

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 860.007



1914

**Procédé d'aromatization et de deshydrogénation des hydrocarbures.**

Société dite : RUHRCHEMIE ACTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 8 août 1939, à 15<sup>h</sup> 13<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 20 septembre 1940. — Publié le 4 janvier 1941.

(6 demandes de brevets déposées en Allemagne les 30 août; 7 et 21 septembre; 11, 14 et 22 octobre 1938. — Déclaration du déposant.)

Parmi les procédés connus jusqu'à présent de préparation des hydrocarbures aromatiques en partant d'hydrocarbures à plus forte teneur en hydrogène, il faut distinguer en principe entre ceux qui consistent à séparer l'hydrogène des hydrocarbures à chaîne fermée (naphtés) et ceux qui consistent dans la formation d'une chaîne fermée en partant d'hydrocarbures à chaîne ouverte, en particulier paraffiniques. Les hydrocarbures naphtés sont relativement faciles à transformer en composés aromatiques en employant des catalyseurs simples. Dans le cas des procédés connus en soi d'augmentation du pouvoir antidétonant des carburants pour moteurs, il semble qu'il s'agisse presque exclusivement de la transformation de composés saturés à chaîne fermée en composés aromatiques.

A cet effet on a déjà proposé des catalyseurs consistant dans du chrome précipité sur un support approprié, par exemple du charbon actif. Pour traiter l'essence de Pennsylvanie on a aussi préconisé des catalyseurs mixtes au chrome précipité sur la magnésite.

De plus on connaît des catalyseurs au moyen desquels on peut former, en partant des hydrocarbures paraffiniques, tels que par exemple l'hexane ou l'heptane, les hydrocarbures aromatiques correspondants. A ce

propos on impose comme condition expresse que les catalyseurs préparés avec des matériaux de support appropriés, tels que par exemple la pierre ponce, l'argile à blanchir, la bentonite, la magnésite, le charbon actif, etc. ne contiennent pas plus de 10 % du métal efficace, par exemple de chrome. On indique une teneur en chrome de 1 à 2 % comme particulièrement avantageuse.

Outre ces catalyseurs au chrome déposé sur des matériaux de support, on connaît aussi des catalyseurs de contact destinés aux mêmes applications et consistant exclusivement en oxyde de chrome.

On a constaté que tous ces catalyseurs actuellement connus d'aromatization ou de deshydrogénation n'agissent que sur des hydrocarbures spécialement déterminés. Avec un mélange d'hydrocarbures à chaîne ouverte de nature paraffinique et oléfinique, ces catalyseurs ne permettent pas d'obtenir des hydrocarbures aromatiques, sinon avec un rendement très mauvais. Cependant ce genre de transformation a une grande importance au point de vue technique, car, par exemple à l'occasion de la synthèse des hydrocarbures en partant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, on obtient de grandes quantités de ces mélanges d'hydrocarbures. A l'encontre des hydrocarbures

Prix du fascicule : 10 francs.

de provenance naturelle, les produits synthétiques ne contiennent pratiquement pas de naphthènes.

C'est pourquoi l'expérience acquise à propos de l'aromatization des hydrocarbures naturels, pas plus que les connaissances acquises à propos de la déshydrogénation des hydrocarbures aliphatiques purs, tels que l'hexane normal ou l'heptane normal n'ont pu être mises à profit dans l'aromatization des mélanges d'hydrocarbures synthétiques. Des essais approfondis ont démontré que les catalyseurs au chrome décrits jusqu'à présent n'agissent pas dans l'aromatization des hydrocarbures synthétiques.

En employant par exemple un catalyseur préparé en vue de la déshydrogénation de l'hexane normal, et obtenu par décomposition du nitrate de chrome sur la pierre ponce, on peut transformer à une température de 460 à 480° l'heptane normal en 80 % environ de toluol. Si on emploie un heptane contenant 10 % d'heptène normal, le catalyseur reste complètement inactif, car il se produit des polymérisations qui rendent la surface de contact inutilisable au bout d'un temps entièrement court.

De même, s'il s'agit de traiter des octanes isomères à points d'ébullition compris dans un intervalle d'environ 5°, ce catalyseur au chrome devient inefficace en quelques minutes. De même les catalyseurs au chrome précipités sur d'autres matériaux de support, par exemple du charbon actif, ne conviennent pas non plus au traitement des mélanges d'hydrocarbures.

Or, on a découvert qu'un catalyseur consistant en un support en magnésite calcinée avec une substance active formée par l'oxyde de chrome convient parfaitement à l'aromatization et à la déshydrogénation des mélanges d'hydrocarbures aliphatiques obtenus industriellement et à points d'ébullition compris dans un intervalle étendu, lorsque la teneur en oxyde de chrome est supérieure à 10 %, et de préférence comprise entre 30 et 50 %.

L'oxyde de chrome peut être appliqué sur le support de diverses manières connues en soi. De préférence on imprègne à plusieurs reprises la magnésite avec une solution de chromate d'ammonium, puis on

chasse l'ammoniaque par chauffage, de préférence en présence de gaz réducteurs, de sorte que l'oxyde de chrome reste sur le support.

On peut aussi remplacer les solutions de chromate d'ammonium par une solution aqueuse d'acide chromique. Dans ce cas on réduit le catalyseur en élevant la température, par exemple à la valeur à laquelle il sera exposé plus tard pendant les opérations d'aromatization et de déshydrogénation, en présence d'hydrogène ou de gaz contenant de l'hydrogène. On peut employer pour effectuer la réduction des gaz mettant de l'hydrogène en liberté, par exemple des gaz hydrocarbonés.

On peut aussi employer d'autres solutions de sels de chrome, par exemple de nature organique, pour imprégner la magnésite. En tout cas les solutions de nitrate de chrome n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Outre l'oxyde de chrome, on peut encore ajouter des accélérateurs appropriés (par exemple des composés de Mn, Ni ou Co ou Th). On peut ainsi faire acquérir à l'efficacité catalytique du catalyseur au chrome et à la magnésite employé, une valeur particulièrement avantageuse.

L'exemple 1 donné ci-après indique un moyen avantageux de préparer le catalyseur employé.

*Exemple 1.* — On calcine 1.000 gr. de magnésite naturelle à 850°.

On fait le vide dans cette substance de support ainsi obtenue et on l'imprègne avec une solution saturée froide de chromate d'ammonium. La magnésite s'échauffe de ce fait. Après l'avoir convenablement refroidie, on la sèche avec soin, on fait le vide de nouveau et on l'imprègne encore une fois avec la solution de chromate d'ammonium. On recommence ce traitement jusqu'à ce que 1.000 gr. de magnésite aient absorbé environ 400 gr. d'oxyde de chrome.

On sèche ce mélange dans le vide à 450° environ et on le fait refroidir dans le vide. Puis on charge le catalyseur dans le four de transformation et on le chauffe pendant 4 à 5 heures, en faisant arriver une faible proportion d'hydrogène à la température de la réaction d'environ 480°. Le catalyseur est ainsi prêt à fonctionner.

Le catalyseur de transformation par contact ainsi préparé possède d'avantageuses propriétés de déshydrogénation et d'aromatisation.

5 Il convient avant tout et tout particulièrement à la déshydrogénation s'accomplissant sans fermeture de la chaîne d'hydrocarbures paraffiniques à courte chaîne, tels que le propane et le butane par exemple.

10 *Exemple 2.* — On fait arriver du propane à une température de 480° à une vitesse de 25 litres de gaz par heure par litre, en contact avec un catalyseur formé de 35 % d'oxyde de chrome et 65 % de magnésite calcinée. Le gaz sortant du four de la réaction contenait environ 15 à 20 % de propylène.

20 Cette déshydrogénation d'hydrocarbures paraffiniques à courte chaîne s'effectue en général sous la pression atmosphérique. Si on accomplit la réaction à une pression inférieure à la pression atmosphérique, le rendement en hydrocarbures non saturés augmente. Cette diminution de la pression sur  
25 l'hydrocarbure peut être obtenue sous forme d'un abaissement partiel de la pression par mélange de gaz inertes, ne prenant pas part à la réaction (par exemple de l'hydrogène ou de l'azote).

30 Le catalyseur préparé suivant les indications de l'exemple 1 ne transforme pas seulement les hydrocarbures saturés purs, tels que par exemple, l'hexane normal, l'heptane normal, l'octane normal ou le nonane normal  
35 en hydrocarbures aromatiques à chaînes ramifiées correspondantes, tels que par exemple le benzol, le toluol, le xylol ou similaires; il est aussi pratiquement complètement indifférent à la présence des oléfines  
40 ou des hydrocarbures aliphatiques isomères. Par suite on peut traiter des fractions à points d'ébullition compris dans un intervalle étendu, par exemple la totalité des essences à points d'ébullition compris entre 60 et  
45 150° provenant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

Les produits obtenus sont incolores comme de l'eau et ont une odeur agréable, caractéristique des hydrocarbures aromatiques  
50 purs.

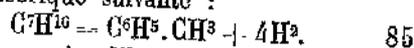
*Exemple 3.* — On fait arriver de l'heptane normal pur à une température de 460°

480° sur un catalyseur formé de 35 % d'oxyde de chrome et 65 % de magnésite calcinée. On obtient un rendement en toluol, 55 correspondant à la transformation de 80 % de l'heptane normal existant.

L'aromatisation des hydrocarbures aliphatiques à l'aide de catalyseurs à l'oxyde de chrome et à la magnésite fournit outre les 60 hydrocarbures aromatiques une certaine quantité d'hydrocarbures normalement gazeux. En outre il se forme des dépôts carbonés qui rendent inactive la surface du catalyseur.

65 On a découvert qu'on peut atténuer ou supprimer complètement ces réactions secondaires fâcheuses en mélangeant aux mélanges d'hydrocarbures à aromatiser, des hydrocarbures aliphatiques à courte chaîne. Ces 70 hydrocarbures peuvent être du type saturé ou non saturé et consister par exemple en gaz hydrocarbonés contenant de 2 à 4 atomes de carbone. L'addition d'hydrocarbures oléfiniques augmente le rendement en hydro- 75 carbures aromatiques.

Ainsi qu'on peut le voir par les exemples qui précèdent, on peut réduire la formation des gaz de séparation au point de n'obtenir pratiquement que de l'hydrogène. Lorsqu'on 80 traite l'heptane normal, le rapport entre les hydrocarbures aromatiques et le gaz produit par la réaction correspond par exemple à la formule théorique suivante :



Un léger excès d'hydrogène s'explique par la formation de produits de décomposition contenant du carbone.

*Exemple 4.* — On fait passer de l'heptane sur 300 cm<sup>3</sup> d'un catalyseur à l'oxyde de 90 chrome et à la magnésite, contenant environ 25 % en poids d'oxyde de chrome, à 480°, avec un débit de 20 gr./heure. Le produit liquide obtenu à la fin de la réaction est un mélange incolore, transparent comme de 95 l'eau, d'heptane, d'heptène et de toluol. La teneur en toluol est égale à 44 % en volume. 100 gr. d'heptane ont fourni 82 gr. de produits liquides contenant 41 gr. de toluol et 15 gr. de gaz ou 3 gr. de dépôt 100 de carbone. La proportion des gaz obtenus est d'environ 11 % des hydrocarbures aromatiques formés (proportion en poids).

*Exemple 5.* — On fait passer de l'hepta n

sur 300 cm<sup>3</sup> du catalyseur de l'exemple 4 à 480°, avec un débit de 20 gr./heure. En même temps on fait passer de l'azote avec un débit de 4.000 cm<sup>3</sup>/heure. Le produit final obtenu contenait 40 % en volume de toluol. 100 gr. d'heptane ont fourni 84 gr. de produits liquides contenant 38 gr. de toluol, puis 13 gr. de gaz et 3 gr. de produits de décomposition contenant du carbone. La proportion des gaz obtenus est d'environ 30 % des hydrocarbures aromatiques formés (proportion en poids).

*Exemple 6.* — On fait passer de l'heptane sur 300 cm<sup>3</sup> du catalyseur de l'exemple 4, à 480°, avec un débit de 20 gr./heure et on ajoute en même temps 4.000 cm<sup>3</sup>/heure de propane. Les produits liquides obtenus contenaient 42 % en volume de toluol. 100 gr. d'heptane ont fourni 91 gr. de produits liquides contenant 50 gr. de toluol, 5 gr. de gaz et 4 gr. de produits de décomposition contenant du carbone. La proportion des gaz obtenus est d'environ 10 % des hydrocarbures aromatiques formés (proportion en poids).

*Exemple 7.* — On fait passer de l'heptane sur 300 cm<sup>3</sup> du catalyseur de l'exemple 4 avec un débit de 20 gr./heure et en même temps de l'éthylène avec un débit de 4.000 cm<sup>3</sup>/heure. Les produits liquides obtenus contenaient 63 % en volume de toluol. 100 gr. d'heptane ont fourni 90 gr. de produits liquides contenant 62 gr. de toluol, 6 gr. de gaz et 4 gr. de produits de décomposition contenant du carbone. La proportion des gaz obtenus est d'environ 10 % des hydrocarbures aromatiques formés (proportion en poids).

*Exemple 8.* — On fait passer sur 300 cm<sup>3</sup> du catalyseur de l'exemple 4, 20 gr. par heure d'une fraction d'essence à points d'ébullition compris entre 96 et 160°, séparée à l'aide de charbon actif des produits de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone. La température de la réaction a été maintenue à environ 460 à 480°. Comme produits de la réaction, on a obtenu 87 % en poids d'hydrocarbures normalement liquides contenant 40 % en volume d'hydrocarbures aromatiques. Il s'est formé en même temps 6,8 % en poids de gaz de séparation et 3,0 % en poids de dépôt de coke.

Les catalyseurs préparés suivant l'invention sont particulièrement faciles à régénérer. Pour régénérer le catalyseur, on commence par chasser par un courant d'azote les gaz hydrocarbonés qu'il contient. Puis on fait passer de l'air sur le catalyseur à la température de transformation à laquelle on opère, c'est-à-dire à 480° environ. Après avoir chassé l'air par de l'azote, on traite encore le catalyseur pendant peu de temps par l'hydrogène.

Les catalyseurs suivant l'invention fonctionnent pendant plusieurs mois avec un rendement et une vitesse de transformation constants. Il est important qu'à l'encontre des catalyseurs de contact employés jusqu'à présent, les catalyseurs suivant l'invention contiennent une forte proportion d'oxyde de chrome, c'est-à-dire très supérieure à 10 %, de préférence comprise entre 30 et 50 %.

La transformation peut aussi bien s'effectuer à la pression atmosphérique que sous une pression légèrement supérieure ou inférieure.

De préférence, on n'effectue la réaction que jusqu'à ce que la teneur en hydrogène du gaz final, libéré par condensation du produit liquide de la réaction, s'élève au moins à 80 %. On revivifie alors le catalyseur par combustion avec de l'air jusqu'à ce que la teneur en CO<sub>2</sub> du gaz de la combustion soit tombée à environ 1 à 5 %. Immédiatement après, on traite de nouveau par l'hydrogène le catalyseur revivifié.

Les catalyseurs suivant l'invention possèdent une efficacité satisfaisante, non seulement lorsqu'il s'agit de traiter les hydrocarbures résultant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, mais encore de transformer les produits d'hydrogénation à haute pression ou aussi les mélanges d'hydrocarbures naturels.

Si l'on traite à l'aide du procédé décrit ci-dessus des produits d'hydrogénation d'oxyde de carbone, on utilise pour cela, de préférence, des fractions bouillant jusqu'à environ 200° qui consistent en totalité ou de façon prépondérante, en carbures d'hydrogène saturés.

La transformation peut s'effectuer dans les installations habituelles, qu'on fait fonction-

ner par exemple pendant 60 à 90 minutes pour effectuer l'aromatization et qu'on régénère ensuite par grillage.

Les catalyseurs préparés suivant l'invention ont l'inconvénient d'avoir tendance à former de la poussière. Si on emploie le catalyseur en couches verticales de grande hauteur, cette formation de poussière trouble la réaction.

10 Mais on constate avec surprise que ces inconvénients n'apparaissent pas, si on emploie les catalyseurs suivant l'invention en couches horizontales ou légèrement inclinées. De préférence on emploie à cet effet des tubes de réaction, montés en parallèle et qu'on chauffe dans une chambre commune par une circulation de gaz brûlés. La température nécessaire à la transformation peut aussi être obtenue en faisant brûler une flamme.

Lorsqu'on grille les dépôts de carbone qui se forment sur le catalyseur, les tubes en fer ne contenant pas d'éléments d'alliages et ceux qui en contiennent le plus souvent acquièrent une activité nuisible telle qu'ils favorisent les dépôts de carbone. Cet inconvénient donne lieu à une plus forte formation de rouille sur les parois des tubes et trouble la marche normale de la transformation.

30 On a découvert que ces inconvénients n'apparaissent pas, lorsqu'on effectue la transformation dans des chambres de réaction construites en matériaux restant inactifs même sous l'effet de courants d'air répétés. On obtient à cet effet des résultats particulièrement satisfaisants en employant des tubes de réaction en matière céramique ou en métal formé d'alliages à teneur importante en silicium ou en aluminium.

40

RÉSUMÉ :

A. Procédé d'aromatization et de déshydrogénation des hydrocarbures à chaîne ouverte ou de nature naphthénique à température élevée et sous la pression atmosphérique ou une pression légèrement supérieure ou inférieure, caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément :

1° On emploie comme catalyseur un mélange de magnésite calcinée et d'oxyde de chrome, contenant une proportion d'oxyde

de chrome très supérieure à 10% et de préférence comprise entre 30 et 50%;

2° On imprègne la substance de support (magnésite) dans le vide avec un liquide contenant des composés de chrome, en particulier avec une solution de chromate d'ammonium ou d'acide chromique;

3° On amène le catalyseur relativement vite, en faisant arriver de l'hydrogène à la température de la réaction (par exemple à 50 à 480°);

4° La transformation n'est poussée que jusqu'à ce que la teneur en hydrogène du gaz final sortant des produits liquides de la réaction s'élève à au moins 80%, après quoi on revivifie le catalyseur par combustion avec de l'air jusqu'à ce que la teneur en anhydride carbonique des gaz de la combustion soit tombée à 1 à 5%;

5° Le catalyseur est encore traité par de l'hydrogène une fois la revivification terminée;

6° Le procédé sert au traitement des hydrocarbures paraffiniques à courte chaîne, tels que le propane et le butane, par exemple;

7° Il sert à traiter les produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone;

8° Comme matière de départ, on utilise les fractions bouillant jusqu'à environ 200° de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone;

9° La réaction s'accomplit en présence d'hydrocarbures aliphatiques à courte chaîne du type saturé ou non saturé;

10° La réaction s'accomplit dans des chambres de réaction horizontales ou légèrement inclinées;

11° Les chambres de réaction sont construites en matériaux inactifs à l'égard du carbone;

12° Le chauffage des chambres de réaction s'effectue par circulation de gaz brûlés, chauffés dans une antichambre par la combustion d'une flamme à la température nécessaire à l'accomplissement de la réaction et circulant contre les chambres de réaction;

13° Les chambres de réaction sont construites en alliages contenant une forte proportion de silicium et (ou) d'aluminium;

14° Les chambres de réaction comportent un revêtement céramique;

[860.007]

— 6 —

B. Catalyseur préparé suivant le procédé précité; | drogation des hydrocarbures obtenus par 5  
C. Produits d'aromatisation et de déshy- | le procédé précité.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par représentation :

Simons et Rist.

---

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15<sup>e</sup>).