

# BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 1.068.767



Procédé de synthèse de mélanges d'hydrocarbures visqueux à points d'ébullition élevés.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 18 août 1952, à 14<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 10 février 1954. — Publié le 30 juin 1954.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 20 août et 25 août 1951, au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

L'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone peut être réalisée à l'aide de catalyseurs à grains fins en mouvement, dont les constituants actifs sont des métaux et/ou des oxydes métalliques du groupe 8 du système périodique. On peut travailler aussi bien selon le procédé dit « fluidifié », à l'aide de couches de catalyseurs en suspension tourbillonnaire, qu'à l'aide de catalyseurs en suspension sous forme de poussière que le courant gazeux traverse d'une façon continue dans la zone réactionnelle.

Dans le procédé « fluidifié », un litre du lit de catalyseur en tourbillon stationnaire contient en général de 400 à 2.000 g d'une masse de catalyseur dont la grosseur de grains est en général supérieure à 0,25 mm. Lorsqu'on doit effectuer l'hydrogénation d'oxyde de carbone à l'aide d'un catalyseur en suspension à l'état de poussière dans le gaz de synthèse, on charge ce gaz à raison de 15 à 300 g de catalyseur par litre. La grosseur de grain du catalyseur est alors généralement choisie un peu plus petite que dans le procédé « fluidifié » et se trouve comprise par exemple entre 0,04 et 0,25 mm.

Si l'on travaille avec des catalyseurs à grains fins en mouvement, la vitesse du gaz de synthèse dépend de la grosseur de grains du catalyseur; elle est de 50 à 13 000 cm/sec et davantage. Les températures de synthèse sont comprises entre 180 et 400 °C. La proportion oxyde de carbone-hydrogène peut varier entre de larges limites et être comprise par exemple entre 1/1 et 1/3. Lorsqu'on travaille avec des catalyseurs à grains fins en mouvement, on fait en général parcourir au gaz en mouvement un cycle continu dans lequel on peut employer, pour 1 partie en volume de gaz frais, jusqu'à 10 parties en volume et davantage de gaz de retour. La transformation d'oxyde de carbone peut être par exemple

de 70 à 80 % et l'on atteint des contractions de gaz d'environ 35 à 40 %.

Les catalyseurs à grains fins pour l'hydrogénation d'oxyde de carbone utilisés en mouvement pour la synthèse renferment comme constituants actifs le plus souvent du fer et/ou des oxydes de fer. Mais d'autres métaux ou oxydes métalliques du groupe 8 du système périodique conviennent aussi, par exemple le cobalt ou le nickel. Les catalyseurs sont utilement activés par des oxydes métalliques non réductibles, par exemple par les oxydes alcalins, la silice, l'oxyde de thorium, les oxydes de manganèse, de magnésium, d'aluminium, de titane et les oxydes alcalino-terreux. D'autre part les catalyseurs peuvent renfermer des supports appropriés comme par exemple du kieselguhr, des terres décolorantes, de l'oxyde d'aluminium ou de magnésium.

Les catalyseurs appropriés à l'hydrogénation de l'oxyde de carbone à l'aide de masses catalytiques en mouvement peuvent être obtenus par exemple par combustion de poudre de fer dans un courant d'oxygène, fusion des oxydes de fer produits l'imprégnation des oxydes par composés du potassium, réduction à une grosseur de grains convenable et traitement par des gaz réducteurs. On a également déjà mélangé de l'oxyde de fer avec plus de 2 % de carbonate de potassium, fritté le mélange à 1 000 °C, éliminé le carbonate de potassium à l'eau jusqu'à une teneur de 1 à 2 %, amené la masse à une grosseur de grain convenable et réduit ces grains de la façon habituelle. On peut également pour préparer ces catalyseurs partir de minerais de fer à teneur en fer suffisamment élevée, en fondant ces minerais. Le catalyseur terminé contient alors, à côté du fer, de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de titane et de la silice. On peut en outre le mélanger avec de 1,2 à 1,4 % d'oxyde de potassium.

En faisant réagir des mélanges gazeux d'oxyde de carbone et d'hydrogène à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, de préférence entre 10 et 30 kg/cm<sup>2</sup>, à l'aide de catalyseurs en mouvement finement divisés du groupe 8 du système périodique, en particulier de catalyseurs à base de fer et/ou d'oxyde de fer, et à des températures suffisamment élevées pour que les transformations soient supérieures à 60-70 %, on obtient une assez petite fraction des produits de synthèse sous forme de masses à poids moléculaire élevé, brun-foncé ou noires, liquides ou pâteuses, que l'on peut soit séparer comme résidu de distillation des produits de synthèse condensés, soit récupérer au cours du traitement et de la régénération du catalyseur, par exemple par extraction à l'aide de solvants ou en traitement à la vapeur d'eau. Les compositions de ces produits sont très diverses, ce qui s'oppose à un emploi utile. Les édifices carbonés de ces composés sont en partie aliphatiques à chaînes plus ou moins ramifiées, en partie cycliques à un ou plusieurs noyaux, et en partie cycliques à chaînes latérales. D'autre part, ces composés sont très insaturés et ils renferment de l'oxygène ce qui conditionne leur teinte foncée.

On a découvert que l'on pouvait, à partir de ces fractions à poids moléculaire élevé, obtenir des mélanges d'hydrocarbures visqueux à haut point d'ébullition, en formant, par hydrogénation catalytique d'oxyde de carbone à l'aide de catalyseurs en mouvement finement divisés, essentiellement constitués par des métaux et/ou des oxydes métalliques du groupe 8 du système périodique, à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, de préférence entre 10 et 30 kg/cm<sup>2</sup>, et à des températures comprises entre 180 et 400 °C, des produits de synthèse renfermant des composés cycliques à un ou plusieurs noyaux à côté d'hydrocarbures aliphatiques, en séparant de ces produits de synthèse les fractions passant au-dessus de 340 °C et en traitant ces fractions par de l'hydrogène en présence de catalyseurs à base de métaux du groupe 8 du système périodique, à des pressions comprises entre 5 et 100 kg/cm<sup>2</sup>, de préférence au voisinage de 30 kg/cm<sup>2</sup> de pression partielle d'hydrogène, et à des températures comprises entre 100 et 300 °C, de préférence au voisinage de 250 °C, de façon à en réaliser une décyclisation partielle et à les libérer totalement ou partiellement de leurs groupes oxygénés et de leurs liaisons éthyléniques. La réaction du mélange gazeux d'oxyde de carbone et d'hydrogène peut avoir lieu selon le procédé « fluidifié » dans un lit de catalyseur en suspension tourbillonnaire. Mais on peut aussi utiliser des catalyseurs suspendus sous forme de poussière dans le gaz de synthèse, à raison de 15 à 300 g par litre de gaz d'un catalyseur d'une grosseur de grains inférieure à 0,25 mm.

Les fractions séparées passant au-dessus de 340 °C, peuvent être hydrogénées à l'aide du même catalyseur que celui utilisé pour l'hydrogénation d'oxyde de carbone. Mais on peut également se servir d'autres catalyseurs d'hydrogénation industriellement connus. Les catalyseurs nickel-oxyde de magnésium-kieselguhr conviennent particulièrement bien par exemple. D'autres catalyseurs d'hydrogénation, par exemple le nickel Raney, le sulfure de molybdène ou de tungstène, etc., sont appropriés aussi à l'hydrogénation des produits passant au-dessus de 340 °C.

L'hydrogénation est facile et fournit des produits clairs pouvant être aisément fractionnés par des processus de distillation et d'extraction.

Il est particulièrement avantageux de diluer, avant l'hydrogénation, les produits de synthèse à point d'ébullition supérieur à 340 °C, par des hydrocarbures facilement volatils à 4 atomes de carbone au moins. Une dilution particulièrement utile est effectuée à l'aide de mélanges d'hydrocarbures à nombre d'atomes de carbone compris entre 7 et 9. L'hydrogénation doit être conduite avec une pression partielle d'hydrogène de préférence voisine de 30 kg/cm<sup>2</sup>. On se sert, comme gaz d'hydrogénation, d'hydrogène pur ou de mélanges gazeux constitués par de l'hydrogène et des gaz inertes, par exemple de l'azote. Les conditions d'hydrogénation sont établies de façon à scinder partiellement en hydrocarbures mono- et/ou polycycliques alkylés les composés bi- et polycycliques se trouvant dans les produits qui passent au-dessus de 340 °C.

On libère par distillation les produits hydrogénés des constituants passant jusqu'à 340°. On peut au préalable refroidir fortement pour séparer les hydrocarbures cérolineux qui se solidifient. Si les solvants décomposent les produits hydrogénés, on peut utiliser des agents d'extraction connus, par exemple les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques ou leurs dérivés chlorés et leurs mélanges, ainsi que des gaz liquéfiés, par exemple l'anhydride sulfureux liquide.

*Exemple 1.* — Un produit d'hydrogénation d'oxyde de carbone de couleur foncée, passant au-dessus de 340 °C, obtenu en travaillant en cycle gazeux continu à une pression d'environ 17 kg/cm<sup>2</sup> et à une température de synthèse de 325 °C à l'aide d'un catalyseur à base de fer réparti dans le gaz de synthèse sous forme de poussière, possède les caractéristiques suivantes :

Indice d'iode .....	I = 39
Indice de neutralisation .....	N = 1,3
Indice de saponification .....	S = 10,9
Indice d'hydroxyle .....	OH = 2
Indice de carbonyle .....	CO = 0
Poids moléculaire .....	= 371
Cendres .....	= 0,108 %

On mélange 1 000 g de ce produit de synthèse avec 50 g d'un catalyseur constitué par 61 parties de nickel, environ 8 parties d'oxyde de magnésium et 31 parties de kieselguhr. Le mélange est alors traité dans un autoclave muni d'un dispositif d'agitation pendant 4 heures à 250 °C et sous une pression de 50 kg/cm<sup>2</sup>, par un mélange gazeux de 75 parties en volume d'hydrogène et 25 parties en volume d'azote. L'hydrogénation achevée, on sépare par filtration le catalyseur du mélange d'hydrocarbures.

Le liquide filtré est d'une couleur claire. On en sépare par fractionnement 11,8 % d'hydrocarbures passant jusqu'à 340 °C. Le résidu bouillant au-dessus de 340° s'élève à 88,2 %. Ce résidu est mélangé à 60° avec du dichloréthane dans le rapport 1/4 puis refroidi à — 25°. Par filtration à cette température le résidu fournit 23,5 % d'hydrocarbures paraffiniques cérésineux visqueux à basse température et d'un point de Stock moyen d'environ 50°, ainsi que 76,5 % d'une huile de graissage d'environ 6 °E.

*Exemple 2.* — Un produit d'hydrogénation d'oxyde de carbone brun-noir, passant au-dessus de 343 °C, obtenu à l'aide de catalyseurs au fer en suspension à l'état de poussière dans le gaz de synthèse, possède les caractéristiques suivantes :

Indice d'iode.....	I = 46,0
Indice de neutralisation.....	N = 1,0
Indice de saponification.....	S = 26,5
Indice d'hydroxyle.....	OH = 8
Indice de carbonyle.....	CO = 4
Poids moléculaire.....	= 467
Candres.....	= 0,144 %

On mélange 1 000 g de ce produit de synthèse avec 4 000 cm<sup>3</sup> d'une fraction d'hydrogénation d'oxyde de carbone saturée en C<sub>7</sub>. On introduit dans le mélange 100 g d'un catalyseur pulvérisé composé de 63 parties de nickel, 7 parties d'oxyde de magnésium et 30 parties de kieselguhr. Le mélange est alors traité sous une pression totale de 60 kg/cm<sup>2</sup> (environ 30 kg/cm<sup>2</sup> de pression partielle d'hydrogène) et à une température de 250 °C, pendant 4 heures, par un mélange gazeux de 25 parties en volume d'azote et 75 parties en volume d'hydrogène. Ce traitement achevé, on refroidit le mélange réactionnel, on sépare le catalyseur par filtration et on le lave avec la fraction en C<sub>7</sub> utilisée comme diluant.

Le liquide filtré est presque incolore et présente une fluorescence vert-bleu. On le refroidit à — 10° et on sépare à cette température par filtration le mélange d'hydrocarbures solides ainsi séparés des constituants liquides. De la solution filtrée on distille d'abord à la pression atmosphérique l'hydrocarbure en C<sub>7</sub> introduit. Puis on sépare sous vide les constituants passant entre 100 et 340°.

Après élimination de l'hydrocarbure en C<sub>7</sub>, on obtient environ 100 g d'une paraffine cérésineuse possédant un point de stockage de 73 °C et un indice de pénétration de 12. La fraction passant entre 100 et 340 °C a une densité de 0,776 (20 °C), un indice de réfraction de 1,4325 (n<sub>D</sub><sup>20</sup>) et un poids moléculaire de 177. Il se compose d'environ 40 % d'hydrocarbures naphthéniques et 60 % d'hydrocarbures paraffiniques. Il peut donner par distillation 50 g d'essence et 150 g d'huile pour Diesel.

Le résidu passant au-dessus de 340 °C comprend 700 g d'une huile visqueuse d'un jaune très clair ayant les caractéristiques suivantes :

Indice d'iode.....	I =	0
Indice de neutralisation.....	N =	0
Indice de saponification.....	S =	0
Indice d'hydroxyle.....	OH =	0
Indice de carbonyle.....	CO =	0
Densité.....	D <sub>20</sub> =	0,873
Indice de réfraction.....	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =	1,4800
Viscosité.....	=	6,10° E/50 °C
Pôle de viscosité.....	PV =	1,77
Point d'inflammation.....	=	212 °C
Essai Conradson.....	=	0,27 %
Poids moléculaire.....	=	470.

Cette huile possède de bonnes propriétés lubrifiantes.

#### RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé de synthèse de mélanges d'hydrocarbures visqueux à points d'ébullition élevés, caractérisés par les points suivants considérés isolément ou en combinaison :

1° On forme par hydrogénation catalytique d'oxyde de carbone à l'aide de catalyseurs finement divisés en mouvement, essentiellement constitués par des métaux et/ou des oxydes métalliques du groupe 8 du système périodique, à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, de préférence comprises entre 10 et 30 kg/cm<sup>2</sup>, et à des températures allant de 180 à 400 °C, des produits de synthèse renfermant des composés mono- ou polycycliques à côté d'hydrocarbures aliphatiques, on sépare ces produits de synthèse des fractions passant au-dessus de 340 °C, et on traite ces fractions en présence de catalyseurs à base de métaux du groupe 8 du système périodique, à des pressions comprises entre 5 et 100 kg/cm<sup>2</sup>, de préférence au voisinage de 30 kg/cm<sup>2</sup> de pression partielle d'hydrogène, et à des températures allant de 100 à 300 °C, de préférence au voisinage de 250 °C, par de l'hydrogène ou des mélanges gazeux contenant de l'hydrogène, de façon à en réaliser une décyclisation partielle et à les libérer totalement ou partiellement de leurs groupes oxygénés ainsi que de leurs liaisons éthyléniques;

2° On conduit l'hydrogénation d'oxyde de carbone selon le procédé dit « fluidifié » à l'aide de

catalyseurs à grains fins du groupe 8 du système périodique disposés en un lit en suspension tourbillonnaire;

3° On conduit l'hydrogénation d'oxyde de carbone à l'aide de catalyseurs en poussière entraînés par le gaz de synthèse, en mettant en suspension de 15 à 300 g environ par litre de gaz d'un catalyseur dont la grosseur de grains est inférieure à 0,25 mm;

4° Les mélanges d'hydrocarbures passant au-dessus de 340° sont hydrogénés avec le même catalyseur que l'on utilise pour l'hydrogénation d'oxyde de carbone;

5° Les produits de synthèse passant au-dessus de 340° sont hydrogénés à l'aide de catalyseurs à base de nickel, de préférence à l'aide d'un catalyseur nickel-oxyde de magnésium-kieselguhr;

6° On effectue l'hydrogénation après mélange de diluants, de préférence d'hydrocarbures en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>;

7° Les produits passant au-dessus de 340° sont hydrogénés jusqu'à ce que les composés polynucléaires qu'ils contiennent soient totalement ou partiellement scindés en hydrocarbures mono- et/ou polycycliques alcoylés;

8° Après l'hydrogénation, les produits à point d'ébullition élevé fournissent, au moyen de procédés de séparation physique, distillation fractionnée, extraction, congélation fractionnée à partir de solutions, etc., des hydrocarbures paraffiniques cérésineux, visqueux à basse température, ainsi que des huiles de graissage visqueuses à température élevée.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT

für WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.