

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 841.528

3770

Procédé de fabrication d'essences de grande valeur pour moteurs.

MM. Friedrich UHDE et Theodor Friedrich PFIRRMANN résidant en Allemagne.

Demandé le 1^{er} août 1938, à 15^h 3^m, à Paris.

Délivré le 6 février 1939. — Publié le 22 mai 1939.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 30 août 1937. — Déclaration des déposants.)

On peut fabriquer de l'essence de grande valeur en hydrogénant sur des contacts fixes de l'huile moyenne kogasin ensemble avec de l'huile distillée aromatique, en phase gazeuse. Un tel traitement suppose l'emploi d'huiles distillées pures. Des goudrons et des huiles qui contiennent des composants lourds, du bitume, de l'asphalte et d'autres hydrocarbures similaires ne se laissent pas hydrogéner, ensemble avec du kogasin, sur des contacts fixes, les composants lourds se précipitant sur et dans le contact en le recouvrant en peu de temps inutilisable.

On utilise donc, pour l'hydrogénation de tels hydrocarbures lourds, la phase liquide, ou on sépare le goudron par distillation en deux parties que l'on hydrogène ensuite séparément dans des conditions particulières. Cependant, la décomposition par distillation des goudrons présente toute une série d'inconvénients. Dans les goudrons hydratés, surtout ceux de gazogène, une séparation par distillation est très imparfaite; certains goudrons provenant de la combustion incomplète de la houille ne supportent pas l'échauffement et se décomposent pendant la distillation en formant de la poix qui se laisse plus difficilement hydrogéner que les hydrocarbures non décomposés. La distillation ne sépare que par points d'ébullition, tandis que pour le meilleur traitement de tels gou-

drons une séparation par caractéristiques chimiques serait plus indiquée; en effet, les hydrocarbures de paraffine, par exemple, se prêtent le mieux à la fabrication d'huiles Diesel, tandis que les aromatiques et les bitumes pauvres en hydrogène sont de préférence transformés en essence.

En suivant le nouveau mode opératoire ci-dessous, on peut traiter des goudrons contenant de l'asphalte, et des hydrocarbures lourds ensemble avec du kogasin de façon à obtenir les plus grands rendements possibles en huile Diesel facilement inflammable, d'une part, et en essence anti-détonante, d'autre part. Le procédé est basé sur l'observation récente que le kogasin ne précipite pas seulement les asphaltes et les hydrocarbures à poids moléculaire élevé de nature non paraffinique, mais dissout aussi d'une manière sélective les hydrocarbures du goudron qui lui sont apparentés, tandis que les hydrocarbures lourds qui sont plus pauvres en hydrogène se séparent en formant une seconde couche au-dessous de la solution plus légère de kogasin. Grâce à cette propriété sélective du kogasin, le mélange d'hydrocarbures des goudrons est divisé en deux composants chimiquement différents, de sorte qu'il est possible de transformer séparément les deux fractions ainsi obtenues en essence et en huile motrice pour moteurs

Diesel, dans les conditions les plus favorables (pour chaque fraction).

Le nouveau procédé sera décrit en détail à l'aide de l'exemple (non limitatif) suivant :

- 5 On mélange avec soin des parties égales de goudron de gazogène à lignite et de l'huile moyenne kogasin. 50 pour cent environ du goudron se séparent comme couche lourde, d'un poids spécifique supérieur à 1,0, en-
10 semble avec de l'eau éventuellement présente, tandis que l'autre moitié, dissoute dans le kogasin, forme la couche supérieure plus légère. La partie du goudron dissoute dans le kogasin consiste pour la majeure
15 partie en hydrocarbures plus riches en hydrogène et non aromatiques, tandis que la couche lourde d'huile de goudron séparée contient surtout les substances aromatiques, asphaltiques et pauvres en hydrogène. C'est
20 ainsi que l'on peut trouver dans la couche lourde de goudron 80,5 pour cent de la teneur initiale (43 %) du goudron en huiles acides, et 19,6 pour cent seulement dans la solution de kogasin; une séparation d'après
25 le poids moléculaire a également eu lieu, la solution de kogasin contenant surtout les phénols d'un poids moléculaire faible, tandis que ceux à point d'ébullition plus élevé se trouvaient dans la couche lourde.
- 30 La couche de kogasin est assez limpide et claire et peut déjà être employée telle quelle comme huile Diesel. Par une légère hydrogénéation en phase gazeuse, avec des contacts fixes résistant au soufre, et à une température de 420-440° C., le point de solidifica-
35 tion, l'inaltérabilité et la couleur sont encore améliorés et, en même temps, les phénols sont hydrogénés en hydrocarbures de benzol; ces derniers sont éliminés par distilla-
40 tion jusqu'à 200° C. dans la benzine ce qui améliore, d'une part, la facilité d'inflammation de l'huile Diesel, et procure, d'autre part, une essence antidétonante.

- 45 La couche lourde de goudron est hydrogénée en benzine et en huile moyenne à l'état liquide, en présence de contacts de molybdène finement divisé ou d'étain, à des températures de 450-500° C. et sous des pressions éventuellement supérieures à celle de
50 l'état gazeux, tandis que la partie d'huiles lourdes est recyclée de façon connue. L'huile moyenne obtenue est un peu plus pauvre en

hydrogène que l'huile moyenne obtenue dans la solution de kogasin, et donne également dans l'hydrogénéation ultérieure en phase
55 gazeuse une essence antidétonante; cependant, elle peut tout aussi bien être mélangée comme huile Diesel à l'huile Diesel obtenue dans le premier temps dont l'inflammabilité est supérieure à celle des gasoils utilisés ac-
60 tuellement, et peut en outre être réglée par modification de la quantité de kogasin.

Dans l'exemple susmentionné, on obtient, lors de l'hydrogénéation en phase gazeuse, de la solution kogasin-huile de goudron, 8 à 12
65 pour cent environ de benzine avec un nombre d'octane de plus de 70; le reste consiste en de l'huile motrice pour moteurs Diesel, avec un pouvoir calorifique élevé; la gazéification est minima. L'hydrogénéation à l'état
70 liquide du résidu lourd de goudron donne, avec une gazéification de 5 à 10 pour cent, suivant la température 18 à 30 pour cent d'essence dont le nombre d'octane peut atteindre 78; l'huile distillée restante, re-
75 présentant en chiffres ronds 60 à 70 pour cent du goudron lourd initial, donne à la transformation, en phase gazeuse, en benzine, un nombre d'octane compris entre 66 et 70. On obtient ainsi directement par
80 le mélange des benzines obtenues du goudron initial, 26 à 40 pour cent d'essence d'un nombre d'octane compris entre 70 et 75, tandis que le reste, abstraction faite du gaz, est transformé en un carburant pour
85 moteurs Diesel, d'un nombre de cétène supérieur à celui de la moyenne des gasoils. Si l'huile moyenne obtenue à l'état liquide est également transformée en benzine, la quantité d'huile Diesel s'abaisse au profit de la
90 benzine dont le nombre d'octane est alors voisin de 70 environ.

Si on distille préalablement le goudron et que l'on transforme le distillat ensemble avec
95 du kogasin en phase gazeuse en essence, on obtient des essences peu antidétonantes, d'un nombre d'octane compris entre 40 et 48 environ; l'essence obtenue par l'hydrogénéation du résidu de distillation n'a également qu'un nombre d'octane de 58 à 66 que
100 l'on peut comparer à celui de 70 à 78 correspondant à l'hydrogénéation du composant lourd du goudron, séparé par précipitation. Quoi qu'on puisse employer les huiles

moyennes obtenues comme huile Diesel, leur inflammabilité est plus basse de 5 à 10 points au nombre de cétène des huiles Diesel fabriquées d'après le procédé suivant l'invention, le mode opératoire connu ne permettant pas un traitement séparé des aromatiques et des paraffines.

Le présent procédé permet surtout le traitement des goudrons de gazogènes et de ceux provenant de la distillation à basse température des houilles et lignites, mais aussi le traitement des goudrons de hautes températures et d'aspiration. Il va sans dire que le rendement en essence et en huile Diesel de meilleure qualité varie suivant la composition des goudrons employés : c'est ainsi que des goudrons de hautes températures riches en aromatiques donneront toujours moins d'huile Diesel, que par exemple, des goudrons de gazogènes à lignite, plus riches en paraffine; mais, même dans le traitement à haute température du goudron, le rendement en huile Diesel est toujours plus grand que si on distille par exemple de la manière connue d'abord le goudron et que l'on mélange ensuite les composants obtenus avec le kogasin; de même, l'inaltérabilité de la solution de kogasin obtenue et hydrogénée de la manière qui vient d'être décrite est bien meilleure. Un autre avantage du procédé suivant l'invention réside en la meilleure élimination de l'eau du goudron; certains goudrons ne peuvent être séparés de l'eau que par un traitement sous pression, tandis que dans la séparation au kogasin l'eau s'isole le plus souvent entre le kogasin et la couche lourde, et peut être évacuée facilement.

La séparation de la couche d'huiles lourdes et du kogasin peut être effectuée, soit par décantation, soit par des séparateurs centrifuges. On peut influencer dans une certaine mesure la quantité et la qualité des produits finis à fabriquer en modifiant le rapport de la quantité de kogasin à celle du goudron. Si l'on emploie moins de kogasin, la quantité d'huile de goudron dissoute devient le plus souvent plus faible, et la couche lourde augmente dans une mesure correspondante. Une élévation de la température favorise la séparation et altère souvent l'équilibre au profit de la couche de kogasin. L'élimination des poussières contenues dans la plupart des

goudrons peut être faite avant la précipitation; avec quelques goudrons, on a trouvé qu'il est avantageux de n'éliminer qu'ultérieurement, par exemple par filtrage, la poussière qui se trouve intégralement dans la couche lourde, la quantité à filtrer n'étant alors le plus souvent que moitié moindre.

Pour rendre la précipitation complète, on a toujours besoin d'une certaine quantité de kogasin qui peut varier entre 50 et 150 pour cent de la quantité de goudron employée. Lorsqu'on veut faire une économie de kogasin, on a la possibilité de rééliminer, après la précipitation, une partie du kogasin employé par distillation, et de l'utiliser pour une nouvelle précipitation; dans ce but, on utilise du kogasin d'un point d'ébullition bas, tel que 180-220° C., le goudron ne contenant de tels composants le plus souvent qu'en quantité réduite. Une telle récupération par distillation d'un composant de kogasin est aussi possible avec le goudron provenant de la combustion incomplète de la houille, goudron qui tend à se décomposer dans la distillation; en effet, les substances facilement décomposables se trouvent intégralement dans la couche de goudron lourde.

On sait transformer des hydrocarbures contenant des bitumes, ensemble avec du kogasin, en essence; mais dans ce cas, il n'est pas possible d'opérer avec des contacts fixes. D'autre part, on a déjà proposé d'hydrogéner séparément des goudrons du genre susmentionné; de même, on peut mélanger après coup les produits d'hydrogénation provenant de tels goudrons avec du kogasin. Les deux procédés ne donnent pas des produits finals de valeur; en effet, il n'y a pas de séparation des goudrons en leurs composants chimiques, avec transformation individuelle des substances séparées, suivant leurs caractéristiques propres. En outre, on a toujours pu observer que le phénomène d'hydrogénation a lieu plus doucement et facilement en présence de l'huile de kogasin riche en hydrogène, que sans elle, et que l'on peut hydrogéner aussi des composants d'huiles à point d'ébullition plus élevé sur des contacts fixes sans incident, s'ils ont été séparés des composants pauvres en hydrogène par le présent procédé, hydrogénation qui est impossible en absence de kogasin. On a également

proposé déjà de décomposer, avant le traitement ultérieur, des mélanges d'hydrocarbures du genre susmentionné au moyen de dissolvants sélectifs; cependant, une telle décomposition entraîne le plus souvent des frais élevés, la séparation nécessitant un appareillage spécial, et le dissolvant, le plus souvent chimiquement différent, devant être récupéré intégralement, ce qui est souvent assez coûteux. Par contre, dans le cas présent, le dissolvant est généralement traité lui-même dans le procédé, en ne constituant pas seulement un agent de précipitation, mais aussi une matière première pour les produits à obtenir. En outre, n'était pas connu jusqu'à présent le fait que des mélanges d'hydrocarbures de provenance indiquée ci-dessus sont décomposés par du kogasin de telle façon qu'ils permettent par hydrogénation la fabrication d'essences, d'une part, et d'huiles Diesel, d'autre

part, en qualité particulièrement bonne.

RÉSUMÉ :

1° Procédé de fabrication de carburants à pouvoir calorifique élevé pour moteurs à essence et Diesel, par le traitement commun de goudrons obtenus par distillation sèche et de kogasin, par voie d'hydrogénation, caractérisé en ce que les composants du goudron sont séparés en deux parties différemment lourdes par mélange avec du kogasin, après quoi la partie plus légère est soumise à l'hydrogénation, éventuellement ensemble avec le kogasin, en phase gazeuse, et la partie plus lourde est hydrogénée en phase liquide;

2° À titre de produits industriels nouveaux, les carburants obtenus par le procédé ci-dessus défini.

F. UHDE et T. F. PFIRRMANN.

Par procuration :

BREVETÉ.