

Procédé pour la préparation d'éthylène et d'éthane à côté d'hydrocarbures aromatiques à partir d'hydrocarbures aliphatiques.

Société dite : CENTRE D'ÉTUDES ET DE RECHERCHES TECHNIQUES DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET DES LUBRIFIANTS et Société dite : BADISCHE ANILIN & SODA FABRIK résidant : la 1<sup>re</sup> en France (Seine) ; la 2<sup>e</sup> en Allemagne.

Demandé le 30 septembre 1948, à 13<sup>h</sup> 55<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 25 octobre 1950. — Publié le 14 mars 1951.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

On a déjà proposé de transformer des hydrocarbures aliphatiques et naphthéniques en hydrocarbures aromatiques, par chauffage à des températures supérieures à 400° C. Comme catalyseur on a utilisé dans ce procédé des combinaisons de métaux lourds déposées sur l'alumine comme support.

La présente invention — qui est due principalement aux travaux de M. Alain Guillemain et du D<sup>r</sup> Gerhart Free — permet, par la transformation d'hydrocarbures aliphatiques contenant plus de cinq atomes de carbone, d'obtenir en même temps que des hydrocarbures aromatiques, des hydrocarbures gazeux intéressants, en particulier l'éthylène et l'éthane.

Le procédé caractéristique de l'invention consiste à traiter la matière de départ à une température supérieure à 450° C. environ, en utilisant, comme catalyseur, une alumine active qui a été préparée à partir d'une solution de sel d'aluminium par précipitation à des températures supérieures à environ 80° C. et avec une valeur de pH supérieure à 7 environ, ou à partir d'une solution d'aluminate par précipitation avec un acide et peptisation par l'acide nitrique.

Comme matières de départ, on considère les hydrocarbures aliphatiques bouillant au-dessous de 325° C., utilement dans le domaine d'ébullition de l'essence, produits que l'on peut obtenir à partir des pétroles bruts paraffiniques, des produits de l'hydrogénation sous pression ou du cracking des huiles minérales, des goudrons ou de la houille, ou, particulièrement, par combinaison de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène.

Pratiquement, l'alumine utilisée comme catalyseur, conformément à l'invention, est préparée

par précipitation d'un hydrate d'alumine à partir d'une solution de sel d'aluminium, à des températures supérieures à 80° C. et à une valeur de pH comprise entre 7 et 10 environ; cet hydrate est lavé complètement, séché, puis calciné à des températures supérieures à 300° C., avantageusement entre 350° C. et 600° C.

On peut également, pour la préparation de l'alumine servant comme catalyseur, partir d'une solution d'aluminate et en précipiter l'hydroxyde à l'aide d'un acide, en particulier l'acide nitrique, à une valeur de pH de 3 à 7 environ, en particulier 5,5 à 6,5 et à température relativement élevée, par exemple 35° C. à 60° C., en particulier 45° C. à 55° C. Cet hydroxyde est privé de sels alcalins par lavage, séché, moulu, peptisé à l'aide d'acide nitrique et calciné à des températures de 400° C. à 500° C. Il est avantageux de traiter encore la masse avec une solution aqueuse d'ammoniac et de calciner.

Pour le traitement, l'alumine ainsi préparée — à laquelle on peut ajouter encore des combinaisons alcalines, des silicates, par exemple le silicate d'aluminium, ou du gel de silice — est disposée sous forme de morceaux ou après moulage, de façon fixe dans la chambre de réaction, ou déplacée lentement à travers cette chambre. De temps en temps, ce catalyseur est régénéré par tout procédé convenable.

On peut également faire passer le catalyseur sous forme de poudre en même temps que le produit de départ à travers la chambre de réaction. Il reste ainsi pendant un temps plus long à l'état de suspension, est ensuite entraîné avec les produits vaporisés de la réaction, séparé dans un récipient disposé par derrière et régénéré par calcination. On choisit la vitesse de passage

de manière à ne laisser déposer qu'une faible quantité de coke sur le catalyseur; la régénération se produit ainsi rapidement et sans altération du catalyseur.

La transformation des hydrocarbures aliphatiques, qui s'effectue en principe entre 400° C. et 700° C., sera utilement pratiquée entre 500° C. et 600° C., avec un taux de passage de 0,1 à 2 litres, avantageusement de 0,3 à 1,3 litre, de produit liquide par litre de catalyseur et par heure. On peut travailler en présence de petites quantités de gaz, par exemple d'hydrogène provenant de la réaction; ou de vapeur d'eau, de gaz carbonique ou d'hydrocarbures gazeux, comme l'éthane, le propane ou le butane, ou des oléfines.

La séparation des produits de réaction en hydrocarbures aromatiques et en hydrocarbures aliphatiques non transformés s'effectue par toute méthode appropriée, par exemple à l'aide d'un solvant sélectif, tel que l'anhydride sulfureux liquide, avantageusement en même temps qu'un hydrocarbure liquéfié, tel que le propane ou à l'aide du phénol, des acides cétoniques ou du furfurool.

À côté des hydrocarbures aromatiques, on obtient des quantités importantes de gaz qui contiennent 50 % ou plus, d'éthylène et d'éthane.

Les hydrocarbures non transformés sont conduits de nouveau sur le catalyseur, le cas échéant avec de la matière de départ fraîche.

*Exemple 1.* — A partir d'une solution d'alumine commerciale dans la lessive de soude, on précipite l'hydroxyde à l'aide d'acide nitrique à une valeur de pH de 5,5 à 6,5 et à une température allant jusqu'à 50° C. Cet hydroxyde est privé de sel alcalin par filtrations et lavages à l'eau répétés, séché à 200° C., moulu, puis peptisé à l'aide de 2 % d'acide nitrique concentré. La masse, partiellement séchée, est coupée sur des tôles, en morceaux de 1 à 2 cm. de longueur d'arête; on poursuit lentement le séchage et on calcine enfin de 400° à 500° C. Après traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac à 5 %, les morceaux sont de nouveau calcinés.

Sur le catalyseur disposé de manière fixe dans la chambre de réaction, on fait passer à 590° C. et à l'état de vapeurs, dans un rapport de 0,5 par litre de catalyseur, et par heure, la fraction bouillant de 91° à 127° C. d'une essence préparée par combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et hydrogénation ultérieure.

Au bout de cinq heures, l'opération est interrompue et l'alumine est régénérée par combustion du coke formé, la température ne devant pas monter au-dessus de 650° C. au cours de cette opération.

On obtient en un seul passage sur le catalyseur, par rapport au produit de départ, 65 % en poids de produit liquide — dont 16 % d'hydrocarbures aromatiques, 23 % de gaz — dont 9 % d'éthylène, 12 % d'éthane et 2 % d'hydrogène plus méthane —, et 12 % de coke.

On sépare du produit liquide de réaction les hydrocarbures aromatiques à l'aide d'anhydride sulfureux et de propane à -20° C. Les hydrocarbures restants sont de nouveau conduits sur le catalyseur, dans les mêmes conditions.

On obtient au total, par rapport au produit de départ : 23 % d'hydrocarbures aromatiques, 50,5 % d'hydrocarbures gazeux — dont 20 % d'éthylène et 26 % d'éthane — et 26,5 % de coke.

*Exemple 2.* — A partir d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium, on précipite l'hydroxyde d'aluminium, après chauffage à 90° C. et addition d'une quantité d'ammoniac telle qu'il s'établisse une valeur de pH comprise entre 7,5 et 8. Le précipité est filtré, lavé avec de l'eau faiblement ammoniacale et séché à 110° C. A partir de cette masse, on forme des pastilles qui sont calcinées à 600° C.

Sur ces catalyseurs, on conduit à 550° C. une fraction, bouillant entre 113° et 165° C., d'une essence obtenue par combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et hydrogénation ultérieure. Les autres conditions de travail sont celles décrites dans l'exemple 1.

Par simple passage, on obtient 77 % de produit liquide dont 15 % d'hydrocarbures aromatiques; à côté de 10,4 % de coke, 4,4 % d'éthylène, 5 % d'éthane et 3,2 % de méthane et hydrogène.

Par aromatisation complète et recyclage des hydrocarbures aliphatiques non transformés, on obtient : 33 % d'hydrocarbures aromatiques, 36,5 % d'hydrocarbures gazeux — dont 12,8 % d'éthylène et 14,5 % d'éthane — et 30,5 % de coke.

Par déshydrogénation, on obtient à partir de 14,5 % d'éthane, avec un rendement de 80 %, 11,5 % d'éthylène, de sorte que le rendement total en éthylène atteint 24,3 % du produit de départ.

#### RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

Un procédé pour la préparation d'éthylène et d'éthane, à côté d'hydrocarbures aromatiques, à partir d'hydrocarbures aliphatiques à plus de 5 atomes de carbone dans la molécule, ce procédé étant caractérisé par le fait que l'on traite le produit de départ à une température supérieure à 450° C. environ, avec une alumine activée qui

a été préparée à partir d'une solution de sel d'aluminium par précipitation à des températures supérieures à environ 80° C. et à une valeur de pH supérieure à 7 environ, ou à partir d'une solution d'aluminate par précipitation avec un acide et peptisation avec l'acide nitrique.

Société dite : CENTRE D'ÉTUDES ET DE RECHERCHES TECHNIQUES DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET DES LUBRIFIANTS et Société dite : BADISCHE ANILIN & SODA FABRIK.

Par procuration :

P. Baor.