

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 855.049

421

Carburant indétonant.

COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES ET ÉLECTROMÉTALLURGIQUES ALAIS, FROGES ET CAMARGUE résidant en France (Seine).

Demandé le 28 novembre 1933, à 13^h 28^m, à Paris.

Délivré le 5 février 1940. — Publié le 30 avril 1940.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11 § 7 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

La présente invention est relative à un procédé de préparation de carburants très indétonants à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Le procédé consiste à faire passer sous pression le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur un catalyseur, de façon à obtenir des produits liquides renfermant principalement des hydrocarbures et des alcools ramifiés accompagnés d'autres composés oxygénés. Les produits liquides obtenus, qui se séparent en deux couches, sont décantés. De la phase aqueuse, on retire éventuellement la petite quantité de produits organiques solubles. Quant à la phase légère, elle est soumise à un fractionnement pour séparer les produits bouillant au-dessous de 110-115° C. de ceux passant au-dessus de ces températures. Les deux fractions de la phase légère ainsi obtenues sont soumises chacune à un traitement différent. La fraction distillant au-dessous de 110-115° C. est déshydratée, les oléfines obtenues sont polymérisées et les polymères sont hydrogénés. La fraction distillant au-dessus de 110-115° C. est directement hydrogénée, ce qui transforme, par une voie nouvelle, les corps oxygénés en hydrocarbures à même nombre

d'atomes de carbone, sans leur faire perdre leur caractère de composés à chaînes ramifiées. Les produits résultant des deux traitements peuvent être mélangés et constituent un carburant de très grande valeur.

Ce fractionnement en deux parties de la phase légère obtenue, suivi d'un traitement différent de chacune de ces parties, est une des caractéristiques principales de l'invention. En effet, le mélange liquide, obtenu par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, renferme toujours, en dehors des hydrocarbures et des alcools, une certaine proportion d'autres composés oxygénés, tels que des aldéhydes, des cétones, des acides, ainsi que d'autres produits résultant de la réaction de ces composés les uns sur les autres. Ces différents composés oxygénés empêchent l'utilisation directe du mélange comme carburant, et si l'on traite l'ensemble de tous les corps obtenus par un déshydratant afin de les transformer en hydrocarbures, les produits oxygénés autres que les alcools seraient en grande partie craqués, d'où une perte notable de rendement en produits intéressants et l'obtention de produits à chaînes moins ramifiées. De plus, les alcools renfermant plus de 5

Prix du fascicule : 10 francs.

mes de carbone se prêtent mal à la déshydratation; celle-ci s'accompagne souvent, dans ce cas, d'isomérisation et de rupture de chaînes latérales, entraînant une diminution de l'indice d'octane du carburant final. En outre, la polymérisation des oléfines obtenues conduirait à des hydrocarbures à point d'ébullition trop élevé. D'autre part, si l'on hydrogène directement tous les produits obtenus, les termes inférieurs conduisent à des produits trop volatils ou même gazeux, difficilement utilisables. Le mode de traitement nouveau du procédé décrit ci-dessus permet, au contraire, d'obtenir avec de très bons rendements un mélange d'hydrocarbures passant à la distillation dans les limites requises, très stable et très indétonant, parce que constitué en majeure partie par des iso-paraffines.

Dans la synthèse des mélanges d'alcools et d'hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, on peut employer tous les catalyseurs déjà connus et utilisés dans la préparation des alcools supérieurs. Toutefois, la demanderesse a trouvé que, pour avoir des composés à chaîne très ramifiée, il était préférable d'utiliser des catalyseurs dont les oxydes sont irréductibles ou donnent seulement des sous-oxydes dans les conditions opératoires. En outre, pour augmenter l'activité de ces catalyseurs et diminuer leur vieillissement, elle a reconnu qu'il fallait associer plusieurs oxydes dont le métal appartient à un ou plusieurs des groupes 2, 3, 5, 6 et 7 de la classification périodique des éléments. De plus, le catalyseur doit renfermer encore, au moins, un élément du premier groupe. Ces catalyseurs peuvent naturellement être déposés sur des supports appropriés.

Avec ces catalyseurs, et, à condition d'opérer avec des vitesses de passage convenables, 1 à 30 m³ par heure et par litre de catalyseur, sous des pressions pouvant varier de 10 à 500 atmosphères et à des températures comprises entre 200 et 600° C., on obtient des mélanges d'alcools et d'hydrocarbures ramifiés accompagnés d'une proportion relativement faible de composés oxygénés, et sans formation importante d'alcool méthylique. La demanderesse a reconnu, en outre, que pour cette

synthèse, il existait, en fonction de la pression utilisée, une température critique au-dessus de laquelle les produits condensés se séparaient en deux couches, et que l'on avait intérêt à opérer à une température légèrement supérieure à cette température critique. Cette température peut être rapidement déterminée dans chaque cas à l'aide de quelques essais préliminaires. La composition du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène peut varier dans d'assez larges limites, le rapport $\frac{CO}{H_2}$ pouvant varier de $\frac{2}{1}$ à $\frac{1}{4}$. Les produits obtenus formés de deux couches sont décantés.

La couche inférieure aqueuse, qui retient la majeure partie de l'alcool méthylique, toujours d'ailleurs en très petites proportions, renferme également les termes inférieurs des corps à fonction aldéhyde, cétone, acide ou analogues, ainsi qu'une petite fraction des alcools propylique et isobutylique formés, la majeure partie de ces derniers restant dans la couche légère supérieure. Tous ces corps, dont le pourcentage est d'ailleurs très faible par rapport à celui des corps existants dans la couche supérieure, peuvent être recueillis par distillation et utilisés dans d'autres fabrications. Toutefois, il y a intérêt à mettre à part l'alcool isobutylique retiré de cette couche aqueuse et de l'ajouter à la première fraction provenant, comme il est dit ci-dessous, de la distillation de la couche légère.

La couche légère renferme tous les hydrocarbures liquides formés par synthèse, la majeure partie des alcools ramifiés et les termes supérieurs des autres composés oxygénés. Cette couche est séparée par distillation en deux fractions, l'une distillant au-dessous de 110-115° C. et l'autre au-dessus.

La fraction distillant au-dessous de 110-115° C. est soumise à une déshydratation; les isolélines et oléfines (ces dernières obtenues en faible proportion) sont polymérisées; ensuite une hydrogénation transforme les polymères en hydrocarbures saturés. Cette polymérisation est naturellement contrôlée de façon à n'obtenir que les polymères passant dans les limites de tempéra-

ture désirées, soit généralement au-dessous de 220°.

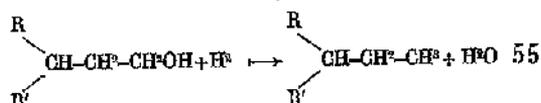
Ces traitements, déjà connus en eux-mêmes, peuvent être conduits de diverses manières.

On peut, par exemple, effectuer simultanément la déshydratation et la polymérisation par passage sur des catalyseurs à base d'acides phosphoriques déposés sur un support, à des températures supérieures à 150° et sous pression, ou au contraire séparer ces deux opérations. Dans ce dernier cas, la fraction passant au-dessous de 115° C. est d'abord déshydratée vers 400° C. sur un catalyseur, tel que l'alumine; les isooléfines et les oléfines résultantes sont dimérisées. Cette dimérisation s'effectue par les procédés connus : acide phosphorique en phase gazeuse ou acide sulfurique froid ou chaud en phase liquide. Les oléfines, constituées surtout par du propylène, d'ailleurs en faible proportion, peuvent être traitées à leur tour sous des conditions opératoires différentes et transformées en carburants également indétonants. On peut également utiliser le propylène à la fabrication d'oxyde d'isopropyle dont les propriétés indétonantes sont bien connues. Quelle que soit la variante utilisée, on obtient finalement des mélanges plus ou moins riches en isocétènes et isodécènes qui sont ensuite hydrogénés sur du nickel ou du sulfure de molybdène à la pression atmosphérique ou sous pression.

La fraction de la couche légère, distillant au-dessus de 110-115° C., contient les hydrocarbures et les alcools lourds, ainsi que les termes supérieurs des autres produits oxygénés. Cette fraction, dont l'importance égale sensiblement la première, est traitée directement par l'hydrogène sous des pressions supérieures à 10 atmosphères et à des températures comprises entre 300 et 500° C., en présence de catalyseurs constitués par des oxydes des groupes 6, 7 et 8 ou par des sulfures du groupe 6 de la classification périodique, avec éventuellement adjonction d'oxydes du groupe 3. Ces catalyseurs peuvent naturellement être déposés sur des supports appropriés.

On transforme ainsi directement les alcools, les aldéhydes, les cétones en hydro-

carbures correspondants. Pour les alcools, par exemple, la réaction est la suivante :



R, R' étant des groupes hydrocarbonés aliphatiques monovalents, tels que CH³, C²H⁵, C³H⁷, C⁴H⁹.

Seuls, les acides donnent l'hydrocarbure correspondant à l'hydrogénation de la cétone fournie aux dépens de deux molécules d'acides.

Ces hydrogénations peuvent être faites en un seul traitement et comme elles respectent toutes les ramifications des molécules, le carburant obtenu présente un pouvoir indétonant très élevé.

Les produits, provenant du traitement de la deuxième fraction, peuvent être mélangés aux divers produits provenant du traitement de la première fraction. L'ensemble donne alors un carburant, qui, étant donné sa nature principalement isoparaffinique, présente un indice d'octane élevé, une haute valeur de mélange, une très bonne susceptibilité au plomb, un bas point de congélation et une stabilité absolue. Après addition des doses tolérées de plomb-tétréthyle, un tel carburant a un nombre d'octane supérieur à 100 et est tout indiqué pour l'aviation.

On peut également mettre de côté les portions provenant du traitement de la première fraction particulièrement riche en isopentane et isooctane, au besoin, les enrichir encore par distillation fractionnée, et, en coupant éventuellement les différentes portions avec des essences de provenances diverses, obtenir toute une gamme de carburants pour l'aviation et pour l'automobile. A titre d'exemple, on peut décrire le mode opératoire particulier suivant :

Exemple. — On prépare d'abord un catalyseur pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, en précipitant, par un léger excès de carbonate de sodium, une solution renfermant par litre 99 gr. de nitrate de zinc, 6 aq, 96 gr. de nitrate de manganèse, 6 aq, et 97 gr. de nitrate de chrome 9 aq; le précipité est soigneusement lavé à l'eau distillée, puis additionné de 17 gr. de chro-

mate de potassium, dissous dans 100 cm³ d'eau. Le mélange est ensuite granulé et séché, puis introduit dans un tube autoclave revêtu intérieurement de cuivre. Le catalyseur est réduit en faisant passer lentement un courant d'hydrogène et en élevant progressivement la température jusqu'à 450° C. On fait alors passer un mélange de 1 partie en volume d'oxyde de carbone et de 2 parties d'hydrogène, débarrassé de tous produits sulfurés, avec une vitesse horaire de 1 m³ par litre de catalyseur sous une pression de 150 atmosphères dans le tube autoclave maintenu à 470-475° C. Il a été reconnu en effet que, dans les conditions ci-dessus, la température critique signalée plus haut se trouvait être voisine de 467°. Les produits, condensés sous pression à la sortie du catalyseur, forment deux couches que l'on sépare par décantation. De la phase aqueuse inférieure, on retire par distillation un peu d'acétone, d'alcool méthylique, et les autres produits oxygénés, qui sont vendus tels quels, ou utilisés dans d'autres fabrications, et, d'autre part, les azéotropes des alcools dissous, principalement des alcools propylique et isobutylique, qui sont joints à la première fraction de la couche légère.

Les divers composés retirés de la phase aqueuse sont d'ailleurs en faible proportion; l'alcool méthylique excède rarement 6 % de la totalité des produits condensés, eau de synthèse comprise.

La phase légère est séparée par distillation en deux fractions. La fraction passant au-dessous de 115° est traitée sur de l'alumine vers 420° C. dans un tube doublé intérieurement de cuivre. Le mélange d'isooléfines et d'oléfines obtenues est traité ensuite à 85° C. et sous pression d'une quinzaine d'atmosphères par de l'acide sulfurique à 65 % qui, dans ces conditions, polymérise surtout les isooléfines et inter-polymérise les oléfines en C⁴. Le propylène restant est transformé en oxyde d'isopropyle selon les procédés connus. Les produits dimérisés et interpolymérisés subissent un traitement à la soude à 160° sous une pression de 17 atmosphères, pour éliminer les produits sulfurés formés dans le traitement à l'acide. Ils sont ensuite hydrogénés direc-

tement sur le nickel.

La deuxième fraction, distillant au-dessus de 115° C., est traitée vers 400° C. en présence d'hydrogène et sous une pression totale de 150 atmosphères sur un catalyseur constitué par de l'oxyde de molybdène déposé sur du charbon actif. Après séparation par décantation de l'eau formée au cours de l'hydrogénation, les carbures ainsi obtenus sont ajoutés à ceux provenant du traitement de la première fraction. Le carburant final passe à la distillation entre 90 et 250° C. et a un nombre d'octane déterminé au moteur C.F.R. voisin de 86. En éliminant les fractions lourdes et en ajoutant un peu de plomb tétraéthyle, on obtient une essence type aviation de haute valeur.

RÉSUMÉ.

L'invention concerne :

Un procédé de préparation de carburants très indétonants, comprenant essentiellement les opérations suivantes :

1° L'oxyde de carbone est hydrogéné sous des pressions supérieures à 10 atmosphères à l'aide de catalyseurs du type oxydes et sous-oxydes irréductibles dans les conditions opératoires, en vue d'obtenir principalement un mélange d'hydrocarbures et d'alcools supérieurs à chaînes ramifiées, — la vitesse de passage des gaz et la température étant réglées de façon que les produits condensés à la sortie du catalyseur se séparent en deux couches et que la proportion de méthanol formée soit très faible;

2° La couche inférieure aqueuse est soumise à une rectification pour en retirer la petite fraction de méthanol et d'autres composés oxygénés qu'elle contient;

3° La couche supérieure est séparée par distillation en deux fractions, l'une passant au-dessous de 110-115° C., et l'autre, d'importance sensiblement égale, passant au-dessus, — ces deux fractions subissant ensuite chacune un traitement différent;

4° La première fraction ci-dessus, passant au-dessous de 110-115° C., est déshydratée, les isooléfines et oléfines résultantes sont polymérisées et enfin les polymères obtenus sont hydrogénés;

5° Les produits oxygénés, contenus dans

la fraction passant au-dessus de 110-115° C., sont transformés directement en hydrocarbures, sans changement sensible dans la structure des chaînes, par hydrogéné-
5 nation directe de cette fraction sous des pressions supérieures à 10 atmosphères et à des températures comprises entre 300 et 500° C., à l'aide de catalyseurs constitués par des oxydes des groupes 6, 7 et 8 de la
10 classification périodique, ou par des sulfu-

res du groupe 6, éventuellement avec adjonction d'oxydes du groupe 3, les catalyseurs pouvant naturellement être déposés sur des supports appropriés.

**COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES
ET ÉLECTROMÉTALLURGIQUES ALAIS, FROGES
ET CAMARGUE.**

Par procuration :

ARMENGAUD aîné.