

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 872.238

Procédé pour l'obtention d'huiles légères.

Société dite : STEINKOHLBERGWERK « RHEINPREUSSEN » résidant en Allemagne.

Demandé le 16 mai 1941, à 15<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 5 février 1942. — Publié le 2 juin 1942.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 17 mai 1940. — Déclaration du déposant.)

La présente invention est relative à un procédé pour l'extraction d'huiles légères telles que, par exemple, le benzol et ses homologues, des gaz obtenus lors de la transformation en coke, de la distillation ou de l'hydrogénation sous pression de la houille, du lignite et des schistes oléagineux. Ce procédé a notamment pour objet l'obtention d'huiles légères pauvres en résine et en asphalte, ainsi que la suppression des pertes en huiles de lavage.

Il est connu d'extraire les huiles légères mentionnées ci-dessus des gaz provenant de la fabrication du coke, de la distillation ou de l'hydrogénation sous pression, à l'aide d'huiles dites de lavage, à une pression normale, ou à l'aide d'une pression auxiliaire. Il est également connu que ces huiles légères entraînent avec elles des quantités importantes de matières qui se résinifient facilement et qui se combinent avec l'huile de lavage. De ce fait, l'efficacité de ces huiles de lavage se trouve très limitée, elles s'épaississent avec le temps en raison de la teneur constamment croissante en composés asphaltiques qui sont dissous par l'huile de lavage, et qui proviennent de la réaction des constituants de la résine qui sont contenus dans les gaz à laver avec les parties constituantes de l'huile de lavage qui peuvent réagir avec les premiers.

Cette réaction est favorisée par le traitement à chaud que l'huile de lavage doit subir lors de l'expulsion des vapeurs d'huiles légères. Les huiles de lavage doivent être régénérées à des intervalles de temps réguliers, ce qui donne lieu à des pertes très importantes. Il est également connu que, lors de l'expulsion des huiles légères de l'huile de lavage saturée, une grande partie de la résine et des agents constituants de la résine qui se trouvent extraits des gaz passe dans l'huile légère séparée de l'huile de lavage. Lors du raffinage ultérieur de ces huiles légères, raffinage connu et généralement appliqué, par exemple avec de l'acide sulfurique, on élimine non seulement les composants indésirables de l'huile légère, mais également une grande partie d'hydrocarbures précieux et purs, ce qui donne lieu à des pertes regrettables.

Conformément à la présente invention, les inconvénients résultant des pertes en huile de lavage et en huiles légères se trouvent supprimés grâce à l'emploi, comme huile de lavage, de mélanges d'hydrocarbures provenant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone tels qu'ils se forment à la pression normale dans le procédé de Fischer et Tropsch, ainsi qu'aux pressions habituelles pour le procédé de Fischer et Pichler. Il a été constaté qu'en utilisant les huiles de

Prix du fascicule : 10 francs.

lavage conformes à l'invention pour l'obtention des huiles légères à partir des gaz mentionnés ci-dessus, il ne se produit pas de pertes d'huile de lavage, car les résines contenues dans les gaz ne sont pas dissoutes, et leurs constituants ne se combinent pas avec l'huile de lavage. On a constaté en outre le fait surprenant qui consiste en ce que l'huile de lavage conforme à l'invention ne se modifie aucunement, même après une durée d'usage de plusieurs mois, de sorte que la régénération de l'huile de lavage qui est inévitable dans les procédés connus, ainsi que de nouveaux remplissages de l'installation de lavage sont rendus superflus. On supprime de cette façon les pertes en huile de lavage qui sont considérables dans les procédés connus. On a trouvé en outre que les corps résineux qui sont enlevés aux gaz de distillation ou provenant de la fabrication du coke ne se dissolvent pas dans les huiles de lavage comme dans les procédés connus, mais se séparent d'une manière complète et rapide, de sorte qu'ils peuvent être éliminés sans peine dans un processus de travail continu ou discontinu et utilisés pour d'autres usages. On évite de cette façon de salir l'appareillage nécessaire pour l'extraction des huiles légères, alors que cela était inévitable dans les procédés antérieurs.

On a constaté en outre que les huiles légères extraites de l'huile de lavage conforme à l'invention présentent déjà un degré de pureté surprenant. Il en résulte que, lors du raffinage des huiles légères obtenues conformément à l'invention, la perte due au raffinage se trouve réduite dans des proportions inattendues par rapport aux huiles légères extraites d'après les procédés utilisés jusqu'à présent. Il y a lieu encore de signaler que la purification des huiles légères obtenues conformément à l'invention exige beaucoup moins de produits de purification et de temps, ainsi que des conditions beaucoup moins rigoureuses.

Un autre avantage de l'invention consiste dans l'obtention étonamment simple de la naphthaline contenue par exemple dans les gaz provenant de la préparation du coke, et qui est réalisée de la façon connue par refroidissement de l'huile de

lavage. Ce résultat était d'autant plus difficile à obtenir avec les huiles de lavage pratiquement utilisées jusqu'à présent et montrant en majeure partie une structure aromatique, que la naphthaline était très facilement soluble dans ces huiles de lavage et ne se cristallisait, pour cette raison, que d'une façon incomplète. Cette difficulté se trouve supprimée en employant l'huile de lavage conforme à l'invention. La cristallisation de la naphthaline se produit à des températures sensiblement plus élevées et beaucoup plus rapidement. La naphthaline ainsi obtenue est d'une pureté surprenante. Pour la mise en œuvre du procédé, on peut utiliser en principe des fractions dont le point de distillation initial est suffisamment élevé pour éviter la vaporisation, et dont le point de distillation final est suffisamment bas pour empêcher la solidification et la cristallisation de ces fractions. De ce point de vue, la mise en œuvre du procédé conforme à l'invention peut s'étendre à des fractions dont les limites de distillation se trouvent entre 190 et 320°.

Lors de la mise en œuvre de ce procédé, il est avantageux d'utiliser des fractions d'hydrocarbures très étroitement délimitées des produits de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone; la fraction distillant entre 240 et 260° s'est montrée particulièrement favorable. Il est en outre avantageux de débarrasser d'une façon continue l'huile de lavage des produits asphaltiques, goudronneux et résineux qui s'en séparent, aussi bien à la sortie de la tour de lavage qu'après la sortie du dispositif d'extraction, ce qui permet de maintenir facilement l'ensemble de l'appareillage à l'état propre. Cette obtention simple des produits d'accompagnement n'était pas possible jusqu'à présent, car ces produits étaient solubles dans les huiles de lavage précédemment utilisées.

Il est déjà connu d'utiliser, pour le lavage des gaz, dans le but de récupérer les vapeurs des solvants, les sous-produits de la synthèse du méthanol à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Ces sous-produits sont constitués exclusivement par des composés oxygénés tels que les alcools supérieurs, les cétones, les aldéhydes et les éthers. Contrai-

rement à cela, le produit de lavage utilisé conformément à l'invention est constitué exclusivement par des hydrocarbures aliphatiques purs tels qu'ils sont obtenus lors de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone à la pression normale (procédé Fischer-Tropsch); et sous les pressions habituelles au procédé Fischer-Tichler. Ces hydrocarbures diffèrent considérablement par leurs propriétés de solvants des sous-produits oxygénés mentionnés ci-dessus de la synthèse du méthanol. Mais, comme les propriétés de l'agent de lavage en tant que solvant présentent une grande importance pour le but recherché par l'invention, les sous-produits oxygénés mentionnés ci-dessus, inutilisables dans le but poursuivi par l'invention, ne tombent pas dans le cadre de celle-ci, qui est expressément limitée à des hydrocarbures ne contenant pas d'oxygène.

En résumé, le progrès technique obtenu grâce au procédé faisant l'objet de l'invention se caractérise par les points suivants :

- 1° Possibilité d'utiliser l'huile de lavage pendant une durée pratiquement illimitée;
- 2° Suppression de la régénération de l'huile de lavage;
- 3° Suppression des pertes d'huile de lavage;
- 4° Forte réduction des pertes de raffinage des huiles légères;
- 5° Obtention continue des produits asphaltiques, goudronneux et résineux;
- 6° Obtention facile d'une naphthaline très propre;
- 7° Degré de pureté élevé des huiles légères obtenues.

*Exemple.* — Un gaz brut, provenant de la transformation de la houille en coke, ayant une teneur d'environ 25 gr. d'huile légère par mètre cube et débarrassé de l'ammoniac par l'acide sulfurique étendu, est lavé avec un mélange d'hydrocarbures sensiblement libre d'oxygène et provenant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 10 % de l'huile légère contenue dans le gaz brut qui ne soient pas dissous. Le mélange d'hydrocarbures possède les propriétés suivantes : début de la distillation à 242°, fin de la distillation 264°, point de solidification — 12°,

pois spécifique à 20°C. : 0,767, viscosité à 20°C. : 1°, 24 E, teneur en asphalte : 0,000%, couleur : transparent, incolore. Après saturation du produit de lavage par l'huile légère, celle-ci est expulsée avec de la vapeur d'eau à 200°C., et le produit de lavage est de nouveau saturé avec de l'huile légère provenant du gaz brut. Alors que l'huile de lavage, essayée à titre de comparaison et provenant de l'huile de goudron de houille (huile Solvay, début de distillation à 225°, fin de distillation à 320°, poids spécifique à 20° : 1,070, viscosité à 20° : 1°, 427 E, teneur en asphalte : 0,114%) a subi, après trois mois d'usage, du fait de la résinification et de sa teneur en asphalte, un épaissement accusant 7° E à 20°, et a été rendue ainsi inutilisable, le produit de lavage conforme à l'invention n'a accusé aucune augmentation de viscosité, aucun épaissement, aucune teneur en asphalte, et donc aucune transformation chimique, de sorte que cette huile peut se conserver pendant une durée pratiquement illimitée.

En outre, le pouvoir d'absorption de la naphthaline par le produit de lavage conforme à l'invention est sensiblement supérieur à celui de l'huile de lavage Solvay habituelle. La pureté de la naphthaline extraite du produit de lavage conforme à l'invention est sensiblement plus élevée que dans le cas de l'huile Solvay : dans un cas, la différence des points de solidification de la naphthaline obtenue par les deux procédés a atteint 4°.

Alors que le gaz brut, lavé avec de l'huile Solvay, possède encore une teneur en naphthaline de 11,28 gr. par 100 m<sup>3</sup> par exemple, le gaz, lavé avec le produit de lavage conforme à l'invention ne contenait plus pratiquement de naphthaline.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour l'obtention d'huiles légères à l'aide d'une huile de lavage à partir des gaz résultant de la fabrication du coke, de la distillation et de l'hydrogénation sous pression de la houille, du lignite et des schistes oléagineux, caractérisé par l'utilisation de mélanges d'hydrocarbures sensiblement dénués d'oxygène et qui sont obtenus

aus lors de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone sous une pression normale ou sous une pression élevée;

2° Forme de réalisation du procédé

5. suivant 1°, caractérisée par une élimination

continue des produits résineux, goudronneux et asphaltiques de l'huile de lavage, aussi bien après la sortie de cette dernière de la tour de lavage qu'à sa sortie du système d'extraction.

10

Société dite : STEINKOHLBERGWERK « RHEINPREUSSEN ».

Par procuration :

A. DE CASALANE DU POY.



Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, l'aris (15°).