

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 866.308

Procédé destiné à augmenter le pouvoir anti-détonant des hydrocarbures de l'essence.

Société dite : RUHRGHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne:

Demandé le 26 juin 1939, à 14^h 56^m, à Paris.

Délivré le 21 avril 1941. — Publié le 28 juillet 1941.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 2 juillet 1938 et 2 juin 1939.
Déclaration du déposant.)

On connaît le procédé qui consiste à débarrasser les hydrocarbures de l'essence des impuretés y formant des résines au moyen de terres smectiques possédant une surface interne de grande étendue. Cette opération d'épuration, qui remplace souvent le traitement ordinaire à l'acide, s'effectue à température relativement basse. La pression étant égale à la pression atmosphère et le traitement s'effectuant en phase liquide, on opère à une température de 100 à 150°. Les températures plus élevées ne conviennent généralement pas, parce que dans ces conditions le pouvoir épurateur des terres smectiques ne se manifeste pas, ou s'atténue trop rapidement.

Or, on a découvert que les terres smectiques, en particulier celles qui ont été activées par un traitement à l'acide ou par une addition de chlorure d'aluminium ou agents de condensation analogues (par exemple le chlorure de zinc, le chlorure de bore, l'acide phosphorique ou le chlorure de fer), augmentent notablement le pouvoir antidétonant des mélanges d'hydrocarbures, lorsque le traitement par la terre smectique s'effectue à des températures assez élevées.

Ce procédé peut être appliqué aux matières premières les plus diverses, par exemple

l'essence de distillation et de cracking, obtenue en partant des hydrocarbures naturels ou synthétiques, l'essence de polymérisation, ou celle qu'on sépare d'habitude des gaz hydrocarbonés par du charbon activé. Le procédé convient particulièrement bien aux mélanges d'hydrocarbures contenant des oléfines aliphatiques à chaîne ouverte. Il présente des avantages tout particuliers dans le traitement des hydrocarbures obtenus par transformation catalytique de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. L'application du nouveau procédé procure des avantages particulièrement intéressants dans ce cas, parce que les essences préparées par hydrogénation de l'oxyde de carbone ne possèdent le plus souvent qu'un pouvoir antidétonant très faible. Le nouveau procédé ne convient pas aux hydrocarbures purement aromatiques, car ces corps possèdent presque toujours un fort indice d'octane.

Les exemples suivants montrent de quelle manière le procédé peut être appliqué au traitement de mélanges d'hydrocarbures déterminés. Mais ses applications possibles ne sont nullement limitées à ces exemples d'exécution.

Exemple 1. — On a traité une essence

Prix du fascicule : 10 francs.

primaire, préparée par absorption au moyen du charbon activé, des produits de la transformation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène effectuée sous une pression de 7 atmosphères et à 190° environ, possédant une densité de 0,692 et un indice d'octane de 40, en la faisant passer à une vitesse de 30 litres par heure sur 100 kg. de terre smectique activée par l'acide chlorhydrique, à une température de 180 à 200°. La teneur en oléfine du produit de départ était égale à 41%. On a obtenu comme produit final une essence incolore de même densité et à indice d'octane égal à 54.

Exemple 2. — On a traité une benzine primaire préparée par hydrogénation de l'oxyde de carbone, sous la pression atmosphérique, à 190°, et possédant une densité de 0,691 et un indice d'octane égal à 44, en la faisant passer à une vitesse de 40 litres par heure sur 100 kg. de terre smectique activée, à une température de 180 à 200°. En opérant d'une manière continue, on a obtenu un produit final incolore à indice d'octane égal à 51.

Exemple 3. — On a traité une essence de cracking, préparée en partant des produits primaires d'hydrogénation de l'oxyde de carbone à points d'ébullition compris entre 200 et 320°, par cracking thermique à 520° environ et sous une pression de 8 atmosphères, possédant une densité de 0,720 et un indice d'octane de 58. Elle était de couleur faiblement jaunâtre et contenant environ 80 % d'oléfine. On a fait passer cette essence à une vitesse de 50 litres par heure, à 300° sur 100 kg. de terre smectique activée par l'acide sulfurique. On a obtenu comme produit final une essence incolore à indice d'octane égal à 78.

Exemple 4. — On a traité une essence, préparée de la même manière que celle de l'exemple 3, par cracking des produits primaires d'hydrogénation de l'oxyde de carbone. Elle était de couleur légèrement jaunâtre, et possédait une densité de 0,724 et un indice d'octane de 61. On a fait passer cette essence de cracking, à 180-200°, à une vitesse de 25 litres par heure sur 100 kg. de gel de silice imprégné de chlorure d'aluminium. On a obtenu un produit incolore de même densité à indice d'octane égal à 74.

Exemple 5. — On a traité une essence de cracking, contenant 70 % d'oléfine et possédant un point d'ébullition final de 200°, 55 par une terre smectique activée par l'acide sulfurique, à une température de 250°. L'indice d'octane a augmenté de 65 à 77. Au bout de quelque temps, l'efficacité de la terre à blanchir au point de vue de l'augmentation de l'indice d'octane, a diminué. Cependant l'indice d'octane de l'essence initiale a encore été amélioré à 70 environ, après que 100 kg. d'essence eurent été traités par kg. de terre à blanchir.

Exemple 6. — On a traité par un gel de silice à 200° une essence de cracking préparée de la même manière que celle de l'exemple 4. On a obtenu un produit final d'une densité de 0,725 et un indice d'octane de 70.

Exemple 7. — On a fait subir à une fraction de gasoil des produits primaires de la synthèse de l'essence avec l'oxyde de carbone et l'hydrogène, à points d'ébullition compris entre 200 et 330°, un cracking, dans des conditions modérées, c'est-à-dire dans un four tubulaire sous une pression d'environ 8 kg/cm², à 520°, la durée de contact dans la zone de réaction étant d'environ 30 secondes. On a obtenu avec un rendement de 75 % une essence de poids spécifique égal à 0,720, possédant avec un point d'ébullition final de 200° un indice d'octane de 58. On a traité cette essence de cracking à une température de 250 à 400° avec une terre smectique, et l'indice d'octane s'est amélioré à 78 environ. La proportion des gaz recueillis était d'environ 25 %.

Avec la même fraction de gasoil ayant subi un cracking dans des conditions rigoureuses (par exemple sous une pression de 8 kg/cm², à 540°, avec une durée de contact de 300 secondes), on a obtenu avec une proportion de gaz de 35% un rendement ne dépassant pas 65%.

Pour compléter les exemples qui précèdent, il convient d'indiquer encore quelques conditions générales de l'opération, qui permettent de se rendre compte de la diversité des applications possibles du nouveau procédé.

Les meilleurs rendements ne sont obtenus

d'une manière générale que lorsqu'on traite environ 50 à 60 kg. d'essence par kg. de terre smectique ou d'autres substances actives. Si on traite plus de 100 kg. d'essence par kg. de terre smectique, on n'obtient plus que 40 % de l'augmentation possible de l'indice d'octane. Ces chiffres montrent de quelle manière l'activité de la terre smectique diminue pendant le traitement.

On peut encore employer avec succès la terre smectique à l'amélioration de l'indice d'octane à des températures plus élevées que les températures limites indiquées dans les exemples. Il est bon de faire croître lentement la température du traitement, lorsque l'efficacité de la terre, au point de vue de l'augmentation de l'indice d'octane, diminue. On arrive ainsi à opérer finalement à des températures de traitement de 300 à 400°.

Il est avantageux que l'accroissement de température qui est nécessaire pour combattre la diminution d'efficacité de la terre smectique s'effectue lentement. Dans ce cas, on n'observe pas d'effet de cracking dominant lieu à des pertes fâcheuses d'hydrocarbures. Si on fait croître la température trop vite, l'activité des terres smectiques devient si forte qu'une portion notable des hydrocarbures se décompose, avec production d'une grande quantité d'éléments normalement gazeux.

Mais même si la température du traitement n'augmente que lentement, on ne peut pas toujours éviter que le traitement fournisse des essences légèrement colorées. Ces produits peuvent être améliorés ultérieurement par un raffinage ordinaire.

Toutes les terres smectiques ne sont pas aptes dans la même mesure à augmenter l'indice d'octane. On a constaté que les meilleurs résultats sont obtenus avec les terres qui ont été activées par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Celles qui conviennent tout particulièrement bien sont obtenues en partant de l'argile bavaroise pour un traitement à l'acide et qu'on trouve dans le commerce par exemple sous les noms de Granosil ou Tonsil.

La température du traitement doit être choisie en tenant compte de la nature de la terre smectique, de la durée de son utilisation

antérieure, ainsi que de la nature de l'essence à traiter.

Le pouvoir d'amélioration de l'indice d'octane des terres smectiques est indépendant de la pression. Par suite, on peut opérer à n'importe quelle pression appropriée et aussi sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, à laquelle les hydrocarbures restent liquides. Cependant, on opère généralement en phase gazeuse.

La limite inférieure de la vitesse à laquelle on fait passer les hydrocarbures à traiter sur la matière active ne dépend que des considérations économiques. En soi, on peut obtenir avec les matières premières les plus diverses, et même avec des vitesses de traitement très faibles des carburants possédant un fort pouvoir antidétonant. En ce qui concerne la limite supérieure, la vitesse peut être augmentée jusqu'au point où elle correspond à un débit de 30 à 40 litres environ par heure de l'hydrocarbure à traiter passant sur 100 kg. de terre à foulon. Dans certains cas particuliers, on peut traiter jusqu'à 90 litres d'essence et même davantage par heure, par 100 kg. de terre smectique.

Parmi un grand nombre d'applications possibles, la suivante est particulièrement importante.

Pour préparer des carburants fortement antidétonants on a dû jusqu'à présent décomposer des mélanges d'hydrocarbures saturés de façon à obtenir une forte proportion de composés aromatiques. Ce résultat ne peut être obtenu qu'en opérant dans des conditions de cracking rigoureuses, qui donnent lieu à la production de proportions considérables de méthane et d'autres gaz. Si on opère dans des conditions de cracking modérées, pour empêcher la formation indésirable des gaz, on obtient des essences insuffisamment antidétonantes. En appliquant le procédé de l'invention, on peut opérer le cracking dans des conditions modérées et suivant les propriétés de la matière première on obtient 75 à 80 % et éventuellement même 90% d'oléfinés. Les essences ainsi obtenues à faible pouvoir antidétonant peuvent acquérir un fort indice d'octane par l'application du procédé de l'invention en employant des terres smecti-

ques ou substances analogues. L'indice d'octane des essences préparées dans des conditions de cracking rigoureuses peut aussi être amélioré par l'application du procédé de l'invention. Cependant, il est bon de ne faire subir cette opération qu'à des essences de cracking obtenues dans des conditions modérées, car elles contiennent une proportion sensiblement plus forte en hydrocarbures (oléfines), qui sont susceptibles d'être améliorées au point de vue de leur pouvoir antidétonant. Dans ces conditions, on obtient un meilleur rendement qu'en employant des essences obtenues par cracking rigoureux (voir l'exemple 7).

On peut faire subir au procédé décrit ci-dessus, sans s'écarter de l'idée de l'invention, diverses modifications au point de vue de la nature de l'essence brute employée, des terres smectiques et des conditions de traitement.

RÉSUMÉ :

A. Un procédé destiné à augmenter le pouvoir antidétonant des mélanges d'hydrocarbures contenant des oléfines, caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément :

1° On traite les mélanges d'hydrocarbures par des corps possédant une grande surface interne, en particulier de la terre smectique ou un gel de silice, à une température supérieure à celle à laquelle les mêmes corps à grande surface ne font disparaître principalement que les impuretés formant des résines ou chromogènes;

2° On emploie des terres smectiques, activées au moyen d'acides;

3° On ajoute aux terres smectiques des sels minéraux ou des catalyseurs de poly-

mérisation, tels que par exemple du chlorure d'aluminium, du chlorure de bore, du chlorure de fer ou de l'acide phosphorique;

4° On emploie comme corps possédant une grande surface interne une argile de blanchiment traitée par un acide, de préférence de provenance bavaroise;

5° La température de traitement est comprise entre 150 et 400°;

6° En même temps que l'activité de la terre smectique diminue, on fait croître lentement la température du traitement;

7° On emploie des essences de cracking de provenance naturelle ou synthétique, en particulier celles qui sont obtenues par hydrogénation de l'oxyde de carbone;

8° Les essences de cracking traitées sont préparées dans des conditions de cracking modérées;

9° On emploie des essences primaires ou de distillation, de provenance naturelle ou synthétique en particulier celles qui sont obtenues par hydrogénation de l'oxyde de carbone;

10° On emploie des mélanges d'hydrocarbures préparés en partant de gaz hydrocarbonés obtenus au moyen du charbon activé ou d'autres substances à grande surface.

B. A titre de produits industriels nouveaux, les essences à fort pouvoir antidétonant préparées par le procédé précité.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par représentation :

SIMONOT et BARR.