

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 959.193



Perfectionnements à la synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 2 janvier 1948, à 15^h 53^m, à Paris.

Délivré le 21 septembre 1949. — Publié le 23 mars 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 15 janvier 1947, au nom de M. Charles E. HAMMOND. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à des perfectionnements dans la fabrication des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés utilisant, comme matières premières, l'oxyde de carbone et l'hydrogène, et elle a plus particulièrement trait à un procédé consistant à retirer l'oxygène des produits oxygénés formés afin d'obtenir un rendement de produits à odeur améliorée, de bonne stabilité à l'égard de la formation de gomme à l'emmagasinage, et afin d'augmenter l'indice d'octane.

On sait que les hydrocarbures et les hydrocarbures oxygénés peuvent être formés à partir d'un gaz d'alimentation renfermant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Le procédé est catalytique et le catalyseur est habituellement un métal du Groupe VIII du Tableau Périodique, tel que le cobalt ou le fer. Récemment aux États-Unis, on a entrepris, et on réalise actuellement, des recherches considérables en vue de synthétiser les hydrocarbures et les hydrocarbures oxygénés à partir de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. On se sert dans ces recherches d'un catalyseur au fer pulvérisé et les opérations s'effectuent dans les laboratoires et dans les installations d'essai en appliquant le plus souvent la technique dite du catalyseur

fluide. La technique du catalyseur fluide se rapporte à une opération dans laquelle, par exemple, du fer pulvérisé à dimensions particulières de 0 à 100 ou 200 microns est suspendu dans les réactifs dans une zone de réaction, afin de former une masse dense, turbulente, bouillonnante de catalyseur au sein d'une matière gazeuse, en faisant monter les gaz à une faible vitesse superficielle, par exemple de 15 à 45 cm/seconde. Les opérations sont généralement effectuées à des températures de 260 à 385° C. et à des pressions de 49 kg/cm² avec un rapport H² à CO de 1 à 2 mols de H² par mol de CO, pour ne mentionner que les conditions principales du procédé. Toutefois, d'après ces opérations, et suivant la quantité de CO² dans l'alimentation vers la chambre de réaction, le produit obtenu ne consiste jamais en 100 pour cent d'hydrocarbures, mais, contient des quantités appréciables d'alcools, de cétones et d'acides possédant, par molécule, un ou plusieurs atomes de carbone. Ces hydrocarbures oxygénés, particulièrement les produits à points d'ébullition peu élevé, que l'on rencontre dans l'eau produite dans la réaction, possèdent une valeur commerciale élevée et peuvent être récupérés et être purifiés afin d'être vendus comme alcools, céto-

nes, aldéhydes, etc. Une quantité considérable, allant jusqu'à 20 pour cent de la couche d'huile, consiste en hydrocarbures oxygénés plus élevés qui se sont formés au cours du procédé, et il sera nécessaire de traiter cette couche d'huile afin d'en extraire l'oxygène et de produire des oléfines de valeur.

En général, le traitement comporte un traitement catalytique des hydrocarbures normalement liquides. Avant la présente invention, on avait soumis les hydrocarbures oxygénés à un traitement, par exemple à la bauxite, et on avait aussi séparé le produit en plusieurs fractions qui ont été soumises au traitement catalytique sous des conditions différentes. Dans le présent procédé, on sépare une fraction de cœur d'essence (C^6 à $176^\circ C.$) et on la traite, autant qu'on le sache, dans des conditions spéciales non appliquées jusqu'ici par d'autres. Par exemple, on soumet la fraction d'essence précitée (C^6 à $176^\circ C.$) à un traitement catalytique énergique tandis que la fraction du gazoil-naphté lourd (176 à $205^\circ C.$) est soumise à un traitement catalytique plus doux et les oléfines C^3 à C^6 sont polymérisées, toutes séparément, comme cela apparaîtra plus en détail ci-après.

Alors que le catalyseur utilisé dans la présente invention pour le traitement de l'essence et du gazoil peut consister en une forme pure d'alumine connue sous le nom de bauxite, on peut se servir également d'un type de catalyseur à la silice-alumine. Ce dernier peut renfermer de 10 à 25 pour cent en poids d'alumine, les pourcentages les plus élevés étant préférés. Ce catalyseur produit un degré plus élevé d'isomérisation des oléfines dans l'essence et un taux plus élevé ASTM ou d'octane pour la même perte de rendement liquide qu'avec les catalyseurs à la bauxite. D'autres catalyseurs de traitement tels que les argiles naturelles traitées à l'acide, comme le « Super Flitrol », et les catalyseurs de cracking de synthèse, tels que le catalyseur de cracking au gel de silice-magnésia, peuvent être utilisés. Comme il sera indiqué plus loin, un procédé préféré consiste à utiliser le catalyseur à la silice-alumine pour le traitement de l'essence, et la bauxite pour le traitement du gazoil. Pour le traitement des fractions synthétiques plus

légères, les fractions en C^3 , C^4 , C^5 et certaines fractions en C^6 , on se sert d'un catalyseur solide à l'acide phosphorique. Alors qu'on peut utiliser dans le procédé un système comportant un appareil de réaction à lit fixe (un appareil de réaction étant en circuit tandis que l'autre est en cours de régénération), n'importe quelle installation de traitement tel que, par exemple, le système à chambres de réaction « fluide » et de régénération peut être également utilisé et est même préféré.

Dans le dessin annexé, on a décrit schématiquement, à l'aide d'un plan de circulation, une forme de réalisation préférée de l'invention. En se reportant en détail au dessin, un gaz de synthèse, c'est-à-dire un gaz renfermant H^2 et CO , préparé suivant un procédé quelconque connu, comme par exemple, par oxydation et/ou par « reformage » de gaz naturel ou de méthane et contenant de un à deux moles de H^2 par mol de CO , (avec, peut-être, 5 à 10 volumes pour cent de CO^2 et une quantité analogue d'eau ou de vapeur), entre dans le système par la conduite 1 et passe ensuite par une chambre de réaction 2 de synthèse, laquelle, comme indiqué précédemment, peut consister en une chambre de réaction à catalyseur « fluide », du type à dépôt empêché, renfermant une masse fluidifiée, par exemple, de fer pulvérisé dans les réactifs. Des températures de 288 à $400^\circ C.$ et des pressions jusqu'à 49 kg/cm^2 sont maintenues dans la chambre de réaction. Le taux d'alimentation est de $0,625$ à $2,5 \text{ m}^3$ de gaz de synthèse par kilogramme de catalyseur, et dans les conditions ci-dessus, la conversion désirée a lieu et le produit est retiré par la conduite 4 et passe dans un système de récupération dans lequel le produit est soumis à une condensation afin de former un condensat à deux couches comprenant une couche supérieure d'hydrocarbures et une couche inférieure aqueuse. Les gaz non condensés sont habituellement recyclés par une conduite 6 à la conduite 1 suivant un procédé connu, ce courant de gaz renfermant du H^2 , CO et peut-être des hydrocarbures normalement gazeux. Une partie de ce gaz peut être rejetée par la conduite 6b. La couche aqueuse renfermant des alcools solubles dans l'eau des cétones

acides, etc., peut être retirée du système de récupération 5 par une conduite 7 et soumise à une purification suivant des procédés connus ne faisant pas partie de la présente invention. La couche d'hydrocarbures, qui est associée aux hydrocarbures oxygénés non solubles dans l'eau, est retirée du système de récupération par la conduite 8 et est soumise à une distillation fractionnée dans la tour 10 dans laquelle elle est séparée en plusieurs fractions, comme suit :

1° Une fraction d'hydrocarbures légers, renfermant principalement des hydrocarbures en C⁴ et C⁵, et une certaine quantité d'hydrocarbures en C³ à C⁶ est retirée à la partie supérieure par une conduite 11 et distribuée à un appareil de polymérisation 12 dans lequel des hydrocarbures oléfiniques sont polymérisés ou co-polymérisés pour former de l'essence ou du naphte polymère qui peut être retiré par la conduite 13. Les gaz non condensés formés par cette polymérisation sont retirés de l'appareil de polymérisation par une conduite 14. En outre de la polymérisation classique des oléfines pour donner un produit à point d'ébullition plus élevé, le traitement à l'acide phosphorique dans cette gamme d'ébullition. La polymérisation de quantités sensibles des fractions en C³ est désirable pour donner une essence d'une volatilité équilibrée, une quantité inférieure à 22 pour cent bouillant à moins de 65° C. au cours d'une distillation ASTM;

2° Une fraction de cœur d'essence est retirée, sous forme de courant latéral, de la tour 10 par la conduite 15 et est soumise à un traitement catalytique, cette fraction renfermant du C⁶ jusqu'au naphte à point d'ébullition final de 176° C. Ce traitement se fait en 16 et les conditions sont de préférence comme suit : température de 455 à 510° C.; pression de 1,4 kg/cm²; taux d'alimentation environ 1 volume d'huile (base liquide) par volume de catalyseur (par exemple, de bauxite) par heure, pendant un cycle d'une heure; et l'opération est améliorée en incorporant à l'huile de 5 à 25 pour cent de son poids en vapeur. Ce traitement catalytique est habituellement effectué, comme indiqué, pendant une période d'une heure, l'écoulement de l'huile étant alors

interrompu afin de permettre d'effectuer la régénération du catalyseur par des moyens connus. La fraction de cœur d'essence traitée catalytiquement est retirée de l'appareil de traitement 16 par la conduite 17, déboulonnée dans la tour de distillation 18, puis amenée au réservoir de stockage 20 avec l'essence polymère dans la conduite 18. La matière normalement gazeuse renfermant des oléfines est retirée par la conduite 18a et est amenée à l'appareil de polymérisation 12;

3° Le naphte lourd et le gasoil sont retirés de la tour 10 par la conduite 21 et soumis à un traitement catalytique doux dans le réchauffeur 30 comme suit :

Le traitement catalytique (par exemple à la bauxite) est effectué dans des conditions plus douces simplement pour améliorer la couleur et l'odeur du produit plutôt que pour enlever tous les produits oxygénés. La température dans l'appareil de traitement 30 est de 426 à 524° C., et est, de préférence, 482° C.; la vitesse spatiale est de 2,2 à 11 volumes d'huile par kilo de catalyseur; la pression manométrique est de 0,7 à 3,5 kg/cm²; et on peut ajouter de 0 à 10 pour cent en poids de vapeur (basé sur l'huile). La durée du traitement est plus longue que pour le traitement énergique du naphte dans l'appareil 16, cette durée étant de l'ordre de 2 à 10 heures avant qu'il soit nécessaire de remplacer une chambre de réaction par une autre (non indiquée) pour la régénération du catalyseur. Le produit est retiré du récipient de traitement 30 et séparé par distillation fractionnée dans la tour 31 pour donner de l'essence et des produits plus légers bouillant au-dessous du point initial d'ébullition de la charge, soit environ 176° C., et cette fraction est introduite par la conduite 32 dans l'appareil de fractionnement 18, et l'essence qui s'est formée dans l'appareil de traitement 30 est finalement incorporée au mélange en 20. Si on le désire, une fraction des résidus peut être prise dans la tour 31 et recyclée à l'appareil 30 par les conduites 34 et 35 pour permettre un traitement ultérieur et une réduction de la gamme d'ébullition. On peut continuer ce recyclage afin d'obtenir un rendement presque total d'essence, mais toujours sous des conditions de traitement plus

douces que celle utilisées pour le traitement du naphte léger dans l'appareil 16.

Un autre mode de réalisation du procédé comporte une opération dans laquelle la fraction légère (normalement gazeuse en 12) est traitée à l'acide phosphorique, afin de désoxygéner les hydrocarbures oxygénés, suivie d'une polymérisation des oléfines ainsi formées pour donner la volatilité désirable au mélange final dans le récipient 20. La fraction intermédiaire de cœur, qui bout dans la gamme d'environ C° jusqu'à la fraction à 176° C. (distillation donnant le point d'ébullition exact) est traitée énergiquement par un catalyseur au gel de silice-alumine (13 à 14 pour cent en poids de A.²O³, le reste SiO²) et les oléfines légères sont polymérisées en présence de l'acide phosphorique et sont ajoutées à l'essence. La fraction restante (naphte lourd et gaz) est traitée doucement à la bauxite, comme décrit précédemment, dans la chambre de réaction 30 pour donner une huile Diesel de bonne qualité ou une huile de chauffage. Toute matière formée, qui bout plus facilement que la charge dans le stade de traitement mentionné en dernier lieu, est ajouté à la fraction d'essence.

En ce qui concerne à nouveau le produit dans la conduite 21 ou celui dans la conduite 31, il peut être soumis à une simple hydrogénation (non destructive) par un procédé connu pour produire un pétrole lampant ou un combustible pour Diesel dans une installation 25 d'hydrogénation et on peut obtenir l'H² contenu dans le gaz de la conduite 6 (après l'avoir lavé pour éliminer le CO²), par la conduite 6a, ce gaz pouvant contenir jusqu'à 50 pour cent de H². Le produit hydrogéné est retiré de l'appareil d'hydrogénation 25 et envoyé au lieu de stockage (non indiqué).

Pour récapituler, la présente invention consiste à traiter la fraction de cœur de l'essence dans des conditions assez énergiques en présence d'un catalyseur solide tel que la bauxite ou un catalyseur de cracking à la silice-alumine et à traiter séparément le naphte lourd et le gazoil dans des conditions plus douces, ou à hydrogéner ces derniers. En traitant séparément les produits liquides, comme indiqué plus haut, il se forme des

quantités minimum de coke et de gaz tandis que l'essence produite est grandement améliorée au point de vue de son indice d'octane, au point qu'elle a un indice d'octane « Research » net de 87 à 95 et un indice d'octane ASTM net de 75 à 82. En ce qui concerne le naphte lourd et le gazoil retirés de la tour 10 par la conduite 21, ils sont de préférence soumis d'abord au traitement par le catalyseur solide, ce traitement pouvant être un traitement par recyclage, et ensuite soumis à une hydrogénation pour produire du pétrole lampant ou de combustible pour Diesel de bonne qualité. L'hydrogénation est effectuée à des températures de 150 à 315° C. en présence de catalyseurs d'hydrogénation connus tels que le sulfure de nickel; le sulfure de tungstène, ou un mélange des deux, sous des pressions de 24,6 à 52,7 kg/cm², le temps de contact ou de séjour de l'huile n'étant que celui nécessaire à la saturation des oléfines sans effectuer une hydrogénation destructive. De même, comme il a été indiqué précédemment, l'hydrogène non utilisé, après l'élimination du CO² dans le gaz du procédé, peut être utilisé dans cet appareil.

De nombreuses variantes de l'invention seront évidentes à ceux qui sont versés dans cette technique.

RÉSUMÉ :

A. Procédé de fabrication d'un hydrocarbure de synthèse en faisant réagir ensemble de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans des conditions de synthèse en présence d'un catalyseur, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à séparer le produit en une fraction de cœur d'essence et une fraction de naphte lourd-gazoil, à soumettre la première fraction à un traitement catalytique énergique et à soumettre séparément la fraction naphte lourd-gazoil à un traitement catalytique doux;

2° Le catalyseur utilisé pour traiter la fraction de cœur d'essence et la fraction de naphte lourd-gazoil est à la bauxite ou un gel de silice-alumine;

3° Le gazoil traité dans le deuxième stade du procédé est distillé afin de séparer les produits finals plus légers et les produits finals plus lourds sont recyclés audit stade de traitement du gazoil;

B. Procédé pour améliorer la qualité d'une huile d'hydrocarbures synthétique produite en faisant réagir ensemble de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans des conditions de synthèse d'hydrocarbures et en présence d'un catalyseur caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

4° On sépare le produit brut en fine fraction d'essence à point d'ébullition relativement bas, une fraction de cœur d'essence, et une fraction de naphte lourd-gazoil, on traite la première fraction dans des conditions telles qu'il se produit une polymérisation des hydrocarbures oléfiniques en présence d'un catalyseur solide à l'acide phosphorique, on traite la fraction de cœur d'essence dans des conditions énergiques en présence d'un cata-

lyseur au gel de silice-alumine, on traite la fraction de naphte lourd-gazoil dans des conditions douces en présence d'un catalyseur à la bauxite, on récupère les constituants d'essence des divers traitements et on combine les constituants d'essence ainsi séparés;

5° La fraction traitée de naphte lourd-gazoil, après l'élimination des constituants d'essence, est soumise à une hydrogénation;

6° La fraction de cœur d'essence comprend une fraction renfermant du C⁵ jusqu'à des constituants d'essence à point d'ébullition jusqu'à environ 176° C.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINGY, BLANDELL et PORT.

