



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 899.045

Procédé de préparation d'hydrocarbures de qualité supérieure.

Société dite: RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 21 octobre 1943, à 14^h 51^m, à Paris.

Délivré le 24 juillet 1944. — Publié le 15 mai 1945.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 2 mai 1941. — Déclaration du déposant.)

Le procédé du cracking catalytique s'emploie de plus en plus au traitement d'hydrocarbures à points d'ébullition assez élevés. D'après ce procédé, on fait subir un cracking aux hydrocarbures à points d'ébullition élevés à l'aide de catalyseurs de cracking appropriés, parmi lesquels les silicates d'aluminium occupent la première place, à des températures comprises entre 100 et 700°, pour obtenir de l'essence. On observe toujours le dégagement d'une certaine quantité de gaz. Les procédés de ce type ont été souvent décrits dans la littérature. On connaît aussi le procédé qui consiste à transformer des hydrocarbures à points d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux de l'essence en essences à indice d'octane plus élevé, en présence de catalyseurs analogues et aux mêmes températures. Les essences ainsi produites ont à l'état non hydrogéné un indice d'octane de l'ordre de grandeur de 60 à 80.

Le procédé décrit ci-après consiste dans un nouveau moyen de transformer, par une opération de cracking, conduite dans des conditions spéciales avec isomérisation simultanée, des hydrocarbures à bas points d'ébullition en essences de qualités très supérieures avec un gros rendement, c'est-à-dire en essences pouvant être utilisées, par exemple dans les moteurs d'avions très

poussés. Le nouveau procédé s'applique d'une manière particulièrement avantageuse aux hydrocarbures en grande partie paraffiniques, en particulier ceux qu'on obtient par hydrogénation de l'oxyde de carbone avec et sans pression en présence de catalyseurs au cobalt, fer ou nickel. On a constaté qu'on réussit à obtenir des rendements particulièrement élevés en hydrocarbures de qualité supérieure en effectuant le cracking en présence d'une grande quantité de vapeur d'eau et de silicates d'aluminium activés, de terre à foulon activée par exemple par un acide, à une température d'environ 500°. La pression particule de la charge d'hydrocarbure est égale de préférence à 1/10 atmosphère environ. La durée de séjour en contact avec le catalyseur est comprise entre 5 et 20 secondes environ. Dans ces conditions, on obtient un cracking d'environ 40 % en poids par un seul passage, tandis que les produits de cracking consistent à concurrence d'environ 70 % en hydrocarbures à bas points d'ébullition non saturés, qui peuvent être transformés, par exemple en présence de catalyseurs à l'acide phosphorique, en essences à indice d'octane très élevé.

Ce procédé a l'avantage tout à fait important de permettre d'introduire dans l'opération de cracking, outre les hydrocarbures à

points d'ébullition supérieur à 150° environ chargés en vue du cracking, des hydrocarbures non saturés à bas points d'ébullition, en particulier des hydrocarbures C⁴, C⁵ et C⁶, en remplaçant une partie de la vapeur d'eau par ces hydrocarbures. Ces hydrocarbures ne subissent qu'un faible cracking, mais s'isomérisent dans d'excellentes conditions. Par exemple, on a constaté que les portions non saturées d'une fraction C⁵ se sont isomérisées à 50 % environ à la sortie de l'installation de cracking. Mais les portions paraffiniques d'une fraction C⁶ ont aussi une teneur d'environ 50 % en iso C⁶ à la sortie de l'installation. Il est étonnant qu'on réussisse à remplacer ainsi en partie la vapeur d'eau sans aucun effet nuisible sur l'opération de cracking ni sur la qualité des produits de cracking obtenus. Il convient de ne pas remplacer la totalité de la vapeur d'eau, mais d'en conserver de notables quantités. On a constaté qu'il est particulièrement avantageux d'opérer avec une quantité de vapeur d'eau telle que le rapport entre les pressions partielles de l'hydrocarbure de la charge et de la vapeur d'eau soit inférieur à 0,2.

L'avantage particulier du procédé consiste dans la grande élasticité qu'acquiert l'installation. Généralement, une installation de cracking, du type catalytique ou thermique est forcée de traiter les produits les plus divers de l'usine de synthèse correspondante ou obtenus dans la raffinerie de pétrole correspondante. Tel est le cas en particulier dans les installations catalytiques, qui font souvent partie de groupes de fabrication complexe déjà existants, d'importance considérable, et reçoivent les produits qu'ils ont à charger suivant les besoins de la situation du marché ou de la production. Dans la plupart des cas, ces installations sont accouplées avec des installations thermiques. Mais ces installations thermiques produisent de leur côté obligatoirement et en quantités relativement fortes des hydrocarbures non saturés à bas points d'ébullition, mais qui ne permettent pas de préparer des essences de qualité supérieure, car ils contiennent trop peu de produits iso. De même les installations d'hydrogénation catalytique de CO à l'état d'hydrocarbures de l'essence pro-

duisent jusqu'à 20 % environ d'hydrocarbures à bas points d'ébullition en partie fortement non saturés, qui peuvent être traités avec avantage par le nouveau procédé.

Un procédé de cracking catalytique qui permet en même temps outre sa propre fonction, de transformer des hydrocarbures C⁴, C⁵ et C⁶ à bas points d'ébullition, obtenus forcément dans d'autres opérations, en hydrocarbures de qualité supérieure, pratiquement sans aucune dépense supplémentaire, a la plus grande importance technique.

Exemple 1. — On fait passer dans un vase à réaction de 1 mètre de diamètre et 2 mètres de hauteur rempli de 1.400 litres de catalyseur de cracking, pendant la période de réaction, 39 kilogrammes d'une fraction de synthèse Fischer à points d'ébullition compris entre 180 et 350° et 48 kilogrammes de reflux de cracking en même temps que 118 kilogrammes de vapeur d'eau, qui ont été tous antérieurement chauffés à la température de la réaction. La température moyenne du catalyseur de remplissage est égale à 500°. La période de réaction dure 40 minutes. Au bout de ce temps, on fait passer de la vapeur pendant 1 minute, puis on traite pendant 15 minutes par l'air pour brûler le carbone déposé, l'air circulant à une vitesse de 300 mètres cubes/heure. Après avoir fait repasser de la vapeur pendant une période de courte durée, vient la période de réaction suivante. Le cracking du produit chargé est de 45 % en poids. On obtient, outre 3 % en poids de carbone, 7 % en poids d'hydrocarbure C¹ et C² et d'hydrogène, et 17 % en poids d'hydrocarbures d'essence à points d'ébullition compris entre 50 et 180°, 73 % en poids d'hydrocarbures C³, C⁴ et C⁵, qui peuvent être transformés avec un rendement de 64 % en poids par polymérisation en essence spéciale de qualité supérieure. On peut ainsi obtenir avec 39 kilogrammes par période de réaction, de produits de cracking, 18,2 kg. d'essence à points d'ébullition compris entre 50 et 165°, qui, complètement hydrogénée, possède, après addition de 1,2 cu³ de plomb tétraéthyle par litre, un indice d'octane, déterminé au moteur, de 97.

Exemple 2. — On fait passer dans un vase à réaction de 1 mètre de diamètre et

2 mètres de hauteur, rempli avec 1.400 litres de catalyseur de cracking. pendant la période de réaction, 39 kilogrammes d'une fraction de synthèse Fischer à points d'ébullition compris entre 180 et 350°, 48 kilogrammes de reflux de cracking, 105 kilogrammes de vapeur et 20 kilogrammes d'une fraction C⁵, ayant une teneur en oléfine supérieure à 90 % et en hydrocarbures à chaîne ramifiée d'environ 10 %, préchauffés à la température de la réaction. La température moyenne du catalyseur de remplissage est égale à 500°. La période de réaction dure quarante minutes. Au bout de ce temps, on fait passer pendant une minute de la vapeur et ensuite pendant quinze minutes, pour brûler le carbone déposé, de l'air circulant à une vitesse de 200 mètres cubes/heure. Après avoir fait de nouveau passer de la vapeur pendant une période de courte durée, vient la période de réaction suivante. Le cracking de la fraction à points d'ébullition compris entre 180 et 350° est égal à 45 % en poids, comme dans l'exemple 1. Les produits de cracking ou de transformation fournissent 47 kilogrammes de produits polymérisables, dont 38,5 kg. d'essence à points d'ébullition compris entre 50 et 165°, qui, complètement hydrogénée, possède, après addition de 1,2 cm³ de plomb tétraéthyle par litre, un indice d'octane, déterminé au moteur, de 97.

Exemple 3. — Si on ne fait pas passer dans le vase à réaction en même temps les

20 kilogrammes de la fraction C⁵, mais si on les polymérise directement et si on les mélange à l'essence obtenue dans l'exemple 1, on n'obtient en tout que 28 kilogrammes d'une essence à points d'ébullition compris entre 50 et 165°, qui, complètement hydrogénée, possède, après addition de 1,2 cm³ de plomb tétraéthyle, un indice d'octane, déterminé au moteur, de 94.

RÉSUMÉ.

Procédé de préparation d'hydrocarbures de qualité supérieure caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément :

- 1° On ajoute dans l'opération de cracking des hydrocarbures en présence de catalyseurs, en particulier d'hydrates d'aluminium, des hydrocarbures C⁴, C⁵ et C⁶, de préférence de structure mono-oléfinique à chaîne non ramifiée et de la vapeur d'eau;
- 2° La pression partielle de la vapeur d'eau est supérieure d'un multiple au moins égal au triple ou au quadruple de la somme des pressions partielles des hydrocarbures de la charge à bas et hauts points d'ébullition.

À titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures de première qualité préparés par le procédé précité.

Société dite :

RUHCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

SIMONNOT et RINGEL.