

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION. 2849

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 800.735

## Procédé d'obtention de combustibles anti-détonants pour moteurs.

Société dite : RÜHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 15 janvier 1936, à 14<sup>h</sup> 52<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 11 mai 1936. — Publié le 17 juillet 1936.

(3 demandes de brevets déposées en Allemagne les 28 janvier, 7 et 25 mars 1935. —  
Déclaration du déposant.)

Il est connu, pour obtenir des combustibles pour moteurs, de soumettre en commun des mélanges d'hydrocarbures pauvres en hydrogène et riches en hydrogène, à un traitement thermique, ce qui donne des hydrocarbures à point d'ébullition bas.

On sait, en outre, qu'en traitant de l'oxyde de carbone par de l'hydrogène, on obtient des mélanges d'hydrocarbures riches en hydrogène, qui, du fait qu'ils détonent facilement, ne conviennent pas particulièrement pour servir comme combustibles pour moteurs sans un traitement chimique ultérieur. Par suite, on a essayé de soumettre ces produits riches en hydrogène, ou des fractions de ceux-ci, à un traitement thermique. On obtient alors un combustible ayant un indice d'octane de 68 au plus, qui, au point de vue anti-détonant, ne peut encore, en aucune façon, donner satisfaction. D'autre part, au cours de ce traitement thermique, il se sépare des quantités importantes d'hydrogène, aussi bien à l'état libre qu'à l'état combiné, et cela à l'état d'hydrocarbures gazeux tels que le méthane, l'éthane, l'éthylène, etc... qui sont perdues pour le but particulier de l'obtention de combustibles liquides pour moteurs.

On a constaté, conformément à la présente invention, que l'on obtient des com-

bustibles liquides pour moteurs ayant un indice d'octane satisfaisant, lorsqu'on soumet à un traitement thermique les mélanges d'hydrocarbures, obtenus en décomposant des oxydes de carbone par de l'hydrogène, ou des fractions de ceux-ci, particulièrement riches en hydrogène, avec des mélanges d'hydrocarbures pauvres en hydrogène d'une autre origine. On a constaté que l'on réduit à une faible valeur les pertes élevées en hydrogène et en hydrocarbures gazeux qui se produisent, lorsque l'on traite uniquement les produits riches en hydrogène de la transformation de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, de sorte que, en égard à la totalité des mélanges d'hydrocarbures traités, on obtient un rendement sensiblement plus élevé en combustibles liquides pour moteurs, lesquels sont en outre fortement anti-détonants.

Comme mélanges d'hydrocarbures pauvres en hydrogène, on peut utiliser, conformément à la présente invention, des matières bitumineuses telles que des goudrons, des huiles minérales pauvres en hydrogène, des émulsions de houilles ou de lignites, du brai brillant, etc... On a constaté que des températures de décomposition supérieures à 300°, en particulier de 400 à 650°, en utilisant en même temps la pression, conve-

naient bien.

On a en outre constaté que l'on pouvait traiter, de même, de façon particulièrement avantageuse, les produits riches en hydrogène par des constituants bitumineux, séparés totalement ou partiellement des cendres de houilles ou de lignites qui sont très pauvres en hydrogène. On peut séparer le charbon des cendres, par exemple de façon connue, par extraction des substances bitumineuses ou encore par une légère hydrogénation, les matières bitumineuses se liquéfiant aux températures en question et étant alors séparées des constituants formant les cendres. Également en ce cas, on a constaté qu'il était avantageux d'opérer sous pression. Grâce à la présente invention, on réussit, de façon particulièrement simple, à transformer les constituants essentiels du charbon en un combustible pour moteurs utilisable.

Lors de l'hydrogénation de substances contenant du charbon, pauvres en hydrogène, telles que les lignites, la houille, les goudrons, etc., par de l'hydrogène gazeux, l'hydrogénation s'effectue de préférence en deux étapes, dans la première étape les produits de départ pâteux ou liquides étant traités à des températures de 400° et plus, par de l'hydrogène sous pression élevée, de préférence avec addition de catalyseurs insensibles au soufre, tels que des composés du molybdène ou du tungstène. Il se forme des huiles contenant de l'hydrogène, mais pas encore hydrogénées de façon définitive et à point d'ébullition relativement élevé, que l'on distille alors dans la deuxième étape du procédé, dans un courant d'hydrogène, également sous pression, sur des catalyseurs appropriés et qui donnent finalement les produits désirés, après séparation et fixation de l'hydrogène.

On a constaté, conformément à la présente invention, que l'on pouvait transformer en combustibles de valeur anti-détonants, pour moteurs, les produits obtenus dans la première étape à l'aide des hydrocarbures obtenus par transformation de l'oxyde de carbone par l'hydrogène. En pratique, on met en œuvre le procédé en distillant, sur des catalyseurs appropriés, avec ou sans pression, les huiles lourdes obtenues

par hydrogénation dans la première étape avec les produits de transformation par l'hydrogène de l'oxyde de carbone.

Comme mélanges d'hydrocarbures pauvres en hydrogène, on peut également utiliser des mélanges des matières citées ci-dessus.

Les réactions conformes à l'invention se font, de préférence, en présence de catalyseurs connus, résistant au soufre, tels que le sulfure de molybdène ou de tungstène ou autres catalyseurs d'hydrogénation insensibles au soufre.

Il est encore possible, en réglant le mélange de la réaction à une teneur déterminée en hydrogène, de régler les propriétés des combustibles pour moteurs obtenus et ainsi d'agir, par exemple, sur leurs qualités anti-détonantes et sur leurs points d'ébullition.

Eventuellement, on peut ajouter aux mélanges de la réaction, en faibles quantités, de l'hydrogène, des gaz contenant de l'hydrogène ou d'autres gaz qui en portent.

Les exemples suivants expliqueront davantage la présente invention :

*Exemple 1.* — Dans une installation de fractionnement, on fractionne, de façon continue, les mélanges d'hydrocarbures obtenus par hydrogénation d'oxydes au carbone, les parties s'échappant jusqu'à 110° étant recueillies dans un condenseur. La partie des hydrocarbures ayant le point d'ébullition le plus élevé est transférée dans un récipient dans lequel on peut faire agir la pression et, après addition de goudron en quantité égale à 1/5<sup>e</sup> du poids de la matière, celle-ci est maintenue à une température de 430 à 450°, sous une pression de 60 atm. Une fois la réaction terminée, le mélange de la réaction est soumis à une distillation fractionnée. Le résidu de la distillation, qui consiste en huiles à point d'ébullition élevé, peut être soumis à nouveau à un traitement analogue par des produits, riches en hydrogène, de l'hydrogénation du CO, ou être renvoyé dans le récipient à pression.

*Exemple 2.* — On refoule dans un récipient, sous pression élevée, avec addition de 5 % d'acide molybdénique de contact, un mélange de 10 parties d'extrait de charbon

finement pulvérisé et de 90 parties d'une essence à point d'ébullition supérieur à 200°, ayant une densité de 0,760, obtenue par hydrogénation catalytique d'oxyde de carbone par l'hydrogène. La température de la réaction est maintenue à 480 à 500° et la pression est réglée à 80 atm. Après détente et enlèvement du gaz formé et dissous dans l'huile, on distille le mélange huileux produit, qui a une fluorescence verte. L'essence sortant à moins de 200° a un indice d'octane de 70, tandis que l'essence obtenue, sans addition d'extrait à partir des hydrocarbures riches en hydrogène provenant de l'hydrogénation d'oxyde de carbone, a un indice d'octane de seulement 63. Les parties bouillant à plus de 200° sont ramenées de nouveau en circuit dans les autoclaves, après addition de matières fraîches. Après épuisement, la matière de contact usagée est séparée de l'huile, avec les parties non transformées de l'extrait de charbon, par filtration, et la matière de contact est régénérée.

25 **RÉSUMÉ.**

Procédé d'obtention de combustibles anti-détonants pour moteurs, par transformation d'hydrocarbures riches en hydrogène à l'aide de mélanges d'hydrocarbures pauvres en hydrogène, procédé caractérisé par le fait que les hydrocarbures riches en hydrogène, résultant de l'hydrogénation d'oxyde

de carbone, sont soumis, avec des produits bitumineux plus pauvres en hydrogène, à une transformation par traitement thermique.

Ce procédé peut encore être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° On utilise, comme produits bitumineux pauvres en hydrogène, des goudrons, des huiles minérales pauvres en hydrogène, des charbons, des émulsions de houilles ou de lignites, du brai brillant et produits analogues, ou encore des matières bitumineuses, exemptes de cendres, ou bien encore les huiles à point d'ébullition élevé, obtenus dans la première étape de l'hydrogénation du charbon.

2° On peut agir sur les propriétés des produits obtenus, au moyen de la teneur en hydrogène du mélange mis en réaction.

3° Le traitement thermique se fait sous pression.

4° La décomposition des constituants de la réaction se fait en présence de catalyseurs insensibles au soufre, connus en eux-mêmes.

5° On ajoute de petites quantités d'hydrogène.

Société dite :  
**RUHRGIEßMIE AKTIENGESELLSCHAFT.**  
 Par procuration :  
 Société BRANDON, SMOXNOR et RINUR.