

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

## SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 921.299

## Raffinage des huiles d'hydrocarbures.

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

Demandé le 5 février 1946, à 14<sup>h</sup> 48<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 10 janvier 1947. — Publié le 2 mai 1947.

5 La présente invention a pour but la production de combustible pour automobiles et elle se rapporte plus particulièrement à un procédé d'amélioration d'une huile hydrocarburée bouillant dans les limites de point d'ébullition de l'essence de naphte et/de gas oil, principalement en ce qui concerne l'indice d'octane, laquelle essence de naphte ou gas oil est du type Fischer. On entend par essence de naphte ou gas oil du type Fischer, 10 les hydrocarbures préparés par synthèse de CO et H<sup>2</sup> en présence d'un catalyseur connu approprié et sous des conditions connues de température, pression, etc.

15 Comme on le sait généralement, les hydrocarbures peuvent être synthétisés par le procédé Fischer en présence de catalyseurs appropriés tels que le fer, le nickel ou le cobalt, soit seuls, soit déposés sur un support comme 20 la terre d'infusoires ou le kaolin. Ceci peut être favorisé et stabilisé par les alcalis et le manganèse et le cuivre. Toutefois, ces produits ont un indice d'octane très faible car ils sont en grande partie composés de paraffines normales. D'une façon générale, l'invention 25 comporte l'amélioration de la valeur d'octane de cette huile hydrocarburée en la soumettant à une opération combinée de cracking catalytique, d'extraction par solvant 30 et d'hydroformage. Elle concerne également

la production d'hydrocarbures aromatiques sensiblement purs, c'est-à-dire le toluène dit « qualité de nitration », en soumettant les fractions choisies à une combinaison de processus qui seront décrits plus complètement 35 ci-dessous. Par « hydroformage », on entend une opération par laquelle l'huile traitée est soumise à des températures élevées, disons de l'ordre de 482-537° C et des pressions de 7-28 kg/cm<sup>2</sup>, et en présence d'un catalyseur, 40 oxyde de chrome ou de molybdène seul ou supporté sur de l'alumine activée, ou autre oxyde du groupe VI, ou un mélange de sulfures, comme les sulfures de nickel et de tungstène, et aussi employés en présence d'hydrogène ajouté. L'opération d'hydroformage 45 est principalement une opération de déshydrogénation avec formation d'aromatiques et d'oléfines à partir des paraffines, accompagnée également par une certaine cyclisation de 50 paraffines, aromatisation, isomérisation et cracking de paraffines, mais, généralement, l'opération est conduite dans des conditions telles qu'il y ait un changement minimum dans les limites de point d'ébullition de 55 l'huile de charge.

Le dessin ci-joint indique sous forme de diagramme un plan d'écoulement illustrant une forme de réalisation préférée de l'invention. 60

En se référant au dessin pour une meilleure compréhension de l'invention, un hydrocarbure synthétique Fischer est introduit dans le présent système par la canalisation 1 et, de là, distillé dans une tour de fractionnement 3 en une fraction de tête bouillante dans les limites de 50,5-217,7° C, laquelle fraction sort par la canalisation 5, est condensée dans un refroidisseur 7 et est ensuite déversée par la canalisation 8 dans un réservoir d'essence de naphte 10.

Les fonds de la zone de distillation 3, bouillant à environ 226,6-343,3° C, sortent par la canalisation 15, sont condensés dans un refroidisseur 17, d'où ils sont évacués par la canalisation 19 dans un réservoir de gas oil 20.

La fraction de tête et les fonds de gas oil de la zone de distillation 3 sont traités comme il sera expliqué plus en détail plus loin. Il convient d'observer que l'essence de naphte est soumise au reformage en présence d'hydrogène, tandis que le gas oil est soumis au cracking. De l'opération de reformage résulte la production d'aromatiques qui peuvent subir l'extraction par solvant pour récupérer, par exemple, le toluène avec un degré de pureté convenant à la nitration. De même, du cracking de gas oil résulte la production d'un combustible pour automobiles d'indice d'octane élevé, conjointement avec un toluène d'un très grand degré de pureté.

En continuant la description du procédé représenté sur le dessin, l'essence de naphte du réservoir de stockage 10 sort par la canalisation 30 et est ensuite amené dans un réchauffeur 32, qui peut être un four, ou tout autre moyen de chauffage approprié, où il est chauffé jusqu'à ce qu'il atteigne des conditions de réaction, puis amené par la canalisation 35 dans un réacteur 40 contenant un catalyseur du type précédemment indiqué. L'hydrogène de 50 sort par la canalisation 52, est chauffé dans un serpentín ou autre moyen de chauffage 53 et, de là, est amené par la canalisation 55 dans le réacteur 40 pour être en présence de l'huile en traitement. En ce qui concerne les conditions d'opération, les conditions suivantes donnent de bons résultats :

Température : 454-537° C avec des températures préférables d'environ 496-510° C ;

Pression : 10,5-28 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre, avec environ 17,5 kg/cm<sup>2</sup> de pression préférée :

Taux d'alimentation : 0,5-2 volumes d'huile par volume de catalyseur par heure, basés sur l'huile froide avec un taux d'alimentation préféré d'environ 1,2 volume d'huile par volume de catalyseur par heure.

La proportion d'hydrogène est comprise dans les limites de, par exemple, 56-112 m<sup>3</sup> par baril de 159 litres d'huile froide.

L'essence de naphte subit le reformage dans ces conditions et les produits reformés sortent par la canalisation 60 et sont amenés dans un refroidisseur 62, d'où ils passent par la canalisation 64 dans un cylindre de séparation 70. De la partie supérieure du cylindre de séparation 70, un gaz enrichi d'hydrogène est retiré par la canalisation 72 et aspiré par une pompe 73 dans le réservoir à hydrogène 50 pour emploi ultérieur dans le procédé.

Les fonds du tambour de séparation 70 sont retirés par la canalisation 80 et évacués dans une tour de fractionnement 85 d'où plusieurs fractions sont récupérées comme suit : D'abord une fraction de tête bouillante dans les limites d'environ 54,4-98,8° C, et représentant environ 44 %, en volume, de l'huile de la canalisation 80, est retirée par la canalisation 88 et amenée, après refroidissement, dans le condenseur 90 et de là dans le réservoir d'essence 100. La fraction de fonds représentant environ 29 % en volume du produit alimenté dans la tour de fractionnement 85 est retirée par la canalisation 95, condensée dans un refroidisseur 97 et de là amenée dans la canalisation 88 où elle se mélange avec les fractions plus légères de la tour de fractionnement et s'écoule avec ces dernières dans le réservoir à essence 100. Ainsi, de l'opération de reformage, les parties les plus lourdes et les plus légères sont récupérées comme agents de mélange pour l'essence.

En se référant à nouveau à la tour de fractionnement 85, une fraction latérale représentant environ 17 % de la matière chargée dans 85 et bouillante dans les limites d'environ 99°-121° C est retirée comme courant latéral par la canalisation 89. Cette fraction est purifiée par traitement au solvant, de préférence, bien qu'il soit possible d'utiliser d'autres moyens. Ainsi, par exemple, cette frac-

tion contient normalement non seulement le toluène, mais aussi des paraffines bouillant dans les limites de 99°-121° C et une quantité mineure d'oléfines bouillant également dans ces limites, quoique la présence d'hydrogène ait tendance à saturer les oléfines formées dans le réacteur 40, si bien que le résultat final de l'opération de reformage est de produire des paraffinés et des aromatiques. Comme indiqué, ces paraffines tombant dans les limites de point d'ébullition comprises entre 99°-121° C peuvent être éliminées, par exemple, en les transformant par cracking en produits dont le point d'ébullition est inférieur à celui du toluène, si bien qu'après le cracking, le toluène peut être séparé par simple distillation. Toutefois, sur le dessin, on a représenté le traitement par solvant employant SO<sup>2</sup> comme solvant sélectif pour les aromatiques. A cette fin, le SO<sup>2</sup> est retiré de la source 110 et amené dans la partie supérieure du récipient d'extraction par solvant 115 dans lequel il s'écoule en contre-courant de la fraction d'huile d'hydrocarbure entrant par la canalisation 99. Pour faciliter le procédé, un solvant pour lavage paraffinique tel que le pentane est retiré du réservoir 120 et amené par la canalisation 132 dans la tour d'extraction par solvant 115. Naturellement, dans la tour d'extraction par solvant 115, la formation usuelle des phases d'extraction et de raffinat a lieu. La phase de raffinat est retirée par la canalisation 130 et amenée dans la tour d'épuration 135. On épure le raffinat pour en éliminer le SO<sup>2</sup> qui est retiré par la canalisation 140 et aspiré par une pompe 142 dans le réservoir 110. Les fonds de la tour d'épuration 135 sont retirés par la canalisation 145 et amenés à la colonne de fractionnement 147. La fraction de tête comprenant le solvant de lavage paraffinique est retiré de la tour de fractionnement 147 par la canalisation 149, condensée dans le condenseur 150, et ensuite repompée par la canalisation 151 dans le réservoir à paraffine 120. Les fonds de la tour de fractionnement 147 sont retirés par la canalisation 155 et déversés dans la canalisation 157 conduisant au réservoir d'essence 100. Les fonds retirés de la tour de fractionnement 147 par la canalisation 155 peuvent être amenés par la canalisation 156 soit dans la zone de reformage 40 soit dans la zone de cracking 320.

Comme indiqué précédemment, il se forme dans le récipient d'extraction 115 une phase d'extraction qui est retirée par la canalisation 160 et déversée dans l'épurateur 162 dans lequel le solvant est éliminé par distillation, retiré par la canalisation 163 et refoulé par une pompe 164 dans le réservoir 110. L'extrait sensiblement libre de solvant est retiré de l'épurateur 162 par la canalisation 170 et passe dans une colonne de fractionnement 175. Les paraffines restant encore, ou associées avec la fraction de toluène sont retirées par la canalisation 180, condensées dans un condenseur 182 et de là déversées par la canalisation 183 dans le réservoir de solvant de lavage paraffinique 120. Le toluène est récupéré de la tour de fractionnement 175 par la canalisation 190 et de là amené dans un récipient de traitement à l'acide 192 où il est traité de préférence avec de l'acide sulfurique de force polymérisante, par exemple d'environ 65 % en poids ou bien il peut être traité avec une argile polymérisante pour polymériser les oléfines et les convertir en polymères plus lourdes susceptibles d'être séparées du toluène par distillation. La matière ainsi traitée est retirée par la canalisation 195 et amenée dans la tour de fractionnement 200 de laquelle les fractions de tête peuvent être retirées par la canalisation 210, tandis que les oléfines polymères plus lourdes sont retirées par la canalisation 213. Le toluène désiré est retiré comme courant latéral par la canalisation 205 et amené dans le réservoir à toluène 208. Le toluène du réservoir 208 a un degré de pureté suffisant pour faire du trinitrotoluène ou tout autre produit nécessitant un grand degré de pureté.

En se référant aux fonds lourds du produit Fischer primitif, on rappellera que ceux-ci étaient recueillis dans le cylindre d'emmagasinage 20. Cette matière doit subir le cracking catalytique, et à cette fin, elle est retirée par la canalisation 300, amenée dans un serpentín chauffé approprié, ou autre moyen de chauffage 310, dans lequel elle est chauffée aux températures de cracking, soit de 440-496° C, elle est ensuite retirée par la canalisation 312 et amenée dans un réacteur à cracking catalytique 320 où elle entre en contact avec un catalyseur de cracking tel qu'une argile de Montmorillon traitée à l'acide ou un

catalyseur de cracking synthétique constitué par de la silice et de l'alumine, ou de la silice et de la magnésie. Les catalyseurs, aussi bien que les conditions de cracking pour cette opération, sont connus de la technique. On obtient des résultats normalement bons en opérant à une température de 468° C et à une pression relativement basse, et en permettant le contact entre le catalyseur et les vapeurs d'huile aux températures de réaction pendant 15-25 secondes ou plus. Dans ces conditions, le gaz oil subit le cracking pour former de l'essence de cracking catalytique avec un bon rendement s'élevant à 35-40 %. Les produits craqués sont retirés par la canalisation 330 et déversés dans la colonne de fractionnement 335. Le gaz non converti est retiré de la colonne de fractionnement 335 par la canalisation 340 et de là amené dans le réservoir 20 pour traitement ultérieur. Toutefois, une partie de cette huile est retirée de façon continue par la canalisation 342, particulièrement lorsqu'elle devient de plus en plus réfractaire, et l'huile ainsi retirée peut être utilisée comme huile de chauffage ou à tout autre usage. Les constituants normalement gazeux sont retirés de la partie supérieure de la tour de fractionnement 335 par la canalisation 350. Ces gaz contiennent du butylène de l'isobutylène, du butane normal et de l'isobutane, et ils peuvent être traités, par des moyens non représentés, pour former, par alkylation, des hydrocarbures à chaînes ramifiées bouillant dans les limites de l'essence, ou ils peuvent être convertis en produits intermédiaires du caoutchouc synthétique tels que le butadiène, ou l'on peut en disposer autrement.

Une fraction bouillant dans les limites de 37,7-204° C est retirée de la tour de fractionnement 335 par la canalisation 360 et amenée dans une colonne de fractionnement 370. Le produit entrant dans 370 est divisé de préférence en trois fractions comme suit : d'abord, une fraction supérieure, contenant les portions plus légères, qui est retirée par la canalisation 380 et condensée dans un refroidisseur 381 et de là déversée dans le courant 88 dans lequel elle s'écoule, avec la fraction de tête de l'opération de reformage, dans le réservoir à essence 100. Les fonds de la colonne de fractionnement 370 peuvent être retirés par la canalisation 390, condensés dans

le refroidisseur 391 et également déversés dans le réservoir à essence 100. Finalement, une fraction intermédiaire bouillant de 99°-121° C et représentant environ 10 % de la matière amenée dans la colonne de fractionnement 370 est retirée comme courant latéral par la canalisation 400, et cette fraction peut être amenée dans la canalisation 99 pour récupérer sa teneur en toluène en même temps que celle du produit de l'opération de reformage, de la manière déjà décrite.

A titre de variante, la fraction intermédiaire bouillant dans les limites de 99°-121° C, retirée de la colonne de fractionnement 370 par la canalisation 400 peut être amenée dans la canalisation 158 pour un reformage final dans la zone 40 ou on peut la faire passer par les canalisations 156 et 305 dans le serpentin 310 et la soumettre ensuite au cracking.

Comme exposé ci-dessus, de nombreuses modifications de l'invention peuvent être réalisées sans se départir de l'esprit de l'invention. On a montré l'extraction par solvant d'une fraction de toluène avec l'anhydride sulfureux. Au lieu d'employer cette méthode, on peut utiliser un autre solvant tel que le phénol, opération dans laquelle les vapeurs à extraire sont traitées avec du phénol anhydre liquéfié. Ce procédé et le procédé d'extraction du SO<sup>2</sup> liquide ne forment pas en eux-mêmes l'essence de l'invention et tout procédé connu de récupération du toluène par extraction par solvant peut être employé. Si le solvant est le SO<sup>2</sup>, la température maintenue dans la zone d'extraction 115 doit être de -18 à -51° C ou plus basse. Le débit de SO<sup>2</sup> par rapport à l'hydrocarbure doit être de 1-3 parties en poids de SO<sup>2</sup> pour une partie en poids d'hydrocarbures et le volume de solvant de lavage paraffinique, par exemple le pentane de 120, doit être de 1/2 à 1 1/2 volume de solvant de lavage par volume de liquide consistant en SO<sup>2</sup> et hydrocarbure de l'extracteur 115. Naturellement, on appréciera que dans les réacteurs 40 et 320 il résulte des réactions qui y ont lieu, un dépôt de coke ou de goudron sur le catalyseur et ces opérations doivent être interrompues par intermittence pour éliminer ces dépôts car ils enlèvent l'activité du catalyseur. On peut accomplir cette élimination du dépôt de la manière connue en brûlant

les dépôts de coke ou de goudron avec un gaz contenant de l'oxygène.

Dans l'exposition ci-dessus, le procédé a été décrit par rapport à des lits fixes ou stationnaires de catalyseur. Ce procédé peut être réalisé en utilisant un catalyseur approprié pulvérisé en suspension dans les vapeurs de réaction dans les différentes zones de réaction. Ainsi, les opérations de reformage ou de cracking, ou les deux peuvent être effectuées en faisant passer les vapeurs à craquer et/ou à reformer dans une zone où elles sont en contact avec un catalyseur pulvérisé finidifié en suspension dans lesdites vapeurs.

Naturellement, dans les opérations décrites, il vient également un moment où il est nécessaire de régénérer le catalyseur dans les zones de réaction. Ceci peut s'accomplir après avoir arrêté l'écoulement de l'huile dans les zones de réaction, en traitant le catalyseur avec un gaz contenant de l'oxygène, tel que l'air, ou l'air dilué avec du gaz de carneau, à des températures suffisamment élevées pour provoquer la combustion des dépôts souillant le catalyseur. Ce procédé est bien connu dans la technique. Lorsque le catalyseur sous forme de poudre entre et sort des réacteurs, il peut être régénéré dans des zones de régénération séparées et l'opération peut être ainsi rendue continue.

Une autre ramification du procédé conforme à la description précédente comporte le re-proportionnement des xylènes, formés pendant le reformage avec le benzène en présence d'un catalyseur approprié tel que  $AlCl_3$ , permettant la production de quantités supplémentaires de toluène. Les détails de ce procédé sont connus dans la partie.

RÉSUMÉ.

Procédé perfectionné de traitement d'huiles synthétiques Fischer, de limites d'ébullition étendues, pour la production d'aromatique, de combustibles pour moteur, d'essence et de toluène, caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° Il consiste à séparer le produit de synthèse Fischer en une fraction d'essence de naphte et une fraction de gas oil, à soumettre la fraction d'essence de naphte au reformage en présence d'un catalyseur de reformage et d'hydrogène ajouté, à des températures et pressions élevées, à soumettre simultanément

la fraction de gas oil au cracking catalytique, à récupérer le combustible automobile des produits reformés et des produits craqués, et à récupérer également une fraction contenant du toluène de chacun desdits produits, à combiner ces dernières fractions et à extraire par solvant le toluène contenu dans les fractions combinées pour récupérer un toluène de grand degré de pureté;

2° Il consiste à reformer l'huile Fischer, à séparer les aromatiques des produits de l'opération de reformage d'avec les constituants paraffiniques, à soumettre les constituants paraffiniques au cracking catalytique et à combiner les produits craqués avec les aromatiques;

3° Le catalyseur de reformage comprend l'oxyde de chrome et l'alumine;

4° Le catalyseur de cracking est un gel synthétique contenant de l'alumine et de la silice;

5° Il consiste à soumettre l'huile Fischer à un traitement catalytique en présence d'un catalyseur constitué par un oxyde du groupe VI supporté sur alumine activée, à températures et pressions élevées, à soumettre les produits de la réaction à l'extraction par solvant pour en récupérer une phase d'extraction contenant le toluène, et une phase de raffinage contenant des paraffines, à soumettre la phase de raffinage au cracking catalytique pour former l'essence, à soumettre la phase d'extraction à la distillation pour en récupérer le toluène, le benzène et les xylènes, à repropotionner le benzène et le xylène pour former du toluène, à combiner le toluène formé par l'opération de cracking catalytique et par l'opération de repropotionnement et à récupérer les hydrocarbures bouillant dans les limites de l'essence de l'opération de cracking catalytique;

6° En vue d'améliorer la valeur d'octane de l'huile hydrocarbonée synthétique Fischer, on soumet ladite huile hydrocarbonée au reformage catalytique en présence d'hydrogène ajouté et on fait subir ensuite le cracking au produit reformé;

7° Les aromatiques sont éliminés du produit de la phase de reformage et le reste qui est en prédominance un produit paraffinique normal est soumis au cracking catalytique;

8° Le toluène est épuré jusqu'au degré de

pureté susceptible de nitration;

9° Les produits du cracking sont fractionnés et une fraction bouillant dans les limites d'environ 99-121° C est soumise au reformage  
5 pour augmenter son aromaticité;

10° En vue de la production du toluène, on fractionne l'huile hydrocarbonée synthétique Fischer en une fraction bouillant sensiblement dans les limites de points d'ébullition de l'essence et une fraction de gas oil, on soumet  
10 la fraction la plus légère à l'hydroformage en présence d'un catalyseur et d'hydrogène ajouté, on sépare des produits formés une fraction contenant du toluène, on soumet la fraction  
15 la plus lourde de l'huile primitive au cracking catalytique, on fractionne les produits de la

réaction de cracking, on récupère dudit fractionnement une fraction contenant du toluène, on combine la fraction de toluène produite par le reformage avec celle produite par le  
20 cracking, on extrait par solvant les fractions combinées pour former une phase de raffinage et une phase d'extraction, on récupère le toluène de la phase d'extraction et on traite la phase de raffinage dans la zone de reformage  
25 pour former des quantités supplémentaires de toluène.

Société dite :  
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par représentation  
SIMONNOT et REBER.

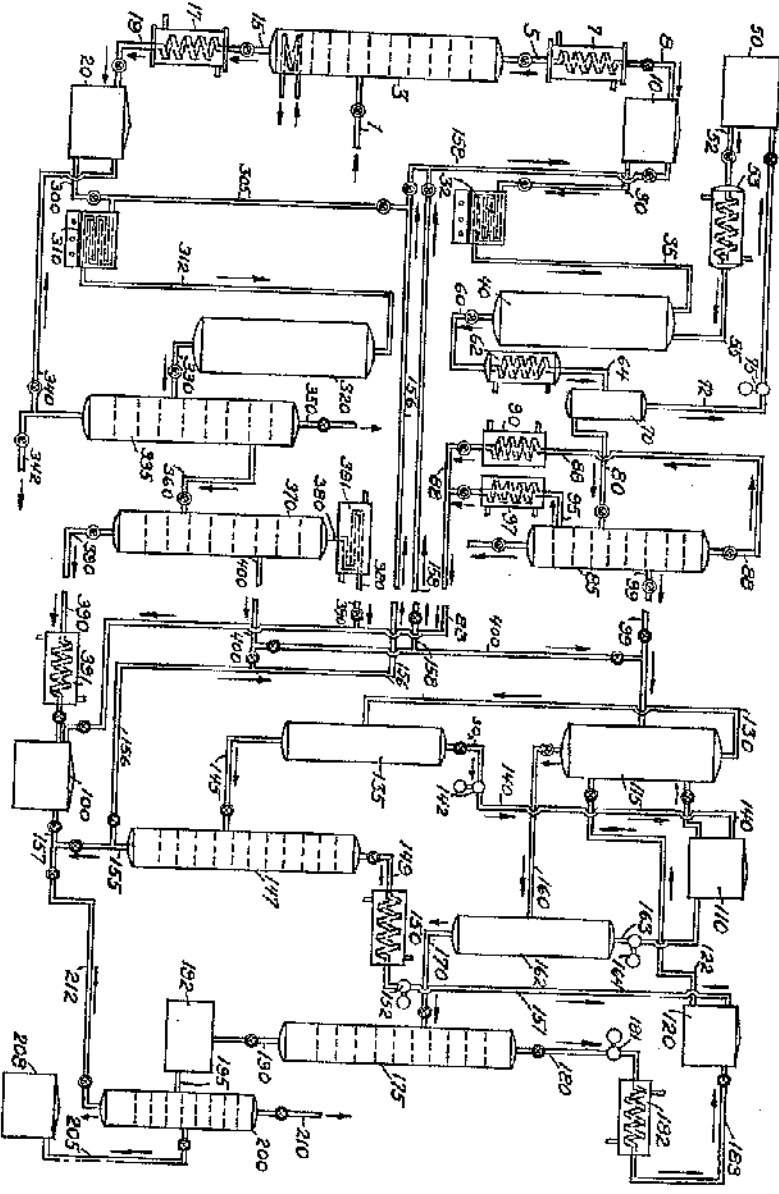


FIG-1

FIG-1A

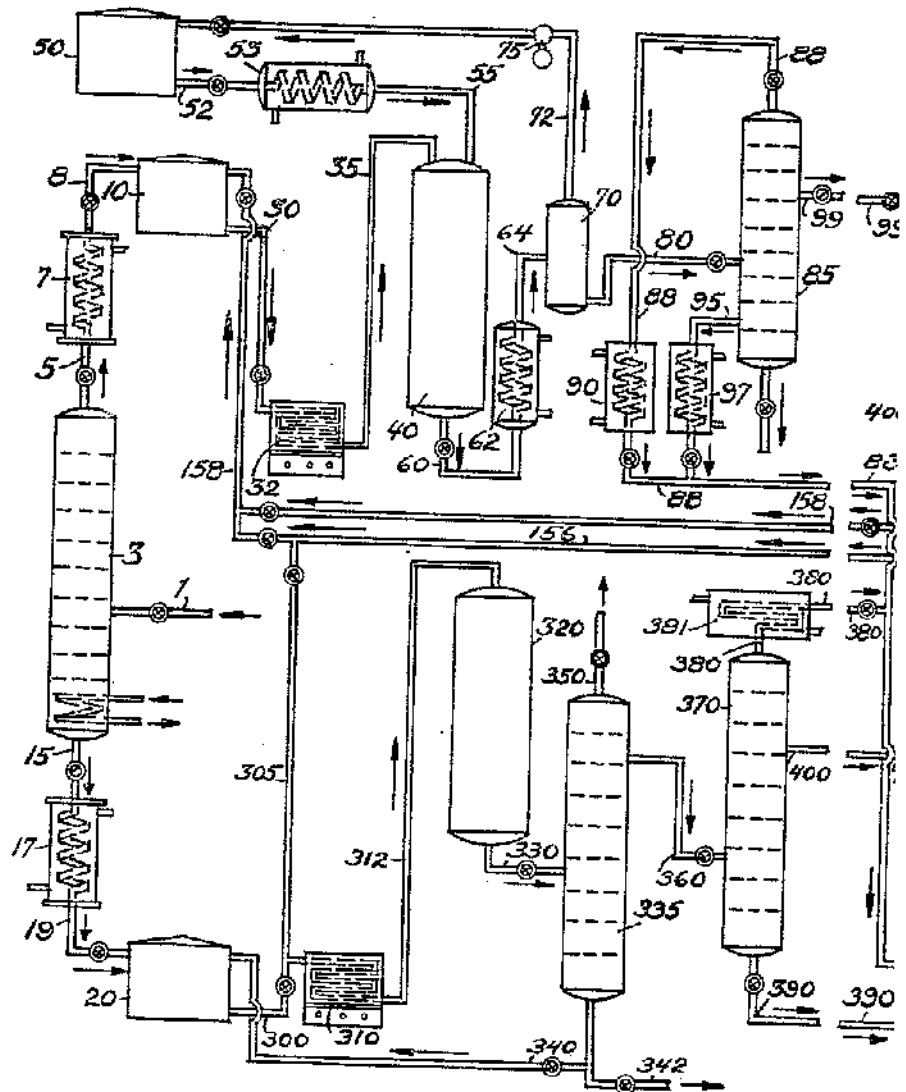


FIG.-1

F



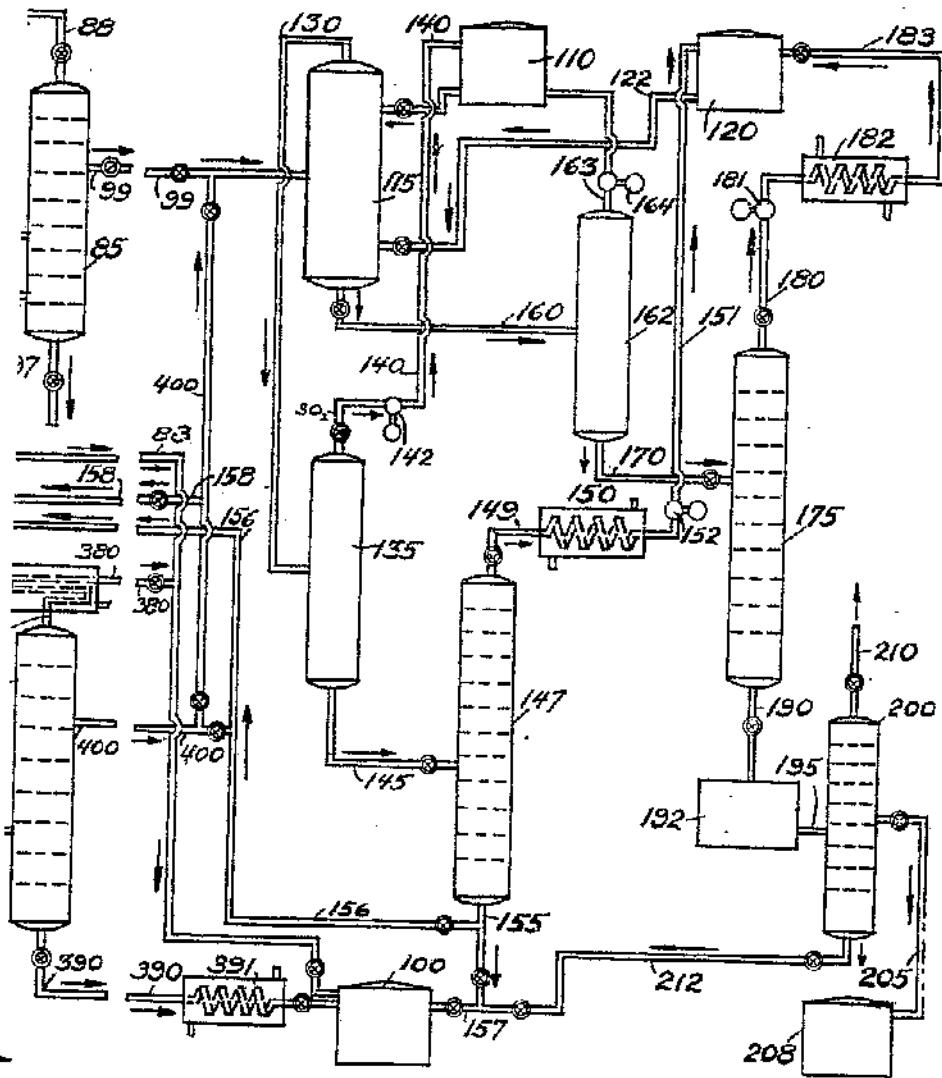


FIG.-IA