

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 2.

N° 963.475

**Procédé de synthèse d'hydrocarbures.**

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

Demandé le 19 mars 1948, à 14<sup>h</sup> 25<sup>m</sup>, à Paris.  
Délivré le 4 janvier 1950. — Publié le 11 juillet 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 11 juin 1947, au nom de M. William G. Hockberger. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne la transformation catalytique des oxydes du carbone avec l'hydrogène en vue de la formation de produits synthétiques avantageux et, plus particulièrement un procédé permettant d'améliorer le rendement et les propriétés des hydrocarbures à points d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux de l'essence et pouvant être obtenus par la transformation catalytique de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène.

La préparation synthétique des hydrocarbures normalement liquides à partir de mélanges de gaz contenant des proportions diverses d'oxyde de carbone et d'hydrogène est déjà connue et de nombreux catalyseurs contenant généralement un métal du groupe du fer et possédant une activité spécifique au point de vue de la catalyse des réactions qu'on désire dans certaines conditions adoptées, de préférence, ont déjà été décrits. Par exemple, on se sert du cobalt déposé sur un support inerte et activé au moyen de faibles proportions de composés de thorium ou autres activateurs, sous une pression relativement basse (comprise entre la pression atmosphérique et environ 5 atmosphères) et à de faibles températures (d'environ 190 à 246° C) pour préparer des hydrocarbures sensiblement saturés fournissant des combus-

tibles pour Diesel de bonne qualité et de la paraffine solide, mais une essence à indice d'octane relativement faible. On peut préparer un produit sensiblement non saturé contenant certains éléments à chaîne ramifiée en employant des catalyseurs du type du fer à une température relativement plus élevée (environ 232 à 399° C) et sous une pression plus forte (environ 5 à 50 atmosphères et davantage). L'essence obtenue au moyen de ce dernier produit a un indice d'octane plus élevé, compris à peu près entre 60 et 75 et déterminé par le procédé du Bureau des Recherches.

Mais même l'essence préparée en présence des catalyseurs de fer ne satisfait pas aux conditions d'indice d'octane des moteurs modernes à taux de compression élevé des automobiles et des avions. Cette essence doit donc être mélangée avec des éléments à fort indice d'octane ou subir des traitements de raffinage faisant augmenter son indice d'octane au moins à 85 (bureau des recherches). La faible valeur de l'indice d'octane de l'essence résulte principalement du fait que les oléfines formées par la synthèse des hydrocarbures sont presque exclusivement des oléfines alpha, c'est-à-dire des hydrocarbures dont la liaison double se trouve à l'extrémité

d'une chaîne d'hydrocarbures relativement longue. On sait que l'indice d'octane de ces oléfines est plus faible que celui des oléfines dans lesquelles la liaison double se trouve plus

5 près du milieu de la chaîne.

Il est connu, dans la technique du raffinage des huiles de pétrole, qu'il est possible d'améliorer notablement l'indice d'octane des essences riches en oléfines alpha par un traitement de raffinage avec la bauxite dans des conditions ne provoquant pas le cracking, et il a été proposé antérieurement à l'invention d'appliquer le traitement aux essences synthétiques. Ces conditions de reforming par la bauxite sans cracking sont une température comprise entre environ 371 et 482° C, une pression comprise entre environ 1 et 10 atmosphères et un coefficient de débit horaire compris entre environ 0,5 et 2 v/v/h, ces conditions étant combinées entre elles de façon à empêcher un cracking appréciable. Quoiqu'on ait obtenu, de cette manière, des améliorations notables de l'indice d'octane, les rendements en essence à fort indice d'octane sont restés relativement faibles.

On connaît aussi, dans la technique du raffinage des huiles de pétrole ainsi que des huiles synthétiques, le procédé qui consiste à faire subir à la fraction de gas-oil, un cracking catalytique en présence de catalyseurs siliceux, tels que diverses argiles naturelles et synthétiques et des gels de silice pour améliorer le rendement global en essence par l'addition de l'essence de cracking à indice d'octane amélioré de la manière habituelle.

Quoiqu'il ait été possible de préparer ainsi de l'essence à indice d'octane satisfaisant en combinant les traitements des deux types précités, ce procédé exige une opération en deux temps, dont chacun doit être adapté à la nature différente des charges différentes à traiter.

L'invention a principalement pour objet un procédé perfectionné permettant de préparer avec de meilleurs rendements des hydrocarbures synthétiques à points d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux de l'essence, dont l'indice d'octane (bureau des recherches) est sensiblement supérieur à 80, par une opération unique.

On a constaté que ce résultat ainsi que d'autres avantages peuvent être obtenus d'une manière tout à fait générale, en traitant la totalité de l'huile comprenant l'essence et les hydrocarbures à points d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux du gas-oil, provenant de la synthèse de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène dans des conditions provoquant la formation d'hydrocarbures non saturés, avec la bauxite dans des conditions de température, de pression et de débit horaire provoquant un cracking notable des éléments du gas-oil. Ces conditions sont : température comprise entre 427 et 537° C, pression comprise entre 1 et 10 atmosphères abs. et coefficient de débit horaire compris entre 0,5 et 2 volumes de la charge liquide par volume de bauxite, conditions qui, suivant l'invention, sont combinées de façon à provoquer un notable cracking des hydrocarbures à points d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux du gas-oil. Il convient, pour améliorer l'activité du cracking de la bauxite dans les conditions indiquées ci-dessus, de la régénérer soit d'une manière continue, soit à des intervalles beaucoup plus fréquents que dans le cas du reforming ordinaire par la bauxite des hydrocarbures à points d'ébullition compris dans l'intervalle de ceux de l'essence. On peut aussi prolonger l'activité de cracking de la bauxite en ajoutant à la charge de la vapeur en quantités empêchant la formation excessive de dépôts de carbone sur la bauxite, sans réduire la durée de contact efficace au-dessous de la valeur provoquant un cracking notable. Une teneur en vapeur comprise entre environ 20 et 70 molécules pour cent convient à cet effet.

L'opération suivant l'invention peut s'effectuer dans une installation ordinaire connue dans la technique du traitement par la bauxite de l'essence naturelle ou synthétique. Un exemple type d'une installation convenant à l'application du procédé suivant l'invention est représenté sous forme schématique et simplifiée sur le dessin ci-joint auquel il y a lieu de se reporter au cours de la description détaillée de l'invention.

Suivant le dessin, la chambre 1 est une chambre de réaction ordinaire de synthèse contenant une masse catalytique 3 d'un cata-

lyseur convenant à la préparation en majeure partie d'hydrocarbures liquides non saturés à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. On peut employer, à cet effet, 5 des catalyseurs de fer, tels que des cendres de pyrite agglomérées réduites ou de l'oxyde de fer précipité réduit, activés par des activateurs ordinaires, tels que les oxydes, hydroxydes, carbonates, chlorures ou fluorures 10 de sodium ou de potassium, ou les catalyseurs de fer qui servent à préparer l'ammoniaque synthétique ou partant de l'azote et de l'hydrogène et contenant environ 1,5 % d'alumine, ou d'autres. La chambre de réaction 15 de synthèse peut fonctionner avec lit de catalyseur fixe ou mobile ou fluidifié d'une manière quelconque habituelle.

Le gaz de synthèse contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone en proportions 20 approximatives de 0,5-3:1 est introduit dans la chambre de réaction 1 par un tuyau 5. Les conditions de la réaction maintenues dans la chambre de réaction 1 sont celles qui sont connues avec les catalyseurs de fer et 25 peuvent être les suivantes : température comprise entre environ 289 et 427° C, pression comprise entre environ 5 et 50 atmosphères.

Le produit synthétique total sort de la chambre de réaction 1 par un tuyau 7 et 30 passe dans un séparateur 10, dans lequel s'effectue, par refroidissement et sédimentation, la séparation entre les liquides et les gaz et une couche d'hydrocarbures d'une part et une couche aqueuse d'autre part. Le 35 gaz sort à la partie supérieure par un tuyau 12 et peut être remis en circuit par un tuyau 14 dans le tuyau 5 du gaz de la charge de synthèse ou passer par un tuyau 16 dans une installation dans laquelle on recueille le 40 gaz. La couche aqueuse contenant les produits oxygénés solubles dans l'eau sort à la partie inférieure du séparateur 10 par un tuyau 20.

La totalité des huiles d'hydrocarbures liquides 45 sort d'une couche supérieure liquide du séparateur 10 et passe par un tuyau 22 dans une installation de filtrage 24 dans laquelle les matières solides entraînées peuvent être éliminées. L'huile filtrée peut être 50 vaporisée dans un serpentin de chauffage 26 et passer dans un tambour de détente 28, puis dans une tour de traitement par la

bauxite 30 à une température d'environ 427 à 537° C et sous une pression d'environ 1 à 10 atmosphères abs. 55

La chambre de traitement par la bauxite 30 peut contenir plusieurs couches superposées séparées de bauxite 31, à travers lesquelles les vapeurs d'huile peuvent passer de bas en haut et de haut en bas en série ou en parallèle, comme l'indique le dessin. La charge 60 des vapeurs d'hydrocarbures et la quantité de bauxite sont choisies de façon à maintenir un coefficient de débit horaire d'environ 0,5 à 5 v/v/h. La chambre de traitement par 65 la bauxite 30 comporte aussi un distributeur 32 par lequel on peut introduire de l'air pour régénérer la bauxite en brûlant les dépôts de carbone à des intervalles choisis à volonté et de préférence après avoir purgé 70 la chambre au moyen de vapeur. Le traitement de régénération peut s'effectuer à une température d'environ 482 à 760° C. Pendant le passage des hydrocarbures, la pression dans la chambre 30 est maintenue de 75 préférence à environ 0,85 à 2,10 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre.

Les vapeurs des hydrocarbures de cracking et de reforming peuvent sortir aux deux 80 extrémités de la chambre 30 par des tuyaux 34 et 35, se condenser dans un condenseur 36 et passer dans une chambre de traitement au moyen d'une base caustique 37 dans laquelle sont éliminés les éléments acides pour adoucir l'huile. Les produits traités par l'alcali caustique passent dans une tour de fractionnement 40, dont les produits lourds sortent par un tuyau 42, le gas-oil par un tuyau 44, les hydrocarbures à points d'ébullition 85 compris dans l'intervalle de ceux de l'essence par un tuyau 46 et le gaz par un 90 tuyau 48.

L'essence qui sort par le tuyau 46 est prête à être utilisée, si on le désire, après l'avoir mélangée avec d'autres combustibles 95 ou y avoir ajouté des antidétonants, tels que le plomb tétraéthyle. Les produits lourds et/ou le gas-oil, qui sortent par les tuyaux respectifs 42 et 44 peuvent être traités d'une manière quelconque habituelle, par exemple 100 par cracking thermique ou catalytique, pour en tirer de nouvelles quantités d'essence ou servir de combustibles, d'huiles Diesel, etc.

On peut faire échapper, par un tuyau 49;

le gaz sortant par le tuyau 48 ou le faire revenir par un tuyau 50 dans le tuyau à gaz 16 pour le traiter avec le gaz sortant du séparateur 12 dans l'installation 18 dans laquelle on recueille le gaz. Les hydrocarbures à C<sup>4</sup> et C<sup>5</sup>, recueillis dans l'installation 18, peuvent être introduits par un tuyau 52 dans l'essence passant dans le tuyau 55 pour s'en servir à volonté.

La vapeur nécessaire à l'épuration ou à introduire avec la charge pour diminuer la carbonisation peut être introduite dans la chambre 30 par un tuyau 57.

On conçoit que l'installation représentée sur le dessin est susceptible de subir des modifications évidentes pour les spécialistes, tout en restant conforme aux principes de l'invention. Par exemple, la chambre 30 peut être du type courant fluidifié permettant d'effectuer d'une manière continue le traitement de l'hydrocarbure et la régénération de la bauxite d'une manière connue en soi.

L'invention est facile à comprendre d'après les exemples suivants :

*Exemple 1.* — On effectue la synthèse de la totalité d'un produit d'huile liquide (essence plus gas-oil) en présence d'un catalyseur ayant la composition suivante :

Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	93,2	parties en poids.
SiO <sup>2</sup> .....	1,5	—
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	2,5	—
MnO .....	0,8	—
K <sup>2</sup> O .....	1,5	—
	99,5	—

Les conditions de la synthèse sont les suivantes : température moyenne du catalyseur 336° C, pression de synthèse 16,8 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre, proportion de H<sup>2</sup> : CO dans la charge de 2,14 et taux de remise en circuit de 1,9 partie de gaz sortant du séparateur 12 par partie du gaz de la charge. La chambre de synthèse est une chambre à catalyseur fluidifié fonctionnant avec un débit total de gaz de 311 m<sup>3</sup> par heure de H<sup>2</sup>CO de la charge par kilogramme de catalyseur exempt de carbone et d'oxygène.

On fractionne un échantillon du produit total d'huile liquide qui contient une fraction d'essence à point d'ébullition de C<sup>4</sup> de 211° C, en quantité égale à 70,3 % en volume du produit liquide, une fraction de gas-

oil dont le point d'ébullition de 90 % est d'environ 271° C et en quantité égale à 29,2 % en volume de la totalité de l'huile et une fraction de gaz de 0,5 % en poids. La fraction d'essence contient 15,0 % en volume d'hydrocarbures à point d'ébullition maximum de 70° C, à une tension de vapeur Read de 0,38 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre et un indice d'octane de 65,0 déterminé par le procédé du bureau des recherches.

Un autre échantillon du produit liquide total a été préchauffé et vaporisé avec 20 % en poids d'eau dans un serpentin de chauffage maintenu à une température de 455° C et on a fait passer les vapeurs de bas en haut à travers une couche de bauxite de catalyse maintenue à une température moyenne de 455° C par des dispositifs de chauffage électrique extérieurs. La bauxite a été activée par déshydratation à une température d'environ 537 à 649° C. Les bauxites ainsi déshydratées jusqu'à une teneur en eau inférieure à 10 % et de préférence inférieure à 3 % sont particulièrement avantageuses dans les applications suivant l'invention. On fait passer les produits de la réaction dans un condenseur et dans un séparateur, d'où on fait sortir séparément les produits liquides et gazeux. Le rapport entre la charge d'huile et la bauxite est maintenu à une valeur de 1,0 volume de liquide par volume de bauxite et par heure. La pression dans la zone de réaction est sensiblement égale à la pression atmosphérique. La bauxite est restée en usage pendant 8 heures.

On a obtenu, à la suite du traitement précité, un rendement en essence de 70,2 % en volume et en gas-oil de 25,2 %, le complément d'environ 2,7 % en poids consistant en gaz et coke. L'essence contenait 4,5 % en volume d'éléments à point d'ébullition maximum de 70° C, avait une tension de vapeur Read de 0,45 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre et un indice d'octane de 78,3 (bureau des recherches).

*Exemple 2.* — Un troisième échantillon du même produit total d'huile liquide a été traité par la bauxite par le même procédé que dans l'exemple 1, mais dans des conditions de traitement plus rigoureuses. La température a été maintenue à 455° C et le coefficient de débit horaire de la charge à 1,0 vo-

lume par volume et par heure, mais la vapeur de dilution a été supprimée et la pression a été augmentée à 0,7 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre, de façon à augmenter la durée de contact. Les périodes de traitement ont été

5 abrégées à une heure de façon à maintenir l'activité du catalyseur à une valeur élevée. On a obtenu, à la suite de ce traitement, un rendement en volume de 77,0 % en essence et de 15,0 % en gas-oil, le complément se montant à environ 7,1 % en poids se composant de gaz sec et de coke. L'essence contenait 15,5 % en volume d'éléments à points d'ébullition maximum de 70° C, avait

10 une tension de vapeur Read de 0,54 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre et un indice d'octane de 88,8 déterminé par le procédé du bureau des recherches. Il ressort nettement des résultats de cet exemple que le rendement et l'indice d'octane de l'essence de synthèse sont beaucoup plus améliorés lorsqu'on effectue le traitement par la bauxite du produit total de l'huile liquide dans des conditions plus rigoureuses provoquant un cracking notable, que lorsque le traitement s'effectue dans des conditions dans lesquelles le gas-oil ne subit pas de changement sensible. Le fait que ce résultat est dû à une transformation catalytique au lieu d'une transformation thermique a été confirmé par des essais à blanc effectués avec une charge du même type dans une chambre de réaction remplie de fragments de quartz inerte dans les mêmes conditions de la réaction et au cours desquels la charge n'a subi que des changements insignifiants.

20 *Exemple 3.* — On traite séparément la fraction d'essence et la fraction de gas-oil obtenues par fractionnement de la totalité de l'huile synthétique suivant l'exemple 1 avec la bauxite dans les conditions de l'exemple 2. Le rendement du traitement de la fraction d'essence, basé sur la charge d'essence, a été de 90,2 % en volume d'essence et de 3,8 % en volume de gas-oil formé par polymérisation, le complément se montant à environ 4,3 % en poids consistant en gaz et en coke. L'essence contenait 8,0 % en volume d'éléments à points d'ébullition maximum de 70° C, avait une tension de vapeur Read de 0,41 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre et un

indice d'octane de 86,8 (bureau des recherches).

Le rendement du traitement de la fraction 55 de gas-oil, basé sur la charge de gas-oil, a été de 32,6 % en volume d'essence et de 63,9 % en volume de gas-oil, le complément se montant à 5,9 % en poids consistant en gaz et en coke. L'essence contenait 7,5 % d'éléments à points d'ébullition maximum de 70° C, avait une tension de vapeur Read de 0,44 kg/cm<sup>2</sup> et un indice d'octane de 84,9 (bureau des recherches).

Si on compare les résultats obtenus à la 65 suite des traitements séparés de la fraction d'essence et de la fraction de gas-oil, on voit que le rendement total est de 73,8 % en volume en essence et de 20,9 % en volume en gas-oil et que l'indice d'octane de mélange 70 de la totalité de l'essence est de 86,0, déterminé par le procédé du bureau des recherches. Ces rendements et indices d'octane sont notablement inférieurs aux valeurs correspondantes obtenues dans l'exemple 2, ce qui 75 démontre que le traitement par la bauxite de la totalité du produit d'huile synthétique liquide contenant l'essence et le gas-oil dans des conditions provoquant un notable cracking des éléments du gas-oil est très supérieur au traitement séparé par la bauxite des fractions d'essence synthétique et des fractions de gas-oil dans les mêmes conditions.

L'invention ne doit pas être considérée 85 comme limitée aux formes de réalisation présentées et décrites, qui n'ont été choisies qu'à titre d'exemple.

#### RÉSUMÉ.

Procédé de synthèse de l'essence à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène permettant d'obtenir un rendement élevé en essence et caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° On amène l'oxyde de carbone et l'hydrogène dans des conditions et en proportions convenant à la synthèse en contact dans une zone de synthèse avec un catalyseur provoquant la formation d'hydrocarbures non saturés normalement liquides, on recueille une huile synthétique contenant les 95 éléments de l'essence et du gas-oil dans cette zone de synthèse, on amène un mélange de ces éléments de l'essence et du gas-oil en con-

- taet avec de la bauxite dans une zone de traitement dans des conditions de traitement de température, de pression et de durée de contact provoquant un notable cracking des éléments du gas-oil de façon à obtenir un produit se-composant d'hydrocarbures de cracking et on recueille la fraction d'essence dans ce produit;
- 2° Le catalyseur est un catalyseur de fer;
- 10 3° La température de traitement est d'environ 427 à 537° C, la pression est comprise entre 0,35 et 2,10 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre environ et la durée de contact correspond à un coefficient de débit horaire d'environ 0,5 à
- 15 5 v/v/h;
- 4° La température du traitement est d'environ 455° C, la pression d'environ 0,70 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre et le débit d'environ 1 v/v/h;
- 20 5° On traite la bauxite par un gaz entretenant la combustion au moins à des inter-

valles fréquents alternant avec ses périodes de contact avec les hydrocarbures de façon à brûler les dépôts de carbone et à entretenir l'activité de la bauxite;

6° On introduit de la vapeur dans la zone de traitement;

7° Le mélange d'essence et de gas-oil contient des oléfines alpha;

8° On active la bauxite en la déshydratant à une température d'environ 537 à 649° C jusqu'à une teneur en eau inférieure à 10 %;

9° Les conditions du traitement ne sont pas de nature à provoquer le cracking des éléments de l'essence.

Société dite :  
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :  
SIMONNOT, RIZZY, BLANDELL et POET.

