

1056

## Traitement d'hydrocarbures de synthèse.

Société dite : STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 25 août 1948, à 13<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 28 juin 1950. — Publié le 9 janvier 1951.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 28 novembre 1947, aux noms de MM. Boyd N. HILL et Edward F. WADLEY. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à un procédé et à une composition pour éliminer les composés organiques oxygénés des hydrocarbures les renfermant. L'invention a plus particulièrement trait au traitement des hydrocarbures obtenus en faisant réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène en présence d'un catalyseur.

Les travaux de Fisher et Tropsch ont abouti à un procédé pour produire des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène qu'on fait passer en mélange sur un catalyseur approprié afin de provoquer une réaction entre ces corps. Comme conséquence de ces travaux, on a réalisé des procédés industriels permettant de produire des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Le produit de cette réaction de synthèse consiste en un pétrole synthétique brut mais, à la différence du pétrole brut naturel, il peut contenir une quantité considérable de composés organiques oxygénés tels que des cétones, des aldéhydes, des acides organiques, des esters et divers autres dérivés d'hydrocarbures oxygénés. Ces composés organiques oxygénés sont par eux-mêmes des produits précieux mais, en combinaison avec des hydrocarbures, ils sont nuisibles puisque les hydrocarbures sont pollués par les composés organiques oxygénés et, par suite, sont impropres à être utilisés dans les divers procédés de conversion du pétrole utilisant des catalyseurs.

La raison pour laquelle les hydrocarbures synthétiques, produits par la réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène et pollués par des composés organiques oxygénés, sont impropres aux procédés de conversion catalytique, réside en ce que les composés organiques oxygénés réagissent avec le catalyseur habituellement utilisé, tel que le catalyseur du type Friedel-Crafts. Les

composés organiques oxygénés réagissent non seulement avec le catalyseur, mais ils réagissent avec les hydrocarbures en donnant des matières de moindre valeur que le produit résultant de la conversion catalytique des hydrocarbures eux-mêmes. Par exemple, des polymères présentant les qualités d'huiles lubrifiantes peuvent être obtenus en polymérisant des alpha oléfines en présence de chlorure d'aluminium, mais si ces alpha oléfines sont polluées par des composés organiques oxygénés, comme, par exemple, lorsqu'elles sont produites à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, le produit n'est pas satisfaisant parce que les qualités de l'huile lubrifiante sont réduites par suite de la présence des composés organiques oxygénés. De plus, les composés organiques oxygénés réagissent avec le catalyseur et détruisent son activité, ce qui exige des quantités considérablement plus grandes de catalyseurs, pour effectuer la réaction, que ce ne serait nécessaire si les composés organiques oxygénés étaient absents.

Le problème, consistant à éliminer les composés organiques oxygénés des pétroles formés par la réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène, a été posé depuis longtemps et de nombreuses propositions ont été faites pour l'élimination de ces composés. Les solutions antérieures consistaient en un traitement des pétroles avec un adsorbant tel que le gel de silice, une extraction par solvant au moyen de méthanol aqueux, et divers autres solvants, tels que l'anhydride sulfureux et analogues, et des mélanges de ces corps. On a également proposé d'éliminer une partie des composés organiques oxygénés en traitant le pétrole avec divers réactifs chimiques. Les solutions antérieures ont généralement été trouvées défectueuses car, alors qu'elles sont efficaces pour éliminer une partie des impuretés organiques oxygénées du pétrole, elles sont inefficaces pour

éliminer à peu près complètement les composés organiques oxygénés.

On a maintenant découvert qu'on peut considérablement réduire la quantité de composés organiques oxygénés contenus dans les hydrocarbures, en distillant les hydrocarbures pollués par ces composés sur un réactif comprenant un mélange de sulfonates de métaux alcalins, d'huile et d'hydrate de métal alcalin. Ce traitement permet d'éliminer sensiblement tous les composés organiques oxygénés des hydrocarbures, et il est particulièrement efficace pour éliminer les cétones qui résistent habituellement à la plupart des procédés de traitement.

Le but principal de la présente invention est, dès lors, de réaliser un procédé permettant d'éliminer les composés organiques oxygénés des pétroles qui les contiennent, en distillant le pétrole en contact avec un mélange de sulfonates de métaux alcalins, d'huile et d'hydrate de métal alcalin.

Un autre but de la présente invention consiste à offrir un procédé pour traiter les hydrocarbures contenant des impuretés constituées par des composés organiques oxygénés, et les oléfines, et grâce auquel la teneur en composés organiques oxygénés est sensiblement réduite et les hydrocarbures, y compris les oléfines, sont rendus propres à servir dans des opérations de conversion catalytique.

Un but complémentaire de la présente invention consiste à réaliser un procédé par lequel un mélange d'hydrocarbures contenant les divers oléfines et composés organiques oxygénés, y compris les cétones, sont traités de telle sorte que la teneur en composés organiques oxygénés, y compris les cétones, est sensiblement réduite et que l'oléfine est rendue propre à servir de matière première pour produire des polymères lubrifiants synthétiques.

Un autre but de la présente invention consiste à fournir une composition comprenant une huile bouillant dans la gamme des points d'ébullition des lubrifiants, un sulfonate de métal alcalin et un hydrate de métal alcalin, propre à être utilisée à une température élevée dans le traitement des fractions d'hydrocarbures polluées par des composés organiques oxygénés, pour en éliminer ces composés.

Selon l'invention, on soumet les hydrocarbures, tels que le pétrole brut synthétique, obtenu par la réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à une distillation en présence d'un mélange de traitement comprenant de l'huile, un sulfonate de métal alcalin et un hydrate de métal alcalin, dans des conditions telles qu'il se produise une élimination sensible des composés organiques oxygénés, et une séparation de fractions bouillant dans

la gamme de l'essence et dans des gammes supérieures, et qui sont utilisables pour des opérations de conversion catalytique.

Le mélange de traitement utilisé dans la présente invention comprend ordinairement une huile bouillant dans la gamme d'ébullition des huiles lubrifiantes, un sulfonate de métal alcalin tel qu'un sulfonate de sodium produit par sulfonation d'un extrait par solvant d'une fraction d'huile lubrifiante suivie d'une neutralisation, et un hydrate de métal alcalin tel que l'hydrate de sodium.

L'hydrate de métal alcalin est, de préférence, de l'hydrate de sodium, mais on peut lui substituer les hydrates de potassium et de lithium.

Le sulfonate de métal alcalin est, de préférence, le sulfonate de sodium, mais, comme dans le cas de l'hydrate de métal alcalin, il peut être du sulfonate de potassium ou du sulfonate de lithium et, dans certaines conditions, les sulfonates d'ammonium peuvent donner satisfaction.

L'huile qui forme une partie du mélange de traitement est, de préférence, une huile bouillant dans la gamme d'ébullition des huiles lubrifiantes et peut être un extrait par solvant d'une fraction d'huile lubrifiante.

Les sulfonates, ainsi qu'il a été indiqué, peuvent être formés par sulfonation suivie d'une neutralisation d'un extrait par solvant d'une fraction d'huile lubrifiante, mais peut également être formée par sulfonation, suivie d'une neutralisation, de matières aromatiques alkyles, lesquelles, à leur tour, peuvent être produites par l'alkylation d'hydrocarbures aromatiques, tels que le toluène et le benzène, par des oléfines à poids moléculaires élevés présentant plus de cinq atomes de carbone dans la chaîne latérale.

Un réactif satisfaisant de traitement peut s'obtenir en traitant un extrait par solvant, tel qu'un extrait par le phénol, d'une fraction d'huile lubrifiante, par de l'acide sulfurique concentré pour provoquer la sulfonation des constituants aromatiques contenus dans cette huile, suivie d'une séparation de la boue et de la neutralisation de la couche d'huile contenant les dérivés sulfonés, par l'hydrate de sodium, afin de former un mélange contenant de l'huile, des sulfonates de sodium et une petite quantité d'hydrate de sodium. A ce mélange, on ajoute suffisamment d'hydrate de sodium pour donner une quantité d'hydrate de sodium comprise entre environ 10 à 50 0/0 en poids du mélange. Bien que ce réactif de traitement puisse être formé en employant un excédent d'hydrate de sodium au cours de la neutralisation, il doit être compris que le réactif de traitement peut être formé en mélangeant des fractions d'huile lubrifiante, des

sulfonates de sodium de toute provenance, et de l'hydrate de sodium.

Le réactif de traitement, antérieurement à l'addition de l'hydrate de sodium, doit contenir une quantité d'huile, telle qu'une fraction d'huile lubrifiante ou un extrait par solvant d'une fraction d'huile lubrifiante, dans la gamme de 75 à 90% environ, et le sulfonate de métal alcalin, tel que le sulfonate de sodium, doit être présent dans le mélange antérieurement à l'addition de l'hydrate de métal alcalin, en quantités comprises entre 10% et 25%. Un tel mélange est facilement formé par sulfonation d'un extrait par solvant, tel qu'un extrait par le phénol, par de l'acide sulfurique concentré, suivie par la neutralisation de la couche d'huile par l'hydrate de sodium. Un mélange de traitement de base qui a donné de bons résultats, après addition d'hydrate de sodium, comprend environ 90% d'un extrait par le phénol non sulfoné, et environ 10% de sulfonates de sodium.

On décrira maintenant l'invention en se reportant au dessin dont la figure unique représente un diagramme de circulation d'une installation selon une forme de réalisation de l'invention.

Sur ce dessin, 11 indique un réservoir contenant une fraction d'hydrocarbures telle qu'un pétrole brut de synthèse obtenu par la synthèse d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur au fer. Une pompe 13 fait circuler cette fraction depuis le réservoir 11, en passant par la conduite 12, dans la zone de fractionnement 14. Cette zone de fractionnement 14 est pourvue d'un moyen de chauffage 15 représenté par un serpentin. Ce moyen de chauffage sert à régler les températures et les pressions dans la zone 14. La zone de fractionnement 14 est représentée sous forme d'une tour unique de distillation, mais il est entendu qu'elle peut comprendre une série de tours de distillation de fractionnement. Il est également entendu que la zone de distillation 14 est pourvue de dispositifs de chicanes intérieures, tels que des plateaux à cloches ou autres dispositifs internes, afin d'assurer un contact intime entre les vapeurs et les liquides.

La zone de fractionnement 14 est également pourvue d'une conduite 16 pour éliminer les fractions légères à point d'ébullition jusqu'à environ 43,3°C, d'une conduite 17 par laquelle on peut obtenir une fraction à point d'ébullition entre 43,3°C et 205°C, d'une conduite 18 pour l'extraction d'une fraction bouillant entre 205 et 315°C, d'une conduite 19, commandée par la vanne 20, par laquelle les fractions lourdes et le mélange de traitement, qui sera décrit plus loin, peuvent être extraits de l'installation.

Le pétrole brut, introduit dans la zone de frac-

tionnement 14 par la conduite 12 et la pompe 14, est mélangé avec une quantité du mélange de traitement suffisante pour réagir avec les composés organiques oxygénés contenus dans le pétrole brut de synthèse et pour les faire disparaître. Les pétroles bruts de synthèse produits par la réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur un catalyseur au fer, contiendra habituellement environ 20 0/0 en poids de composés organiques oxygénés. Pour réagir avec cette teneur de composés organiques oxygénés, on peut utiliser une quantité de mélange de traitement comprise entre environ 5 à 30 volumes pour cent. Cette quantité dépend de la teneur du pétrole brut en composés organiques oxygénés et cette teneur varie suivant le catalyseur utilisé et les conditions de conversion dans lesquelles le pétrole est produit. Le mélange de traitement est contenu dans le réservoir 21 et il est refoulé dans l'installation par la conduite 22 et la pompe 23 qui permet un refoulement continu du mélange de traitement. Ce mélange de traitement, dans le réservoir 21, comprend un mélange d'une huile telle qu'un extrait par solvant d'une huile lubrifiante, des sulfonates de pétrole et de sodium, et de l'hydrate de sodium dans les proportions indiquées plus haut.

Les fractions lourdes ainsi que le mélange de traitement usé retirés de la zone de fractionnement 14 par la conduite 19, peuvent être remis partiellement en circuit dans la conduite 22 par la conduite de dérivation 24 commandée par la vanne 26 et sur laquelle est interposée la pompe 25. La vanne 26 peut être réglée pour déterminer le rapport convenable entre le mélange de traitement usé et le mélange de traitement frais, de sorte que les composés organiques oxygénés peuvent être éliminés du pétrole brut avec la plus grande efficacité.

Les fractions lourdes et le mélange de traitement usé non remis en circuit dans l'installation peuvent en être évacués par la manœuvre de la vanne 20 de la conduite 19. Cette fraction contient des hydrocarbures de valeur, des composés organiques oxygénés dissous dans le réactif de traitement et le réactif de traitement usé. Afin de récupérer les constituants de valeur contenus dans cette fraction, il peut être avantageux de diluer cette dernière, après refroidissement par des moyens appropriés, non représentés, avec de l'eau ou une solution aqueuse pour provoquer la formation d'une couche d'hydrocarbures et d'une couche aqueuse. La couche d'hydrocarbures et la couche aqueuse sont séparables l'une de l'autre par la pesanteur. On peut encore utiliser la couche d'hydrocarbures, si on le désire, alors qu'une quantité appréciable des composés organiques oxygénés contenus dans la couche aqueuse peut

en être récupérée par acidification avec un acide minéral.

On verra, d'après ce qui précède, qu'on a décrit une distillation simple, y compris une opération de traitement, dans laquelle un hydrocarbure pollué renfermant des composés organiques oxygénés est soumis à une distillation en présence d'un réactif de traitement à base d'huile, de sulfonates de métal alcalin, et d'hydrate de métal alcalin pour obtenir une fraction de tête, pratiquement exempte d'impuretés, et utilisable dans les opérations de conversion catalytique.

L'invention va, en outre, être illustrée par des essais particuliers dans lesquels un pétrole, formé par la réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur du type au fer, a été divisé en cinq parties. Une partie a été soumise à la distillation afin de récupérer des fractions à points d'ébullition entre 43,3 et 205°C et entre 205 et 315°C. Une seconde partie a été traitée par une solution d'hydrate de sodium à 50 % en volume. La solution d'hydrate de sodium avait une concentration de 5°Bé. La deuxième partie, après avoir été séparée de la solution caustique, a été soumise à une distillation, dans des conditions comparables à celles utilisées pour la première partie, afin d'obtenir des fractions à points d'ébullition entre

43,3 et 205°C et entre 205 et 315°C.

La troisième partie a été traitée selon la présente invention en lui ajoutant un mélange contenant de l'huile et des sulfonates de sodium auxquels on a ajouté environ 40 % en poids d'hydrate de sodium. Dix volumes de ce mélange ont été ajoutés au pétrole et le pétrole a été distillé dans des conditions comparables à celles utilisées dans les autres essais afin d'obtenir des fractions présentant des gammes d'ébullition semblables. On a distillé la quatrième partie sur un mélange d'huile et de sulfonate de sodium auquel on n'a pas ajouté d'hydrate de sodium. Dans ce cas, on a utilisé 10 volumes du mélange ne contenant pratiquement pas d'hydrate de sodium. On a obtenu des fractions présentant des gammes de points d'ébullition semblables à celles indiquées ci-dessus.

Dans le cinquième et dernier essai sur la cinquième partie du pétrole, ce dernier a été distillé sur 33 volumes 0/0 d'une solution à 50°Bé d'hydrate de sodium afin d'obtenir une fraction unique à point d'ébullition entre 43,3 et 205°C.

Les fractions, présentant les gammes d'ébullition indiquées plus haut, ont été soumises à analyse à l'égard des composés organiques oxygénés avec les résultats consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU.

TRAITEMENT.	ACCEU.		LAVÉ AVEC NaOH PURIFIÉ.		DISTILLÉ SUR UN MÉLANGE D'HUILE, SULFONATE DE PÉTROLE ET DE SODIUM ET NaOH.		DISTILLÉ SUR UN MÉLANGE D'HUILE, SULFONATE DE PÉTROLE ET DE SODIUM.		DISTILLÉ SUR 50° Bé NaOH.
	43,3-205	205-315	43,3-205	205-315	43,3-205	205-315	43,3-205	205-315	
Gamme d'ébullition °C.....	43,3-205	205-315	43,3-205	205-315	43,3-205	205-315	43,3-205	205-315	43,3-205
Analyses.									
Composés organiques oxygénés % en poids (exprimés en groupe fonctionnel):									
OH (alcools).....	0,03	0,27	0,40	0,50	0,87	0,10	0,70	0,00	1,12
CHO (aldéhydes)....	0,02	0,15	0,82	0,33	0,00	0,20	0,30	0,50	0,00
COOH (acides).....	0,02	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	0,30	0,00
COO (esters).....	0,04	3,38	0,59	0,31	0,00	0,00	0,70	1,35	0,00
CO (cétones).....	1,13	0,27	1,33	0,91	0,13	0,20	1,10	0,10	0,35

Il est évident, d'après ces résultats, que les fractions à points d'ébullition entre 43,3°C et 205°C et 205 et 315°C, obtenues par distillation sans aucun traitement du pétrole, contenaient des quantités considérables des divers composés organiques oxygénés. Le traitement du pétrole, avant la distillation, avec la solution d'hydrate de sodium, a permis de réduire la teneur en alcools, d'augmenter la teneur en aldéhydes, d'éliminer sensiblement les acides

organiques et de réduire la quantité des esters; mais il a eu pour résultat d'augmenter les quantités de cétones. Les fractions obtenues par distillation sur un mélange d'huile et de sulfonates de sodium et sur l'hydrate de sodium à 50°Bé, respectivement, contenaient des quantités appréciables d'alcools, d'aldéhydes, d'acides, d'esters et de cétones.

En comparant ces quatre essais avec l'essai fait selon la présente invention, on remarquera que

la présente invention permet une réduction sensible en teneur en aldéhyde, acide, ester, et cétone du pétrole pollué. La fraction la plus légère obtenue suivant la présente invention présentait une teneur élevée en alcools, mais ceci ne constitue pas un problème particulier puisque l'alcool peut être éliminé par des procédés bien connus. Les cétones résistent particulièrement aux procédés classiques, d'élimination et on doit insister sur les avantages de la présente invention à cet égard. On remarquera également que ni les solutions concentrées d'hydrate de sodium, ni le mélange d'huile et de sulfonate de sodium, n'ont été aussi efficaces que le mélange des deux utilisé comme réactif de traitement, suivant la présente invention.

On ne comprend pas pourquoi un mélange d'huile, de sulfonates de métal alcalin et d'hydrate de métal alcalin, donne de meilleurs résultats que les composés du mélange pris séparément, mais on peut supposer, comme explication théorique des résultats obtenus, que, puisque les sulfonates de métal alcalin peuvent se mélanger aux hydrocarbures contenant des composés organiques oxygénés en principe en toutes proportions, leur fonction principale est de servir de véhicule aux hydrates de métal alcalin. Le rôle de la fraction d'huile lubrifiante à haut point d'ébullition est de fluidifier le mélange et de le rendre propre au contact avec la fraction d'hydrocarbures pollués en permettant une élimination pratiquement complète des composés organiques oxygénés nuisibles. Il doit être entendu, toutefois, que cette explication des aspects avantageux de la présente invention n'est donnée qu'à titre d'indication, pour une meilleure compréhension de l'invention, et ne doit pas être interprétée en quoi que ce soit, dans un sens restrictif à l'égard de l'invention.

#### RÉSUMÉ.

A. Procédé pour enlever les composés organiques oxygénés contenus dans une fraction d'hydrocarbures, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1. On soumet la fraction d'hydrocarbures, contenant les composés organiques oxygénés, à une distillation en présence d'un réactif comprenant une fraction d'hydrocarbures bouillant dans la gamme d'ébullition des huiles lubrifiantes, un sulfonate de métal alcalin et un hydrate de métal alcalin;

2. On mélange la fraction d'hydrocarbures contenant les composés organiques oxygénés et

le réactif, et on soumet ledit mélange aux conditions de distillation à une température élevée, et on récupère une fraction bouillant dans la gamme d'ébullition de l'essence, laquelle est pratiquement exempte de composés organiques oxygénés;

3. On mélange une fraction d'hydrocarbures avec une quantité du réactif de l'ordre d'environ 5 à 30 volumes 0/0 environ;

4. La fraction bouillant dans la gamme d'ébullition de l'huile lubrifiante est un extrait par solvant d'une fraction d'huile lubrifiante; le sulfonate de métal alcalin est un sulfonate de sodium, et l'hydrate de métal alcalin est un hydrate de sodium;

5. Le procédé est applicable à l'élimination de composés organiques oxygénés d'un hydrocarbure obtenu par synthèse d'oxyde de carbone et d'hydrogène, au moyen d'un catalyseur au fer;

6. Le réactif comprend 75 à 90% d'une fraction d'hydrocarbures bouillant dans la gamme d'ébullition des huiles lubrifiantes, 10 à 25% d'un sulfonate de métal alcalin auquel on a ajouté une quantité d'un hydrate de métal alcalin suffisante pour donner une quantité d'hydrate de métal alcalin, dans ledit réactif, comprise entre 10 et 50% environ.

B. Un réactif utilisable à haute température pour éliminer les composés organiques oxygénés contenus dans des fractions d'hydrocarbures, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1. Il comprend une fraction d'hydrocarbures bouillant dans la gamme d'ébullition des huiles lubrifiantes, un sulfonate de métal alcalin, et un hydrate de métal alcalin;

2. La fraction d'hydrocarbures est constituée par un extrait par solvant d'une fraction d'huile lubrifiante; le sulfonate de métal alcalin est un sulfonate de sodium, et l'hydrate de métal alcalin est un hydrate de sodium;

3. Le réactif consiste en une quantité d'une fraction d'hydrocarbures bouillant dans la gamme d'ébullition de l'huile lubrifiante de l'ordre de 75 à 90%, de sulfonates de sodium de l'ordre de 10 à 25%, auxquels on a ajouté une quantité d'hydrate de sodium suffisante pour donner une quantité d'hydrate de sodium dans le réactif de l'ordre de 10 à 50%.

Société dite : STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOF, RENDY, BLUNDELL et POIN.

N° 970.850

Société dite :  
Standard Oil Development Company

Pl. unique,

