

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 912.759



## Procédé d'hydrogénation des hydrocarbures.

Société : N. V. INTERNATIONALE HYDROGENEERINGSOCTROOIJEN MAATSCHAPPIJ  
(INTERNATIONAL HYDROGENATION PATENTS COMPANY) résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 25 juillet 1945, à 15<sup>h</sup> 1<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 6 mai 1946. — Publié le 20 août 1946.

(Demande de brevet déposée en États-Unis d'Amérique le 26 mai 1944, au nom de Frank Thomas BARR. —  
Déclaration du déposant.)

L'invention concerne en particulier l'hydrogénation à basse pression des hydrocarbures obtenus par la synthèse dite de Fischer-Tropsch, qui consiste à provoquer la combinaison de  
5 l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié de façon à former des hydrocarbures liquides normaux.

On sait que l'hydrogénation destructrice des pétroles est, d'une manière générale, de pratique courante. Par exemple, on a décrit antérieurement des procédés qui consistent à préparer des huiles d'hydrocarbures lourds par hydrogénation destructrice du charbon ou par hydrogénation d'une huile d'hydrocarbure de pétrole,  
15 de façon à obtenir les produits que l'on désire, tels que des hydrocarbures à point d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux de l'essence. Ces opérations d'hydrogénation destructrice s'effectuent généralement à haute pression, par  
20 exemple de 70 kg./cm<sup>2</sup> ou davantage.

Suivant l'invention, les produits bruts de synthèse Fischer sont hydrogénés avec un débit relativement fort et à haute température, c'est-à-dire que les réactifs ne subissent qu'une faible catalyse ou ne séjournent que peu de temps dans  
25 la zone de réaction. En opérant de cette manière, on favorise l'action isomérisante du catalyseur qui est choisi spécialement à cet effet et on limite la transformation de la charge en pro-

duits gazeux indésirables. Lorsque la charge est  
30 fortement paraffinique, comme dans le cas d'un produit de synthèse Fischer, on peut aussi opérer sous pression relativement basse.

On remarquera que l'opération consiste dans une hydrogénation destructrice, qui permet  
35 d'abaisser sensiblement l'intervalle des points d'ébullition du produit brut de synthèse Fischer. On peut employer un catalyseur d'hydrogénation satisfaisant quelconque, par exemple choisi parmi ceux du groupe fer, nickel ou cobalt,  
40 ou on peut employer l'oxyde d'un métal tel que le tungstène, le molybdène ou le chrome en combinaison avec des argiles pour cracking naturelles ou synthétiques, telles que les argiles  
45 bentonitiques traitées par un acide ou des catalyseurs de cracking préparés par synthèse et contenant un gel d'alumine et de silice ou un gel de magnésie.

Le principal objet de l'invention consiste donc dans un procédé perfectionné d'hydrogénation  
50 des huiles brutes d'hydrocarbures de synthèse Fischer de façon à obtenir des produits tels que l'essence, améliorés en particulier au point de vue de l'indice d'octane, ou du rendement, ou des deux, et ce résultat est obtenu d'une manière  
55 rapide et peu coûteuse.

Un autre objet de l'invention consiste à hydrogéner un produit fortement paraffinique

dans des conditions fournissant un rendement maximum en essence possédant un indice d'octane relativement élevé.

D'autres objets de l'invention apparaîtront au cours de la description plus détaillée qui en est donnée ci-après.

Le dessin ci-joint représente schématiquement une installation permettant de mettre en œuvre une forme de réalisation choisie de préférence de l'invention.

L'invention est décrite, mais non limitée, en tant que s'appliquant à l'hydrogénation d'un produit brut de synthèse Fischer et sa description est donnée en se reportant en détail au dessin.

On part d'un produit brut de synthèse Fischer ayant les propriétés suivantes: intervalle des points d'ébullition 149-371° C. indice d'octane de la fraction de 149-205° C., inférieur à 0, densité A. P. O. 50° et indice d'aniline 93° C.; on extrait ce produit du réservoir 1 par la conduite 3, puis on le refoule par la pompe 4 dans un serpentin de chauffage 6 disposé dans un four 10, puis on le fait passer par une conduite 12 dans une chambre de réaction 14 contenant une masse de catalyseur supportée sur une grille ou tamis et comportant un dispositif ordinaire servant à dissiper la chaleur de la réaction. En même temps, on refoule de l'hydrogène provenant du réservoir 20 dans la conduite 22 au moyen d'un compresseur 23 et, après l'avoir chauffé dans un four 24, on le fait également arriver par la conduite 26 dans la partie supérieure de la chambre de réaction 14. Les conditions dans lesquelles on fait fonctionner la chambre de réaction, ainsi que la nature du catalyseur seront indiquées en détail ci-après. On se contentera de dire ici que la charge d'huile synthétique et d'hydrogène passe à travers la chambre de réaction 14 et que l'huile subit une hydrogénation pendant ce passage, de façon à former des fractions d'essence ayant un indice d'octane supérieur à celui de la charge initiale. Les produits de la réaction sont extraits par la conduite 30 et passent dans un séparateur d'hydrogène 32 dont on extrait, à la partie supérieure, un gaz contenant de l'hydrogène par la conduite 34 et que l'on recycle dans le réservoir 20.

Il est généralement avantageux de débarrasser les hydrocarbures du gaz de recyclage dans la conduite 34, et à cet effet on refoule

le gaz de préférence à travers un épurateur, désigné par 5, dans lequel les gaz sont traités avec une huile d'épuration, telle qu'une huile de naphte légère, dans le but de séparer par dissolution les hydrocarbures, en enrichissant ainsi l'hydrogène refoulé éventuellement dans le réservoir 20. Le produit séparé de l'hydrogène est extrait du séparateur 32 par la conduite 40, puis passe dans une colonne de fractionnement 42, dans laquelle il subit un fractionnement, de façon à recueillir, sous forme de courant latéral, par la conduite 48, des fractions à points d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux de l'essence, qui sont refroidies dans un échangeur de chaleur 50 et finalement recueillies dans un réservoir 52. Les hydrocarbures normalement gazeux sont extraits de la tour de fractionnement 42 par une conduite 60, tandis qu'une huile lourde est extraite par la conduite 62 et recyclée dans le réservoir 1 pour subir un nouveau traitement. Une portion de cette huile peut être évacuée d'une manière continue de l'installation par la conduite 65.

Il doit être bien entendu que le circuit représenté sur le dessin et qui vient d'être décrit en détail constitue une forme de réalisation appropriée de l'installation dans laquelle l'opération peut être effectuée et il doit être également entendu que ce circuit peut subir des changements et des modifications sans qu'on s'écarte des principes de l'invention.

En ce qui concerne les conditions de fonctionnement à adopter dans la chambre de réaction, les conditions suivantes donnent des résultats satisfaisants:

Température: 360-427° C. suivant la nature de la charge.

Pression: 10-250 atmosphères.

Débit de la charge: 2-8 volumes de la charge liquide par volume de catalyseur par heure.

Catalyseur: On peut employer n'importe quel catalyseur d'hydrogénation de bonne qualité, tel qu'une argile du type de la montmorillonite traitée par l'acide fluorhydrique et imprégnée avec du sulfure de tungstène.

Hydrogène: 178 à 1.424 m<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> d'huile de la charge.

Conditions les plus avantageuses: Pour l'hydrogénation d'un produit de synthèse Fischer, température d'environ 371 à 399° C., pression de 105 kg./cm<sup>2</sup> et débit de 4 à 8 volumes de charge liquide par volume de catalyseur par

heure, ont donné des résultats particulièrement satisfaisants.

On considère qu'un des avantages de l'invention, dans le cas de l'hydrogénation d'un produit brut de synthèse Fischer, résulte du fait que ce produit, ayant une forte teneur en hydrogène, la consommation d'hydrogène pendant l'hydrogénation est relativement faible; dans certains cas, la quantité d'hydrogène produite étant suffisante pour maintenir la teneur en hydrogène nécessaire dans l'installation en recyclant une partie des gaz sortant de la zone d'hydrogénation avec ou sans épuration par l'huile, la consommation peut être réduite à la quantité nécessaire à l'enrichissement de ces gaz en hydrogène.

La charge introduite dans la zone d'hydrogénation ne contient généralement que des portions du produit Fischer à points d'ébullition plus élevés que ceux de l'essence produite; l'introduction d'une charge à points d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux de l'essence donne lieu généralement à des pertes de gaz un peu plus fortes. La formation de dépôts de coke ne donne guère lieu à des difficultés dans l'hydrogénation des produits Fischer. En conséquence, on peut réduire notablement, soit la pression partielle de l'hydrogène, soit la pression totale de l'opération au dessous de la pression habituelle de 200 atmosphères, à laquelle on effectue l'hydrogénation des produits naturels. Si la pression est plus faible, il peut être nécessaire d'élever la température ou de diminuer le débit ou les deux pour obtenir l'amélioration cherchée de l'indice d'octane et le rendement en essence. La réduction possible de la pression est limitée seulement par l'action qu'elle exerce sur la transformation et le rendement total en liquide et si des températures particulièrement élevées sont nécessaires, par les dépôts possibles de coke ou autres matières sur le catalyseur.

En résumé, l'invention consiste à améliorer les hydrocarbures paraffiniques, tels que les huiles brutes de synthèse Fischer, obtenues par la combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur suivant un procédé connu, à faire subir à ces huiles une hydrogénation destructrice en présence d'un catalyseur destiné à provoquer le cracking et/ou l'isomérisation, ainsi qu'à favoriser l'hydrogénation. De plus le procédé suivant l'invention

est caractérisé en ce qu'on opère avec un grand volume de circulation ou un grand débit de la charge dans la zone de la réaction, sous une pression relativement faible et à une température relativement élevée. On peut ainsi obtenir en partant d'une huile de synthèse Fischer, par exemple une huile à points d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux du gazoil, une fraction d'essences avec un rendement satisfaisant, à indice d'octane notablement amélioré (de 5 à 20 points), par rapport à une essence provenant de la même source avec un rendement comparable, obtenue par un autre procédé quelconque connu, l'amélioration étant probablement due au fait que sa teneur en isoparaffine et autres éléments améliorant l'indice d'octane est notablement plus forte.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée à la forme de réalisation représentée et décrite, qui n'a été choisie qu'à titre d'exemple.

résumé.

L'invention a pour objets :

1° Un procédé de préparation, en partant d'une huile d'hydrocarbure synthétique à points d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux du gazoil, d'une essence à indice d'octane amélioré, remarquable notamment par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaisons :

a. On fait subir au gazoil en question une hydrogénation destructrice en présence d'un catalyseur d'hydrogénation et on ajoute de l'hydrogène dans une zone de réaction avec un débit de 4-8 volumes de liquide par volume de catalyseur par heure;

b. La charge est un produit brut de synthèse Fischer;

c. Pour améliorer l'huile brute de synthèse Fischer, on emploie un catalyseur contenant un catalyseur d'hydrogénation et une argile de cracking, on maintient la température dans la zone de réaction entre 360° et 427° C. et une pression comprise entre 5 et 25 atmosphères environ;

d. Le catalyseur est du sulfure de tungstène supporté sur une argile bentonitique traitée par un acide;

e. On maintient une température de 399 à 455° C. dans la zone de la réaction;

f. Pour améliorer une huile paraffinique à

faible indice d'octane; le débit de l'huile dans la zone de réaction est de 3 à 8 volumes d'huile par volume du catalyseur par heure;

g. La température est comprise entre 371 et 399° C. sous une pression d'environ 105 kg/cm<sup>2</sup> avec un débit de 4 volumes d'huile par volume de catalyseur par heure.

2° A titre de produits industriels nouveaux,

l'essence à indice d'octane amélioré, préparée par le procédé précité. 10

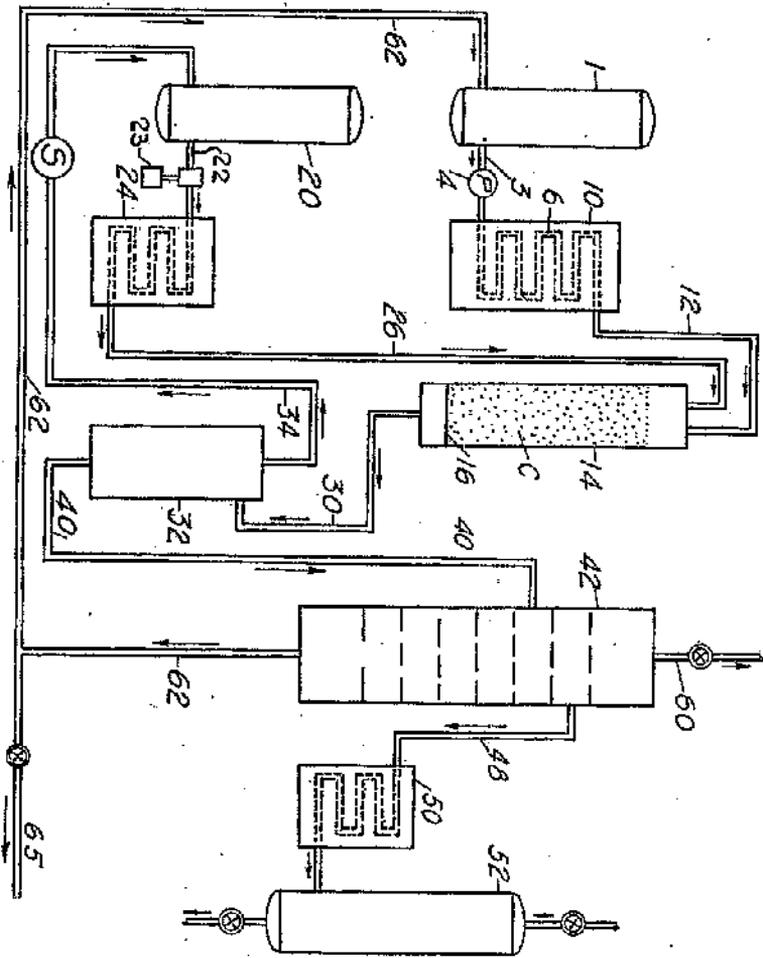
Société : N. V. INTERNATIONALE  
HYDROGENEERINGSOCTROOIJEN MAATSCHAPPIJ  
(INTERNATIONAL HYDROGENATION PATENTS COMPANY).

Par préparation :  
Cabinet Lavoix.

N° 912.739

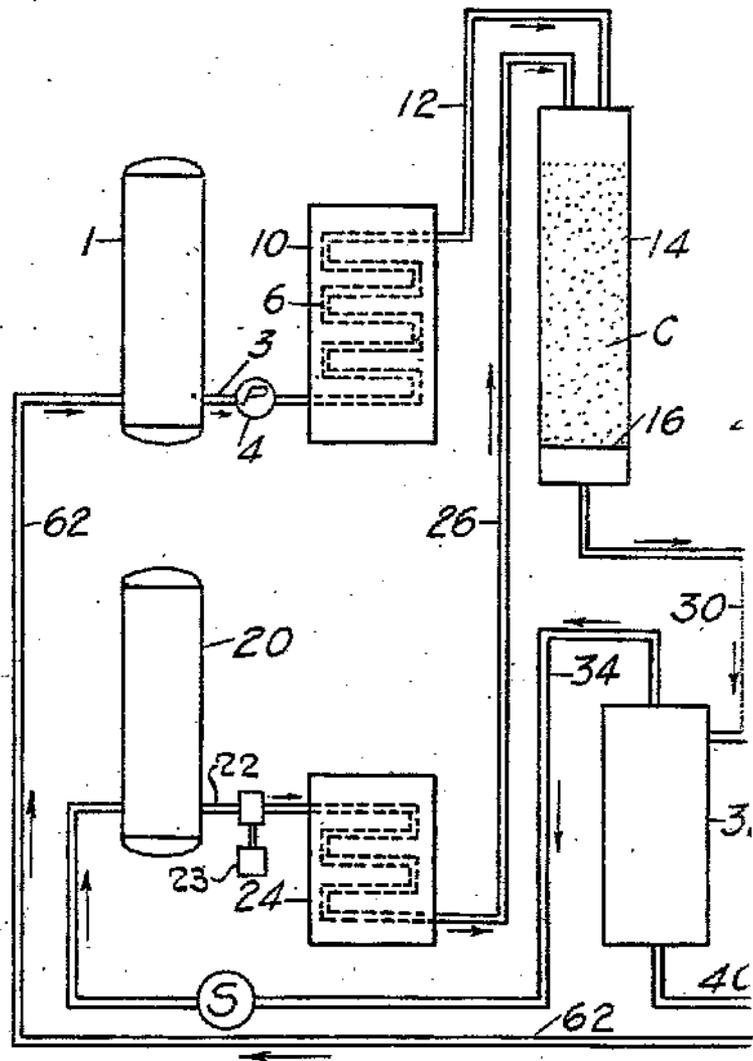
Société : N. V. Internationale  
Hydrogeneeringsactieven Maatschappij  
(Internationaal Hydrogenation Patents  
Company)

Pl. unique



N° 912.759

Société: N. V. Inter:  
Hydrogeneeringsmaatschappij  
(International Hydrogen  
Company)



E. V. Internationale  
Electro-Gen Maatschappij  
(Hydrogenation Patents  
Company)

Pl. unique

