

## BREVET D'INVENTION. 1221

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 823.262

## Procédé pour décomposer des mélanges d'hydrocarbures.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 18 juin 1937, à 14<sup>h</sup> 32<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 11 octobre 1937. — Publié le 18 janvier 1938.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 29 juillet 1936. — Déclaration du déposant.)

Il est connu que lors de la décomposition des huiles il se produit fréquemment des pertes par formation de coke, ce qui est imputable en partie aux impuretés présentes dans les huiles et en partie à la faible teneur en hydrogène des matières premières. Afin d'éliminer cet inconvénient, on a déjà débarrassé les matières premières de l'asphalte et des impuretés renfermant du soufre ou de l'azote, etc., et pris des mesures pour qu'elles contiennent suffisamment d'hydrogène

Or on a constaté contrairement à toute attente que même des huiles qui d'après leur composition ne laissent pas supposer que leur décomposition s'accompagne d'une formation considérable de coke donnent souvent naissance à de fortes quantités de coke lors de leur décomposition. En particulier, on ne parvient pas à craquer sans une formation de coke considérable les fractions supérieures des mélanges d'hydrocarbures produits à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Bien que ces produits, qui sont préparés à partir de gaz soigneusement épurés, soient exempts des substances connues donnant lieu à une formation de coke, telles que l'asphalte ou les substances renfermant du soufre ou de l'azote, et soient d'ailleurs riches en hydrogène (elles contiennent environ 18 parties d'hydrogène pour 100 parties

de carbone), il se produit lors de la décomposition de ces huiles des pertes extraordinairement élevées par formation de coke. C'est ainsi par exemple qu'une huile bouillant aux températures supérieures à 325° C. préparée par réduction de l'oxyde de carbone et débarrassée de paraffine donne un résidu d'environ 14 % de coke lorsqu'on la décompose à une température de 550 à 600° C. C'est d'autant plus surprenant que d'autres substances de composition absolument analogue, même lorsqu'elles ne sont pas si pures et sont plus pauvres en hydrogène, comme la vaseline brute qui ne renferme que 15 parties d'hydrogène pour 100 parties de carbone, ne donnent lieu qu'à une très faible formation de coke lorsqu'on les soumet à la décomposition.

Or on a trouvé qu'on peut éviter ces inconvénients dus à des causes demeurées indéterminées jusqu'à ce jour en soumettant les mélanges d'hydrocarbures à point d'ébullition relativement élevé provenant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, malgré leur haute teneur en hydrogène et leur degré de pureté qui paraît rendre tout raffinage superflu, à un traitement préalable au moyen d'un agent connu pour le raffinage des huiles.

Comme tels agents épurateurs on envisagera surtout l'acide sulfurique concentré, les halogénures métalliques, par exemple le

Prix du fascicule : 8 francs.

chlorure d'aluminium, le chlorure de fer, le fluorure de bore, le chlorure de zinc, le chlorure de titane, etc. Il y a intérêt, lorsqu'on emploie ces substances, à effectuer ensuite un traitement au moyen de terres décolorantes ou d'alcalis.

Pour le traitement préalable des huiles on peut aussi employer des substances agissant physiquement, comme par exemple des solvants sélectifs tels que les phénols, les acides cétoniques, l'acétate de glycol, l'anhydride sulfureux liquide, l'ammoniaque liquide, etc.

Contrairement à toute attente, les huiles primitives sont également modifiées par un traitement au moyen d'hydrogène. malgré une forteeneur en hydrogène, de façon telle que lors de leur décomposition subséquente il se produit une formation de coke sensiblement moindre. Ce traitement au moyen d'hydrogène peut s'effectuer en faisant passer les huiles à point d'ébullition élevé préparées à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, utilement aussitôt après en avoir éliminé les constituants relativement volatils, en même temps que le gaz résiduel formé lors de la réduction de l'oxyde de carbone ou encore de l'hydrogène neuf, sur des catalyseurs d'hydrogénation connus, comme des composés de métaux des groupes 5 à 8, en particulier des sulfures ou des oxydes et surtout ceux du 6<sup>e</sup> groupe, sous la pression normale ou mieux sous une pression élevée, par exemple de 20 à 250 atm. ou plus et à des températures de 250 à 475° C.

Comme matières premières on envisagera les fractions supérieures, en particulier celles qui bouillent aux températures supérieures à 250 ou mieux à 325° C. tirées de produits préparés à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène à des températures de 150 à 250° C. sous pression normale ou élevée, par exemple comprise entre 1 et 20 atm., en présence de catalyseurs, par exemple d'une substance renfermant du cobalt. Il y a intérêt à débarrasser ces huiles de la paraffine solide avant de les traiter au moyen des substances en question. La décomposition des huiles préalablement traitées s'effectuera sous pression normale ou élevée, à des températures d'environ 500 à 700° C.

et plus, utilement en présence de catalyseurs, par exemple de métaux, d'oxydes, d'halogénures, de phosphates, de sulfures, d'halogénures métalloïdiques, d'halogène ou d'acide halogénhydrique ou de mélanges de ces substances. Les produits de décomposition ainsi obtenus, en particulier les fractions du type essence et huile moyenne, constituent une matière première tout particulièrement convenable pour la préparation d'huiles lubrifiantes de grande valeur par polymérisation ou condensation.

*Exemple.* — Faire passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans le rapport de 1 : 2 à une température de 200° C sur un catalyseur contenant du cobalt, du thorium et de la terre décolorante. Débarrasser de paraffine les constituants de l'huile ainsi obtenue qui bouillent aux températures supérieures à 320° C. et les traiter au moyen d'environ 2% d'acide sulfurique et ensuite au au moyen de terre décolorante. Cela fait, craquer l'huile ainsi préparée en opérant à une température de 550 à 600° C. et restituer au cycle les produits relativement peu volatils; on obtient ainsi 72% d'huile dont 58% sont constitués par de l'essence et de l'huile moyenne, 27% d'hydrocarbures gazeux et 0,5% de coke. La formation de coke est de 0,9% lorsqu'on effectue le traitement préalable de l'huile au moyen de phénol.

Si l'on craque au contraire la même huile primitive sans ce traitement préalable mais dans des conditions d'ailleurs identiques on obtient 52% d'huile, 33% d'hydrocarbures gazeux et 14% de coke.

#### RÉSUMÉ.

Procédé pour décomposer les mélanges d'hydrocarbures à point d'ébullition relativement élevé formés lors de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, consistant à traiter préalablement les matières premières, le cas échéant après en avoir éliminé la paraffine, au moyen d'un agent connu pour l'épuration des huiles et à les soumettre ensuite de manière connue à une décomposition pyrogénée.

Société dite :

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BEÉRY.