

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

1356

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 790.873

Carburant non détonant.

Société : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 4 juin 1935, à 13^h 30^m, à Paris.

Délivré le 16 septembre 1935. — Publié le 28 novembre 1935.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 7 juin 1934. — Déclaration du déposant.)

On a trouvé qu'on obtient des carburants présentant une stabilité absolument extraordinaire à l'auto-allumage en soumettant un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à un traitement thermique sous pression dans des conditions telles qu'en outre d'alcool méthylique il se forme principalement de l'alcool isobutylique et d'autres alcools supérieurs, puis soumettant ces alcools, après élimination de l'alcool méthylique et le cas échéant fractionnement préalable par distillation, à une élimination d'eau et en polymérisant ensuite en totalité ou en partie les iso-oléfines ainsi obtenues pour former leurs di- ou tri-iso-oléfines qu'on remélangerait le cas échéant entre elles ou bien avec les homologues supérieurs monomères de l'isobutylène. C'est ainsi par exemple qu'on peut polymériser l'isobutylène obtenu par élimination d'eau pour former du di- ou du tri-isobutylène et l'employer ensuite comme carburant en mélange avec du mono- ou du di-iso-amylène et les homologues supérieurs comme l'iso-hexylène et ses suivants jusqu'à l'iso-décylène. On a trouvé de plus que les carburants suivant l'invention possèdent une stabilité à l'auto-allumage absolument extraordinaire même lorsqu'on les a soumis en totalité ou en partie seulement à une hydrogénéation plus ou moins complète avec formation d'hydrocarbures saturés. Ces carbu-

ants hydrogénés continuent à manifester leur surprenante stabilité à l'auto-allumage même lorsqu'on s'en sert pour l'alimentation des moteurs d'aviation malgré les températures élevées qui s'y produisent. Ils surpassent sensiblement sous ce rapport les essences d'aviation usitées jusqu'à ce jour.

Pour la préparation des matières premières oxygénées constituées par de l'alcool isobutylique et des alcools supérieurs on opère sous pression en présence de catalyseurs comme par exemple ceux à base d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome, par exemple par le procédé suivant le brevet français n° 581.816 du 19 mai 1924. Les fractions du produit d'hydrogénation ainsi obtenu qui bouillent à de plus hautes températures que l'alcool méthylique sont ensuite soumises soit ensemble soit, mieux, après subdivision par distillation fractionnée, à une élimination d'eau, ce qu'on peut réaliser par voie catalytique en les faisant passer à une température de 300° C. sur des catalyseurs comme l'oxyde d'aluminium. Dans cette étape du procédé on obtient principalement de l'iso-butylène et en outre de l'iso-amylène (2-méthylbutane [1]) et des iso-oléfines supérieures. La polymérisation subséquente des iso-oléfines en leurs di- ou trimères s'effectue avantageusement en employant à température élevée de l'acide sul-

furique de concentration convenable. Par exemple, au moyen d'acide sulfurique titrant 50 à 60 %, on peut obtenir du di-isobutylène, tandis qu'au moyen d'acide sulfurique concentré, par exemple titrant environ 70 %, on peut obtenir du tri-isobutylène. Si les homologues supérieurs de l'isobutylène doivent également exister dans le carburant sous forme de leurs dimères, on pourra les polymériser en même temps que l'isobutylène. La présence dans le carburant de tels polymères inférieurs d'homologues supérieurs de l'isobutylène est particulièrement désirable lorsque le produit doit être employé comme « carburant de sûreté », c'est-à-dire posséder un point d'inflammabilité élevé.

Le carburant suivant l'invention peut aussi s'employer en mélange avec d'autres carburants. Lorsqu'on y adjoint du méthanol il est inutile d'y ajouter aussi des excitateurs de dissolution, par exemple de l'alcool isobutylique.

Les agents antidétonants connus, comme le ferro-carbonyle, le plomb tétraéthyle ou la monométhyl-aniline, de même que les huiles dites superlubrifiantes, peuvent le cas échéant être ajoutés au carburant. Ces dernières peuvent avantageusement s'obtenir par polymérisation des oléfines obtenues au cours du procédé, le cas échéant avec emploi concomitant d'hydrocarbures aromatiques. On obtient également un certain effet de lubrification par l'adjonction des alcools à poids moléculaire élevé contenu dans la matière première; toutefois, en regard à la composition souvent variable de ces fractions supérieures de la matière première, il est nécessaire de soumettre ces substances complémentaires à un contrôle de leur propriété, et dans certains cas de les épurer. Au carburant on peut en outre incorporer des substances colorantes et des substances odorantes.

Le procédé suivant l'invention permet, en partant du gaz à l'eau, d'obtenir un carburant de qualité si excellente qu'aucun carburant pratiquement utilisable n'y avait encore atteint. Le carburant suivant l'invention est de même supérieur par sa surprenante stabilité à l'auto-allumage à tous les mélanges d'hydrocarbures préparés jusqu'à

ce jour à partir des produits oxygénés provenant de l'hydrogénation des oxydes du carbone.

Exemple 1. — Dans un appareil revêtu de cuivre faire passer lentement sous une pression de 200 atm. et à une température de 150 à 500°C. un mélange gazeux épuré composé de 2 parties en volume d'hydrogène et de 1 partie en volume d'oxyde de carbone sur un catalyseur préparé en introduisant de l'oxyde de zinc dans du bichromate de potassium fondu avec réduction subséquente au moyen d'hydrogène. Débarrasser le produit de réaction de l'alcool méthylique et de l'eau qu'il renferme et le subdiviser ensuite par distillation en fractions alcooliques distinctes, auquel cas on obtient comme fraction majeure de l'alcool isobutylique. Faire passer à une température d'environ 300°C. les diverses fractions sur de l'oxyde d'aluminium précipité, pour obtenir de cette façon les oléfines correspondantes.

Absorber l'isobutylène dans de l'acide sulfurique titrant environ 55 % et chauffer la solution à une température de 100° C. Il se forme une couche supérieure composée en très majeure partie de di-isobutylène. Les éléments supérieurs qui se sont formés en même temps peuvent être retransformés en isobutylène par dédoublement catalytique et polymérisés à nouveau.

D'une manière analogue on peut transformer l'isooxylène en son dimère, mais on peut aussi l'ajouter tel quel au di-isobutylène. Les oléfines supérieures obtenues peuvent être mélangées jusqu'à peu près au décylène au carburant en quantité telle qu'on les obtient.

Si on le désire, auquel cas il y a lieu de tenir compte des exigences des moteurs, on peut effectuer une hydrogénation complète ou partielle du mélange ou de ses diverses fractions. Ce carburant est tout à fait remarquable, en particulier pour les moteurs d'aviation.

Exemple 2. — Préparer d'abord comme il est dit à l'exemple 1. tout d'abord les alcools et à partir de ceux-ci les oléfines. Traiter ensuite l'isobutylène au moyen d'acide sulfurique titrant 70 %. Il se forme alors deux couches dont la supérieure se compose en majeure partie de tri-isobutylène. Par

chauffage de la couche inférieure à une température d'environ 100° C. il se forme de nouvelles quantités de tri-isobutylène ainsi que du di-isobutylène; isoler ce dernier
 5 qu'on pourra dédoubler catalytiquement, en opérant à une température de 200 à 300° C. à l'aide d'un catalyseur à base d'oxyde d'aluminium, en isobutylène qu'on repolymérisera. Transformer au moyen de l'acide
 10 sulfurique titrant 60 à 70 % l'isoamylène, l'isohexylène et l'isohéptylène en leurs hydrocarbures dimères qu'on mélangera ensuite avec le tri-isobutylène.

On obtient ainsi un carburant très stable
 15 à l'auto-allumage et ayant un point d'inflammabilité élevé qui convient comme carburant dit de sûreté. Si l'on désire que le point d'inflammabilité soit particulièrement élevé on peut se dispenser d'ajouter le di-
 20 isoamylène. Suivant les exigences des moteurs on pourra hydrogéner partiellement ou complètement ce carburant. Même pour ce carburant, l'indice d'octane est encore d'environ 100.

25 **RÉSUMÉ :**

1° Procédé pour préparer des carburants intéressants stables à l'auto-allumage, con-

sistant à soumettre de manière connue un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à un traitement thermique sous pression dans des conditions telles qu'en outre d'alcool méthylique il se forme principalement de l'alcool isobutylique et d'autres alcools supérieurs, puis à soumettre ces alcools, après élimination de l'alcool méthylique et le cas échéant fractionnement préalable par distillation, à une élimination d'eau et à polymériser ensuite en totalité ou en partie les iso-oléfines ainsi obtenues pour former leurs di- ou tri-iso-oléfines qu'on remélangerà entre elles le cas échéant ou avec les homologues supérieurs monomères de l'isobutylène;

2° On hydrogène complètement ou en partie le carburant tel quel ou certains de ses fractions;

3° A titre de produits industriels nouveaux, les carburants susceptibles d'être obtenus par le procédé ci-dessus défini.

Société :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuradon :

BLETTAY.