

# BREVET D'INVENTION

Gr. 15. — Cl. 3.



N° 1.073.775

**Procédé pour accroître le pouvoir anti-détonant de l'essence produite par hydrogénéation de l'oxyde de carbone.**

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 27 mars 1953, à 14<sup>h</sup> 13<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 24 mars 1954. — Publié le 29 septembre 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 31 mars 1952, au nom de la demanderesse.)

Les produits primaires passant dans le domaine d'ébullition de l'essence et provenant de l'hydrogénéation de l'oxyde de carbone, en particulier sur catalyseurs au fer, renfermant, à côté d'hydrocarbures aliphatiques saturés et non-saturés, de plus ou moins grandes quantités de composés oxygénés, parmi lesquels les alcools prédominent largement. Les hydrocarbures aliphatiques non-saturés présentent surtout des doubles liaisons terminales. Alors que cette constitution est en général très intéressante pour l'utilisation de ces hydrocarbures comme produits de départ de synthèses chimiques, elle apparaît moins désirable pour leur emploi comme carburants de moteurs, les oléfines à double liaison terminale possédant de très mauvais indices d'octane en comparaison avec les oléfines à double liaison intermédiaire.

On sait que l'on peut accroître l'indice d'octane par un traitement des essences en phase vapeur et à température élevée sur de la bauxite, des terres décolorantes, des hydrosilicates d'aluminium ou des masses de contact renfermant de l'acide phosphorique, ce traitement provoquant un déplacement de la double liaison vers le milieu de la molécule.

Un tel traitement à l'aide des masses de contact mentionnées n'est pas connu pour les essences de synthèse, mais il était déjà habituel dans l'industrie des pétroles, ainsi par exemple pour les essences dites « straight-run » et pour les essences de craquage des produits du pétrole. Toutefois, dans ces opérations, le premier but était une élimination plus ou moins totale des composés sulfurés des produits de distillation du pétrole, par laquelle on arrivait à une élévation de l'indice d'octane en particulier à une élévation de la sensibilité au plomb. Ce n'est que pour les essences de craquage que l'on obtient, par déplacement de la double liaison, un accroissement supplémentaire de l'indice d'octane.

Cette méthode de travail, depuis longtemps connue dans l'industrie des pétroles, fut également appliquée dans les mêmes conditions aux produits d'hydrogénéation de l'oxyde de carbone. Il fut proposé par

exemple d'effectuer le traitement des produits primaires de l'hydrogénéation de l'oxyde de carbone sur de la bauxite, à des températures de 380 à 450° ou sur terre de Fuller « Cyclocel », à des températures de 425 à 455°. D'autres brevets décrivent l'emploi de masses de contact d'hydrosilicates d'aluminium ou de silicates de magnésium, vieillis et relativement inactifs, de craquage catalytique, utilisés entre 450 et 550°. Toutefois à ces températures relativement élevées et déjà situées dans le domaine du craquage, on ne peut éviter une certaine scission des hydrocarbures légers, si bien que l'on obtient sans doute, une augmentation satisfaisante de l'indice d'octane, mais que l'on a des pertes par formation de gaz. On a déjà souligné la possibilité d'obtenir un déplacement important des doubles liaisons vers le milieu de la molécule en travaillant avec des masses de contact d'hydrosilicates d'aluminium à des températures inférieures aux températures de craquage, à savoir entre 250 et 400°, de préférence entre 300 et 350°. On arrive ici à une déshydratation totale des alcools présents. Mais ce résultat ne peut être atteint avec les masses de contact d'oxyde d'aluminium, par exemple avec la bauxite. De telles masses de contact détruisent bien les alcools, mais elles ne déplacent les doubles liaisons qu'au-dessus de 380°, et suffisamment bien, qu'au-dessus de 400°.

Par contre, les hydrosilicates d'aluminium, comme par exemple les terres décolorantes activées par des acides, fournissent déjà aux environs de 300° une transformation presque complète des oléfines terminales en oléfines intermédiaires et conduisent ainsi à un accroissement très considérable de l'indice d'octane. En outre, la teneur en résines se trouve également abaissée au point que l'extrait sec des essences traitées tombe à moins de 5 mg pour 100 cm<sup>3</sup>. Les rendements en produits raffinés sont pratiquement de 100 %, sans tenir compte des pertes inévitables par formation d'eau due à la déshydratation des alcools présents. Il se forme en général moins de 0,1 % de gaz. On a seulement de faibles pertes du

fait que l'on sépare des produits raffinés, au cours de la distillation ultérieure, de petites quantités de l'ordre de 1 à 2 % environ, de produits de polymérisation à point d'ébullition élevé. Par contre les traitements effectués au-dessus de 400° conduisent, à côté de pertes aussi importantes par polymérisation, à des pertes élevées par formation de gaz, de 5 % et plus.

La durée de vie des masses de contact d'hydrosilicates d'aluminium est relativement bonne, car, par suite de la basse température à laquelle elles travaillent, seulement de faibles quantités de carbone se déposent sur elles. On peut encore accroître leur durée de vie en augmentant peu à peu la température de réaction au fur et à mesure qu'elles vieillissent. On ne peut cependant éviter une baisse de l'activité de la masse de contact et si l'on ne veut pas trop diminuer l'indice d'octane des produits raffinés, on ne peut compter en général qu'avec une durée de vie d'environ quatre mois. Au cours de cette période, l'indice d'octane du raffinat tombe par exemple, malgré l'élévation de la température, de 67 (valeur de début) à 65, et s'abaisse ensuite chaque mois de deux autres unités.

La demanderesse a trouvé que l'on pouvait, dans le procédé pour l'accroissement du pouvoir antidétonant d'essence d'hydrogénation de l'oxyde de carbone par raffinage sur des masses de contact d'hydrosilicates d'aluminium, augmenter de façon très considérable la durée de vie du contact, en effectuant le raffinage entre 250 et 400°, de préférence entre 300 et 350°, et en éliminant périodiquement, par exemple à des intervalles de 3 à 10 jours, les produits carbonés déposés sur le contact, par combustion entre 450 et 550°, de la façon connue, obtenant ainsi une régénération du contact utilisé. La combustion peut se faire avec l'air des gaz oxygénés, utilement en mélange avec de la vapeur d'eau. Il était surprenant que cette régénération, réalisée à une température très supérieure à la température de réaction, ne provoque pas une détérioration de la masse de contact. Du fait de la basse température de réaction, on obtient même une durée de vie extrêmement longue. Au cours d'un essai réalisé à une température de réaction de 300° avec une fraction en C6-C9 d'hydrogénation d'oxyde de carbone sur la masse de contact au fer, à l'aide de terres décolorantes de la marque « Granoil » activées par des acides, et en procédant tous les 10 jours à une régénération à 500°, on n'observe aucune diminution de l'activité du contact après une durée de service de 9 mois. Après cette période, l'indice d'octane du raffinat est de 67 comme au début de l'essai, pour un indice du produit mis en œuvre de 45. Ainsi, avec le procédé de travail de l'invention, on peut compter sur des durées de vie des masses de contact supérieures à un an. On ne peut atteindre d'aussi longues durées de vie de catalyseurs en effectuant à des températures élevées aussi

bien l'opération de raffinage que la régénération du contact. Ainsi, le procédé de l'invention selon lequel la réaction a lieu seulement entre 250 et 400° et la régénération entre 450 et 550°, possède vis-à-vis des procédés dans lesquels on effectue également la réaction elle-même au-dessus de 400°, deux avantages principaux :

1° On arrive à des durées de vie extrêmement longues des masses de contact;

2° Avec une augmentation aussi bonne de l'indice d'octane, on obtient des rendements en raffinat supérieurs aux rendements habituels.

On emploie comme catalyseurs les hydrosilicates d'aluminium d'origine naturelle ou synthétique. Parmi les produits naturels les terres décolorantes activées par des acides conviennent particulièrement, par exemple les produits connus sous les noms commerciaux de « Tonsil » ou « Granoil ». Mais on peut également utiliser avec le même succès des hydrosilicates d'aluminium synthétiques dans lesquels le rapport  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  peut varier dans des limites relativement larges.

Il est souvent avantageux d'effectuer la réaction, c'est-à-dire le processus de raffinage, en présence de vapeur d'eau.

La conduite de la réaction et de la régénération peut avoir lieu de différentes façons. On peut en principe utiliser tous dispositifs techniques servant également d'habitude au craquage catalytique. On peut donc travailler avec couche tourbillonnaire, avec couche solide en mouvement ou encore avec une masse de contact fixe. On préférera généralement la couche solide en raison du faible mouvement de chaleur vis-à-vis du craquage catalytique. Le procédé de l'invention est décrit plus en détail dans quelques exemples de réalisation.

*Exemple 1.* — Un tube de quartz vertical de 20 mm de diamètre intérieur et de 1 m de haut, placé dans un four électrique et maintenu à 300°, est rempli d'une masse de contact constituée par du « granoil » d'une grosseur de grain de 1 à 2 mm. On fait passer, à raison de 100 cm<sup>3</sup> à l'heure, une fraction d'hydrogénation d'oxyde de carbone sur la masse de contact au fer, bouillant entre 50 et 160°, vaporisée dans un ballon de verre relié avec le tube, et on condense après passage sur la masse de contact. Le produit mis en œuvre présente une teneur en oléfines de 60 %, une teneur en alcools de 10 % et un indice d'octane de 45. Les oléfines renferment 60 % de doubles liaisons terminales. On obtient à partir de 100 parties en poids, le produit :

1,9 % en poids d'eau, moins de 0,1 % en poids de gaz;

98,1 % en poids de raffinat.

La distillation du raffinat donne 1,1 % en poids de produits de polymérisation passant au-dessus de 160°. Le distillat présente un extrait sec de 2 mg/100 cm<sup>3</sup>, une teneur en oléfines de 70 %, une teneur en

alcools inférieure à 1 % et un indice d'octane de 67. Les oléfines du raffinat renferment moins de 10 % de doubles liaisons terminales.

Tous les 10 jours, on régénère le contact par combustion entre 480 et 500° à l'aide d'un mélange d'air et de vapeur d'eau dans un rapport de 1 à 2 en volume. Les rendements, les résultats analytiques et les indices d'octane du raffinat ne sont pas modifiés après une durée totale d'exploitation de 9 mois.

*Exemple 2.* — Le même appareil qu'à l'exemple 1 est rempli d'une masse de contact d'hydrosilicate d'aluminium synthétique à 81 % en poids de  $\text{SiO}_2$  et 19 % en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et alimenté à 320° par 300  $\text{cm}^3$  ce à l'heure de la même fraction qu'à l'exemple 1. On obtient à partir de 100 parties en poids de produit mis en œuvre :

1,8 % en poids d'eau;

0,1 % en poids de gaz;

98,1 % en poids de raffinat.

La distillation du raffinat donne 1,6 % en poids de produits de polymérisation passant au-dessus de 160°. Le distillat présente un extrait sec de 3 mg/100  $\text{cm}^3$ , une teneur en oléfines de 69 %, une teneur en alcools inférieure à 1 % et un indice d'octane

de 68. Les oléfines du raffinat renferment moins de 10 % de doubles liaisons terminales.

On procède tous les cinq jours à une régénération à 500°, par un mélange d'air et de vapeur d'eau. De même, qu'à l'exemple 1, on n'observe pas de diminution de l'activité du contact.

#### RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé pour accroître le pouvoir anti-détonant d'essence d'hydrogénation de l'oxyde de carbone par raffinage sur des masses de contact d'hydrosilicates d'aluminium, caractérisé en ce que le raffinage est effectué entre 250 et 400°, de préférence entre 300 et 350°, et les produits carbonés déposés sur le contact sont périodiquement séparés de la façon connue, par combustion entre 450 et 550°, convenablement en présence de vapeur d'eau.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

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