

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



1737

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 855.381

Procédé pour produire des carburants indétonants à partir de mélanges d'hydrocarbures moins volatils.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE HYDROGENEERINGSOCTROOIJEN MAATSCHAPPI.
(INTERNATIONAL HYDROGENATION PATENTS COMPANY) résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 26 mai 1939, à 14^h 50^m, à Paris.

Délivré le 12 février 1940. — Publié le 9 mai 1940.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 27 mai 1938. — Déclaration du déposant.)

Il est connu de produire des carburants indétonants à partir de matières premières carbonifères par dédoublement pyrogéné ou par hydrogénation dédoublante sous pression, ce pour quoi on peut employer des catalyseurs pauvres en métaux lourds ou n'en renfermant pas, par exemple contenant du silicium ou du carbone.

Or on a trouvé que dans le cas du dédoublement en l'absence d'hydrogène l'activité du catalyseur s'affaiblit très vite. Si bien qu'avant de le réutiliser il est nécessaire de le régénérer, ce qu'on peut effectuer par exemple par traitement à des températures élevées au moyen de gaz contenant de l'oxygène. De même, lors de l'hydrogénation dédoublante sous pression, il se produit une diminution de l'activité de ces catalyseurs et aussi de ceux qui contiennent des métaux lourds, et cela d'autant plus que la teneur en métaux lourds est plus faible et que la pression partielle de la matière première est choisie plus forte, de sorte qu'ici encore il est nécessaire de régénérer le catalyseur de temps en temps.

Or on a trouvé qu'on effectue avantageusement la régénération du catalyseur lorsque, son activité venant à diminuer, on

ajoute passagèrement de l'hydrogène, on élève la concentration de l'hydrogène ou l'on fait passer uniquement de l'hydrogène sur le catalyseur.

Comme catalyseurs on envisagera en premier lieu les composés du silicium, par exemple les terres décolorantes, ou les compositions artificielles préparées à partir de l'acide silicique et le cas échéant de l'alumine. On peut employer également des substances carbonifères, comme le charbon actif, par exemple du semi-coke de lignite activé, ou du coke issu d'extraits du charbon, etc. A ces substances on peut ajouter de petites quantités, par exemple jusqu'à 25 %, de composés de métaux lourds, par exemple d'oxydes ou de sulfures de métaux des groupes 5 à 8 du système périodique. Le dédoublement pyrogéné s'effectuera à des températures de 400 à 700° C.; et l'hydrogénation dédoublante sous pression à des températures de 300 à 550° C. et sous des pressions élevées. Quant aux catalyseurs qui ne renferment pas ou ne contiennent que de petites quantités de composés de métaux des groupes 5 et 8, on ne les emploiera en général pour l'hydrogénation dédoublante sous pression que sous des pressions supérieures à 400 atmosphères.

Prix du fascicule : 10 francs.

Comme matières premières on envisagera les huiles minérales, puis les goudrons, les produits d'hydrogénation sous pression, l'épaulement ou de dédoublement de charbons, de goudrons ou d'huiles minérales, ou leurs fractions. Ce procédé est à envisager principalement pour le traitement d'huiles moyennes ou d'essences dans la phase vapeur.

En ce qui concerne l'hydrogénation dédoubleante sous pression il est avantageux de maintenir une pression partielle des matières premières de 10 % et au-dessus. Plus la pression partielle de la matière première est choisie élevée plus l'activité du catalyseur diminue rapidement. Cette diminution de l'activité catalytique se manifeste par une baisse du rendement en essence, ou par la nécessité d'opérer à un taux d'alimentation réduit si l'on veut maintenir le même rendement en essence.

Pour rétablir l'activité primitive du catalyseur on peut, dans le cas de l'hydrogénation dédoubleante sous pression, opérer par exemple en abaissant la pression partielle de la matière première pendant un certain temps, par exemple quelques heures ou jours, à moins d'environ 8 %, par exemple à 2 %. Dans le cas du dédoublement pyrogéné ordinaire qui s'effectue sans adjonction d'hydrogène, on effectue la régénération du catalyseur par exemple en ajoutant pendant un certain temps de l'hydrogène, utilement en quantité assez forte pour que la pression partielle des matières premières soit fortement abaissée, par exemple au-dessous de 10 %.

La régénération des catalyseurs employés pour le dédoublement pyrogéné ou pour l'hydrogénation dédoubleante sous pression peut également s'effectuer en faisant passer sur lui uniquement de l'hydrogène, le cas échéant à l'état impur, par exemple en présence d'hydrogène sulfuré, d'azote, etc.

Exemple. — Sur un catalyseur formé de 30 à 35 % d' Al_2O_3 de 60 à 65 % de SiO_2 , de 1 % d' Fe_2O_3 et de 1 % d' MgO , disposé en morceaux dans l'enceinte de réaction, faire passer sous une pression de 800 atmosphères et à une température de 420° C., les vapeurs d'une

huile moyenne tirée d'un gas oil allemand (densité 0,840; limites d'ébullition 200 à 325° C.) en même temps que suffisamment d'hydrogène pour que la pression partielle des vapeurs d'huile soit environ 35 % de la pression totale. On obtient alors dans les premières 24 heures de fonctionnement un produit contenant 60 % d'essence. Dans les 24 heures suivantes la teneur en essence dans le produit final tombe à 45 %. Au bout de 48 heures de fonctionnement ajouter pendant 24 heures suffisamment d'hydrogène pour que la pression partielle des matières premières ne soit plus que 4 % de la pression totale. Au bout de ce temps là réduire de nouveau l'adjonction d'hydrogène de manière à rétablir la pression partielle primitive de 35 %. La teneur en essence du produit final se trouve alors ramenée à 60 %.

Lorsque le catalyseur est épuisé on recommence l'opération qui vient d'être décrite.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire des carburants indétonants à partir de mélange d'hydrocarbures moins volatils par dédoublement pyrogéné ou par hydrogénation dédoubleante sous des pressions élevées, avantageusement supérieures à 100 atmosphères, en particulier en présence de catalyseurs pauvres en métaux lourds ou n'en contenant pas, consistant, lorsque l'activité du catalyseur vient à diminuer, à ajouter passagèrement de l'hydrogène, à élever la concentration de l'hydrogène ou à faire passer uniquement de l'hydrogène sur le catalyseur;

2° On effectue l'hydrogénation dédoubleante sous pression avec une pression partielle de la matière première supérieure à 10 % et, lorsque l'activité du catalyseur vient à baisser, on abaisse passagèrement au-dessous d'environ 8 % cette pression partielle.

Société dite :

N. V. INTERNATIONALE HYDROGENEERINGS-
OCTROOIEEN MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL
HYDROGENATION PATENTS COMPANY).

Par procuration :

Bléret.