à masses fixes et dépassent d'ordinaire de 17 à 28° C. ce maximum de température pour masses fixes de catalyseur. Ceci permet de faire passer les corps actifs dans la zone de réaction en quantités sensiblement plus grandes par unité de catalyseur présent que ne le permettent les opérations à masses fixes de catalyseur à température plus basse, tout en faisant une conversion importante des corps acifs sous forme des hydrocarbures normalement liquides que l'on désire. Par exemple, le procédé perfectionné permettant de mettre en contact corps actifs et matière catalytique de contact à une température supérieure d'au moins 11° C. au maximum possible dans les opérations à masses de catalyseur fixes pour des conditions comparables, on convertira au moins 40 % de l'oxyde de carbone actif en un produit d'hydrocarbures liquides tout en limitant à moins de 20 % la conversion d'oxyde de carbone actif en hydrocarbures de poids moléculaire inférieur à celui du propylène.

Au cours de l'exposé précédent, on s'est reporté à des opérations où l'on emploie des catalyseurs fluidisés et des catalyseurs à masses fixes dans des conditions comparables de vitesse volumétrique. On doit comprendre que cela exige le passage des gaz actifs dans les zones de réaction à la même vitesse d'écoulement par unité de poids de catalyseur. Le volume de la phase dense du

catalyseur fluidisé peut occuper le même volume qu'une même quantité de catalyseur sous forme de granules. Mais ceci dépend de la densité qui est maintenue dans la couche fluidisée du catalyseur et de la taille des particules des granules individuelles dans la couche du catalyseur fixe. D'ordinaire la couche fluidisée a une densité plus élevée que la couche fixe.

Le procédé perfectionné qui comprend cette quatrième caractéristique de l'invention peut être mis en œuvre à une vitesse volumétrique quelconque capable de maintenir l'état de fluidisation convenable de la couche de catalyseur et de produire la répartition voulue des produits au taux de conversion que l'on désire. Mais, en général, on verra que les vitesses du courant les meilleures sont sensiblement plus élevées que les vitesses du courant gazeux par unité de poids de catalyseur ordinairement utilisées dans les opérations à couches de catalyseur fixes. Des vitesses volumétriques de 50 volumes ou davantage et de préférence de 200 à 2.000 volumes de gaz standard par unité de volume de catalyseur en phase dense peuvent être utilisées avantageusement. N'importe quelle pression de fonctionnement comprise entre la pression atmosphérique et le maximum de pression qu'on peut atteindre peut être utilisée. Les valeurs de température les meilleures dépendent pour une grande part de l'activité du catalyseur utilisé. Cependant pour les métaux catalyseurs les plus hydrogénants du genre défini plus haut, et particulièrement pour le cobalt et le nickel, les températures de fonctionnement employées dans ce procédé perfectionné sont comprises entre 205° et 230° C. et de préférence entre 215° et 230° C.

Exemple VIII. — Comme exemple de cette quatrième caractéristique de l'invention on peut se reporter à une période de 12 heures prise après 360 heures de l'opération prolongée résumée dans l'exemple IV. Pendant cette période, une charge de gaz consistant en 30,9 % CO, 61,4 % H₂ et 77 % de gaz inertes, fut introduite à la température ambiante par le tuyau au taux de 1.45 m³ par heure. Il en résulte la formation d'une couche dense dont le niveau supérieur était à environ 1,45 mètre au des-

sus du tuyau 73, ce qui correspondait à une densité de catalyseur de 0,70 de phase dense. La vitesse superficielle intérieure ainsi imposée dans la chambre de réaction 5 était de 0,12 mètre par seconde. La vitesse volumétrique était de 528 volumes standard de gaz par heure et par volume de phase dense de catalyseur. Ceci correspondait à 2 litres standard de gaz par heure et par 10 gramme de cobalt, ou 400 mètres cubes standard de gaz par heure et par volume de phase dense. La température moyenne à différents niveaux de la phase dense pendant cette opération fut :

15	à 0,15 mètres	215° C.
	à 0,45 —	229° C.
	à 0,75 —	230° C.
	à 1,35 —	228° C.

On voit que la température du catalyseur au cours de cette opération fut presque partout supérieure à 225°C. La température de 215°C fut mesurée à peu près dans le 20 bas de la phase dense et était due au refroidissement causé par l'introduction du gaz par le tuyau 73 à la température ambiante.

Le résultat de ces conditions opératoires fut la conversion de 4,6 % du CO chargé 15 dans la chambre de réaction, 47,5 % était converti en un produit hydrocarboné normalement liquide contenant des hydrocarbures ayant trois atomes de carbone ou davantage par molécule et un point supérieur de distillation de 355°C. Le produit normalement liquide contenait environ 6 % d'oléfines. 11 % du CO chargé dans la chambre de 20 réaction pendant cette période fut converti en hydrocarbures ayant 1 ou 2 atomes de carbone par molécule, et 6 % fut converti en CO₂. Le produit liquide atteignait 131 cm³ par m³ de gaz chargé.

Il est bien entendu qu'on peut apporter aux modes de réalisation ici décrits, divers 20 changements, additions ou perfectionnements sans s'écarter pour cela de l'esprit de la présente invention.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un 5 procédé industriel nouveau permettant l'hydrogénation des oxydes du carbone et possédant les caractéristiques prises ensemble ou isolément.

a. Un mélange gazeux comprenant de

l'hydrogène et un oxyde du carbone monte 50 continuellement dans la zone de réaction à travers une masse de matière de contact finement divisée qui comporte un catalyseur servant à la réaction et porté à la tempé- 55 rature de réaction, le courant gazeux main- tenant pratiquement en suspension la masse de la matière de contact. On limite la vitesse vers le haut du mélange gazeux de façon à maintenir la plus grande partie de la masse de matière de contact en phase pseudo-liqui- 60 de relativement dense. On maintient une vitesse vers le haut du mélange gazeux suffisamment élevée pour transporter une partie de la matière de contact en dehors de la zone de réaction par véritable entraîne- 65 ment dans le courant gazeux, ce qui produit un mouvement à haute turbulence des particules de la matière de contact à l'intérieur de la phase dense, les particules circulent dans toute la phase dense à vitesse 70 élevée de façon à maintenir dans toute la phase une température uniforme. On forme une masse de contact suffisante pour produire une phase dense assez haute qui donne un temps de contact entre les gaz actifs et 75 le catalyseur dans la phase dense permettant la réaction d'une proportion importante de l'oxyde du carbone avec l'hydrogène. On refroidit au moins une partie de la masse turbulente de la matière de contact pour 80 maintenir la température de la masse sensiblement uniforme et à la valeur voulue pour la réaction. On extrait le mélange gazeux de la zone de réaction après son passage dans la zone pour récupérer les produits de la 85 réaction;

b. Le refroidissement de la masse turbulente de la matière de contact est faite en partie au moins par injection directe dans 90 cette masse d'un liquide qui se vaporise dans les conditions de la réaction;

c. Le liquide injecté dans la masse turbulente du catalyseur est un liquide hydrocarboné qui se vaporise dans les conditions 95 de la réaction;

d. De l'eau est injectée directement dans la masse turbulente du catalyseur;

e. Les produits de la réaction sont traités de façon à en récupérer une fraction liquide qui se vaporise dans les conditions de la 100 réaction, et cette fraction liquide est injectée

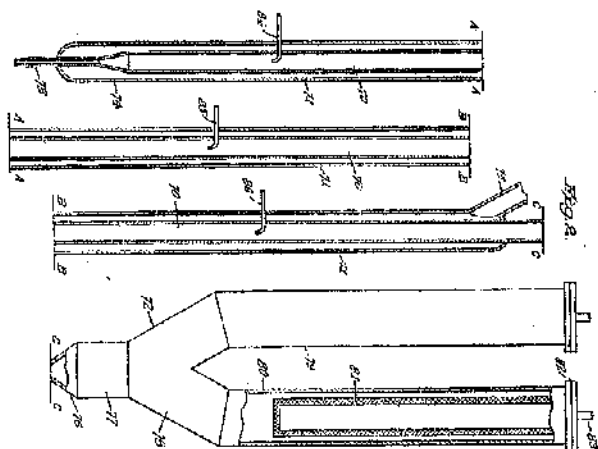
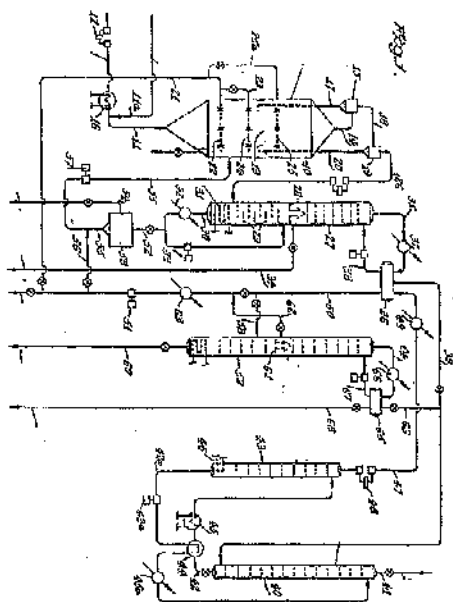
- tée directement dans la masse turbulente de la matière de contact pour fournir au moins une partie du refroidissement nécessaire pour maintenir uniforme la température de la masse;
- 5 f. La matière de contact finement divisée comprend un métal catalyseur d'hydrogénation fraîchement réduit et le catalyseur d'hydrogénation fraîchement réduit est mis
- 10 au contact d'un mélange actif comprenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone à une température qui n'est pas inférieure à 175°C, en sorte que la quantité de corps actifs qui traverse la masse de catalyseur
- 15 en suspension à des températures plus basses que 175°C est inférieure à une quantité équivalent à 15 parties en poids d'oxyde de carbone pour une partie en poids de métal catalyseur réduit;
- 20 g. Le mélange actif est toujours maintenu au contact du catalyseur fraîchement réduit à une température qui n'est pas inférieure à 175°C;

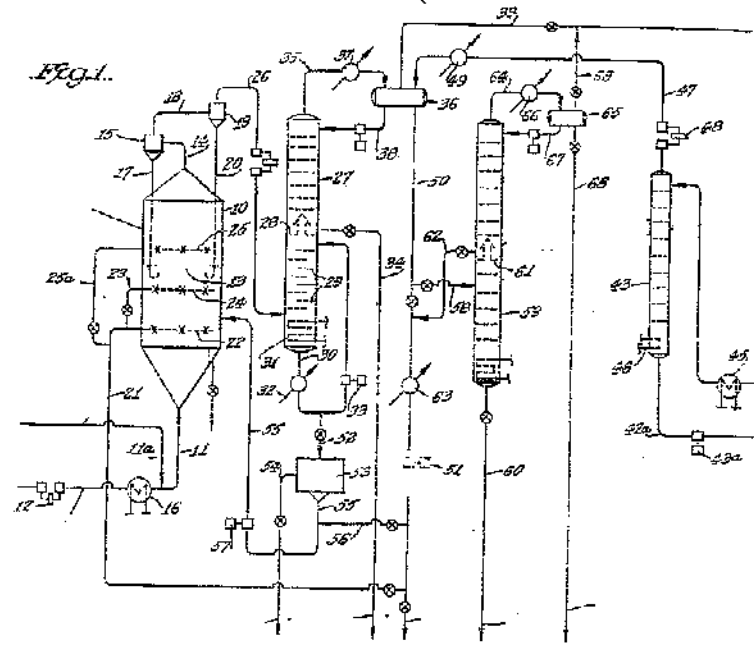
- h. Le catalyseur est chauffé, avant d'être mis en contact avec le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone à une température qui n'est pas inférieure à 175°C;
- i. Le catalyseur fraîchement réduit est maintenu en contact avec le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone à une température comprise entre 195° et 230°C;
- 3 j. La masse de contact finement divisée comprend un métal catalyseur d'hydrogénation combiné avec un support consistant essentiellement en argile bentonite;
- 3 k. Le support du catalyseur consiste essentiellement en montmorillonite;
- l. Le support du catalyseur consiste essentiellement en argile bentonite traitée à l'acide.
- 4

Société dite : THE M. W. KELLOGG COMPANY.

Par procuration :

D.-A. CASALONGA.





Société dits:
The M. W. Kellogg Company

Pl. unique

