

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 694 601 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

31.01.1996 Bulletin 1996/05(51) Int Cl.⁶: **C10L 1/16**(21) Numéro de dépôt: **95401751.3**(22) Date de dépôt: **24.07.1995**

(84) Etats contractants désignés:

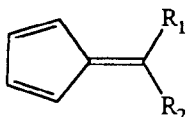
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE(30) Priorité: **26.07.1994 FR 9409230**(71) Demandeur: **ELF ANTAR FRANCE****F-92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Roman, Jean-Philippe**
F-69400 Mornant (FR)
- **Chaffardon, Alain**
F-69001 Lyon (FR)

(74) Mandataire: **Boillot, Marc****F-92078 Paris La Défense (FR)**(54) **Composition de carburant contenant au moins un dérivé du fulvène et leur utilisation**

(57) Compositions de carburant contenant une proportion majeure d'au moins une base carburant et une proportion mineure d'au moins un dérivé du fulvène caractérisées en ce que le dit dérivé du fulvène est un 5-(alkylalkylidène)-1,3cyclopentadiène de formule (I) ci-après:



(I)

ou R₁ est l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyl comprenant de un à trois atomes de carbone, R₂ est un atome d'hydrogène ou un groupement aliphatique, saturé ou insaturé, comprenant de un à quatre atomes de carbone.

Utilisation des compositions de carburant dans les moteurs alternatifs à allumage commandé, les moteurs à turbine et à réaction.

EP 0 694 601 A1

Description

La présente invention concerne des compositions de carburant adaptées aux moteurs alternatifs à allumage commandé, aux moteurs à turbine ou à réaction, utilisés pour la propulsion des véhicules terrestres ou des aéronefs. Plus particulièrement, il s'agit de compositions de carburant aux propriétés anticliquetis améliorées correspondant à un pouvoir calorifique amélioré et une vitesse de flamme accélérée.

Pour obtenir un carburant présentant de bonnes propriétés anticliquetis, il est connu d'ajouter aux compositions de carburant un ou plusieurs composés organométalliques, dont les plus connus et probablement les plus efficaces appartiennent à la famille des tétraalkyles de plomb ; ce sont en particulier le tétraméthyle de plomb et le tétraéthyle de plomb. Ces produits, encore très utilisés actuellement, devraient disparaître à brève échéance, du fait de leur toxicité possible pour l'environnement. De plus, le développement de dispositifs de traitement catalytique des gaz d'échappement ne rend pas possible leur maintien dans la constitution des carburants, le plomb empoisonnant le catalyseur utilisé.

De nombreux substituts aux propriétés anticliquetis ont été proposés parmi lesquels d'autres composés organométalliques comme le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT) utilisé dans les carburants sans plomb au Canada et aux USA (voir brevets US 2.818.417; US 2.839.552; US 3.127.351). D'autres substituts ont été étudiés également comme les composés non organométalliques sans cendre notamment les 1,4 et 1,3-diaminobutanes (voir brevet US 4.445.909), les carbonates d'alkyle (voir brevet US 4.600.408) et l'aniline et certains de ses dérivés alkylés tels que la N-méthylaniline, la 2,6-diméthylaniline ou les N-alkyltoluidines (voir brevet US 4.294.587), particulièrement actifs pour lutter contre le cliquetis. Néanmoins, tous ces composés n'ont pas été commercialisés en raison de leur coût élevé, de leur sensibilité à l'hydrolyse ou à l'oxydation, de leur faible solubilité dans les bases carburant ou de leur forte solubilité dans l'eau, et n'ont donc jamais été utilisés dans les carburants.

En Europe, on a préféré associer des bases hydrocarbonées à haut indice d'octane, tels que les réformats, les alkylats, les isomérats ou encore les composés oxygénés comme le méthyle tertibutyle éther (MTBE), plutôt qu'additiver des bases de carburant classiques par un composé organométallique pour augmenter leur indice d'octane et atteindre ainsi l'indice d'octane requis par les spécifications.

Cependant, on a recherché des additifs anticliquetis pour augmenter encore leur indice d'octane. Parmi eux on a découvert que certains dérivés du fulvène, appelé encore méthylène-1-cyclopentadiène, comme les fulvènes halogénés (brevet US 4.264.336), certains aminofulvènes tels que le 6-diméthylaminofulvène (brevet US 3.706.541), ou le 2-alkoxycarbonyl-6-diméthylaminofulvène, et le 2,3-dialkoxycarbonyl-6-diméthylaminofulvène (brevet US 5.118.325), présentaient des propriétés anticliquetis. Néanmoins, ces composés ne sont pas utilisés dans les formulations actuelles de carburants pour moteurs à combustion interne en raison de leur coût élevé mais surtout en raison des inconvénients majeurs liés à leur composition.

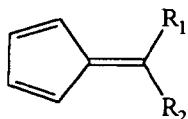
En effet, un carburant doit non seulement présenter une bonne résistance au cliquetis mais aussi de bonnes performances en combustion.

De même, les additifs anticliquetis utilisés doivent présenter un comportement en combustion favorable. Or les dérivés du fulvène précédemment cités, contenant des atomes d'azote et de chlore se décomposent à la combustion en oxydes d'azote, en hydrocarbures légers chlorés et en acide chlorhydrique. Ainsi, la présence de gaz chlorés acides constitue un risque non négligeable de corrosion des moteurs à combustion interne, ce qui rend réducteur la présence des dérivés halogénés des fulvènes dans les formulations de carburants. En outre, les dérivés aminés du fulvène, générateurs de gaz toxiques à la combustion, déjà complexes à synthétiser, sont peu solubles dans les hydrocarbures, sauf en présence d'un fluide "porteur", ce qui limite leur champ d'application et leurs performances.

Parallèlement, des dérivés hydrocarbonés sans hétéroatomes du fulvène ont été étudiés et revendiqués dans le brevet GB 1.116.053 pour leur pouvoir calorifique inférieur volumique élevé. Cependant, on a constaté que les produits préférés, le diphenylfulvène et le méthylphénylfulvène, n'ont pu être ajoutés aux carburants destinés aux moteurs alternatifs à allumage commandé ou aux moteurs à turbine ou à réaction, du fait de leur poids moléculaire et de leur structure. Ne pouvant être introduits qu'à de très faibles teneurs, ils ne permettent pas d'augmenter de façon significative l'énergie de combustion potentielle des carburants.

La présente invention vise des compositions de carburant contenant au moins un additif ou composant, facilement soluble dans les carburants permettant non seulement de résoudre le problème du cliquetis des moteurs mais aussi d'améliorer la qualité de la combustion.

La présente invention a donc pour objet des compositions de carburant contenant une proportion majeure d'au moins une base carburant et une proportion mineure d'au moins un dérivé du fulvène caractérisées en ce que ledit dérivé du fulvène est un 5-(alkylalkylidène)-1,3-cyclopentadiène de formule (I) ci-après:



(I)

où R_1 est l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle comprenant de un à trois atomes de carbone et R_2 est un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné linéaire ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant de un à quatre atomes de carbone.

Les dérivés du fulvène selon la formule (I), sont infiniment solubles dans toutes les bases carburant pour tous moteurs équipant les véhicules terrestres ou les aéronefs. Ils fournissent aux compositions de carburant une très bonne résistance au cliquetis et améliorent la combustion de façon bien supérieure aux composés organométalliques ou hydrocarbonés sans cendre connus comme additifs anticliquetis dans les carburants.

Les performances en combustion des compositions de carburant selon l'invention peuvent s'apprécier par calcul ou par mesure du pouvoir calorifique inférieur (PCI) ou par mesure de la vitesse de flamme lors de la combustion contrôlée des produits constitutifs ou du carburant lui-même.

Pour réaliser l'invention, on choisira particulièrement des dérivés du fulvène selon la formule (I) pour laquelle le groupement R_2 est une chaîne alkyle linéaire comprenant de 1 à 3 atomes de carbone. Les produits dérivés du fulvène préférés pour mettre en oeuvre l'invention, sont donc les 5-(1-alkylméthylidène)-1,3-cyclopentadiène, 5-(1-alkyléthylidène)-1,3-cyclopentadiène et 5-(1-alkylpropylidène)-1,3-cyclopentadiène.

Dans un mode de réalisation préféré, le groupement R_1 de la formule (I) sera un groupement méthyl.

Le dérivé du fulvène particulièrement favorable pour l'invention est le 5-(1-méthyléthylidène)-1,3-cyclopentadiène mieux connu sous le nom de diméthylfulvène.

Les compositions de carburant utilisées dans la présente invention sont destinées aux moteurs alternatifs à allumage commandé, aux moteurs à turbine ou à réaction, équipant les véhicules terrestres et les aéronefs. Elles sont formulées à partir de bases carburant en tenant compte des spécifications prévues par les règlements et décrets administratifs pour les carburants automobiles, par les règlements sportifs pour les carburants dits de compétition, ou par les règlements militaires des pays d'Europe, faisant partie ou non de la Communauté Européenne, des Etats-Unis d'Amérique, du Canada et du Japon.

Dans la présente invention, les bases carburant sont des produits purs, des coupes hydrocarbonées issues du raffinage et de la transformation du pétrole brut ou encore d'un mélange des deux.

Dans ce mode de réalisation, ces bases carburant sont choisies dans le groupe constitué par les n-paraffines et les isoparaffines comprenant de 4 à 10 atomes de carbone, les oléfines linéaires ou ramifiées et les dioléfiniques linéaires ou ramifiées comprenant de 4 à 10 atomes de carbone, les dérivés polyinsaturés comportant une ou plusieurs doubles liaisons, les naphtènes comprenant au moins une chaîne alkyle saturée, mono ou polyinsaturée, les naphtènes mono, di, tri ou tétraoléfiniques substitués ou non par une ou plusieurs chaînes alkyles saturées, mono ou polyinsaturées, les aromatiques substitués ou non par un ou plusieurs groupements alkyles saturés ou mono ou polyinsaturés.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention si on utilisait comme base carburant des composés hydrocarbonés présentant d'autres insaturations.

Ces bases carburant selon l'invention peuvent également être des dérivés oxygénés choisis parmi les alcools primaires, secondaires ou tertiaires contenant 1 à 8 carbones et dont la chaîne alkyle peut être linéaire, ramifiée ou cyclique, et peut comporter une ou plusieurs insaturations du type éthylénique ou acétylénique, et parmi les alkyléthers linéaires, ramifiés ou cycliques contenant de 1 à 7 carbones, et pouvant comporter une ou plusieurs insaturations telles que les doubles et les triples liaisons.

Les compositions de carburant de la présente invention peuvent contenir en outre des additifs tels que des détergents, des dispersants, des désémulsifiants, des antioxydants, des agents anticorrosion, des produits anti-statiques ou des stabilisants.

L'addition de dérivés du fulvène selon l'invention dans un carburant déjà additivé par des composés organométalliques connus pour leur effet anticliquetis améliore encore ses propriétés anticliquetis.

Les compositions de carburant, objets de la présente invention, contiennent entre 50 ppm en volume et 70% en volume d'au moins un 5-(alkylalkylidène)-1,3cyclopentadiène, et de préférence entre 500 ppm en volume et 50% en volume.

Les dérivés du fulvène selon l'invention sont utilisés soit en tant qu'additif anticliquetis, soit en tant que base carburant selon l'application qui en est faite, véhicules ordinaires ou véhicules de course.

Les exemples suivants visent à illustrer la présente invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE I

Le présent exemple vise à souligner l'accélération de la vitesse de flamme et l'augmentation du pouvoir calorifique inférieur (PCI) apportées par les dérivés du fulvène.

Des échantillons de carburant ont été préparés contenant des dérivés du fulvène selon la formule (I), notamment du 5-(alkyl-méthylidène, ou -éthylidène, ou -propylidène)-1,3 cyclopentadiènes, et plus particulièrement le 6,6-diméthylfulvène. Ces dérivés du fulvène ont été préparés par des méthodes connues en soi qui consistent à traiter le cyclopentadiène par une base forte pour former l'anion cyclopentadiényle, à condenser ledit anion avec un aldéhyde ou une cétone selon une des méthodes de Segusa, T. (*J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 5656), de Kirilov, M. (*J. Organomet. Chem.*, 1976, 113, 225) et de Kice, M. (*J. Am. Chem. Soc.*, Vol 80, 58, 3792).

Echantillon 1 :

A une solution de 6,9 g de sodium dans 75 ml d'éthanol absolu, on ajoute lentement un mélange de 17,4 g d'acétone, et de 20 g de cyclopentadiène fraîchement distillé. Après 3h d'agitation sous azote, le mélange est versé dans 250 ml d'eau. La phase organique est extraite dans le dichlorométhane et lavée à l'eau jusqu'à pH neutre des eaux de lavage. Elle est ensuite séchée sur du sulfate de sodium anhydre et filtrée. Le dichlorométhane est évaporé et le produit est distillé sous pression réduite. On récupère ainsi du 6,6-diméthylfulvène avec un rendement de 46% par rapport à la charge de cyclopentadiène.

Echantillon 2 :

On procède comme pour l'échantillon 1, mais on ajoute 21,6 g de butanone-2 en remplacement de l'acétone. On récupère du 6-méthyl,6-éthylfulvène avec un rendement de 47%.

Echantillon 3 :

On procède comme pour l'échantillon 1, mais on ajoute 25,8 g de méthylisopropylcétone en remplacement de l'acétone. On récupère le 6-méthyl,6-isopropylfulvène avec un rendement de 46%.

Echantillon 4 :

On procède comme pour l'échantillon 1, mais on ajoute 25,8 g de pentanone-2 en remplacement de l'acétone. On récupère le 6-méthyl,6-butylfulvène avec un rendement de 42%.

Echantillon 5 :

On procède comme pour l'échantillon 1, mais on ajoute 25,8 g de pentanone-3 en remplacement de l'acétone. On récupère le 6,6-diéthylfulvène avec un rendement de 40%.

Echantillon 6 :

On procède comme pour l'échantillon 1, mais on ajoute 21 g de 2-butanone en remplacement de l'acétone. On récupère le 6-méthyl,6-propénylfulvène avec un rendement de 34%.

Echantillon 7 :

On procède comme pour l'échantillon 1, mais on ajoute une solution de formaldéhyde dans l'éthanol, préparée préalablement par dissolution de 10,75 g de paraformaldéhyde sublimé à 150°C dans l'éthanol anhydre, en remplacement de l'acétone. On récupère le 5-(1-méthylméthylidène)-1,3-cyclopentadiène avec un rendement de 52% par rapport à la charge de cyclopentadiène.

Echantillon 8 :

On procède comme pour l'échantillon 1, mais on ajoute 13,2 g d'éthanal en remplacement de l'acétone. On récupère le 5-(1-éthylméthylidène)-1,3-cyclopentadiène avec un rendement de 51% par rapport à la charge de cyclopentadiène.

Echantillon 9 :

On procède comme pour l'échantillon 1, mais on ajoute 17,4 g de propanal en remplacement de l'acétone. On récupère le 5-(1-propylméthylidène)-1,3-cyclopentadiène avec un rendement de 47% par rapport à la charge de cyclopentadiène.

Echantillon 10 :

On procède comme pour l'échantillon 1, mais on ajoute 16,8 g d'acroléine en remplacement de l'acétone. On récupère le 5-(1-propenylméthylidène)-1,3-cyclopentadiène avec un rendement de 38% par rapport à la charge de cyclopentadiène.

Echantillon 11 :

On procède comme pour l'échantillon 1, mais on ajoute 31,5 g d'acétophénone en remplacement de l'acétone. On récupère le 6-méthyl,6-phénylfulvène, produit se présentant sous la forme d'une huile rougeâtre et visqueuse, avec un rendement de 48%.

Echantillon 12 :

On procède comme pour l'échantillon 1, mais on ajoute 50,3 g de diphenylcétone en remplacement de l'acétone. On récupère le 6,6-diphénylfulvène, produit se présentant sous la forme d'un solide orange cristallisé, avec un rendement de 51%.

Les échantillons 11 et 12 sont des composés connus de l'art antérieur que l'on va comparer aux dérivés du fulvène selon l'invention.

Les vitesses laminaires de flamme de ces échantillons ont été mesurées sur un dispositif expérimental conçu spécifiquement pour préparer des mélanges air/échantillon parfaitement ajustés, et parfaitement vaporisés dans les conditions de température et de pression requises pour une bonne injection de l'échantillon à tester. Ce dispositif consiste en une chambre de combustion sphérique couplée à un réservoir de préparation des mélanges. Les expériences sont faites à des températures comprises entre la température ambiante et 160°C, et à des pressions comprises entre 0,05 et 32 bars absolus.

Chaque échantillon est injecté dans le réservoir de préparation du mélange par un injecteur MAGNETI-MARELLI, ou par un injecteur BOSCH, du même type que les injecteurs équipant les véhicules munis d'injection multipoints, le choix s'effectuant selon le calibrage désiré. L'allumage du mélange dans la chambre de combustion est assuré par un module de puissance d'allumage RENIX commandé par un système de variation du temps de charge de la bobine. Le temps de charge de la bobine peut varier de 1 à 9 ms : ce système permet de contrôler précisément la puissance électrique délivrée pour allumer la charge.

L'allumage s'effectue au centre de la chambre sphérique, entre deux électrodes dont l'écartement est réglé par des vis micrométriques. Les informations concernant les phénomènes de combustion sont recueillies à l'aide de sondes de températures, de sondes à ionisation, d'un capteur de pression piézoélectrique, et par des accès optiques.

Dans le cadre du présent exemple, les mesures de vitesses laminaires de flammes ont été réalisées sur des mélanges air/échantillon stoechiométriques dits de richesse 1 pour la réaction de combustion, à une température de 80°C, et à une pression de 12 bar absolus. Les mesures ont été répétées 7 fois pour chacun des échantillons. Celles qui se situaient dans un intervalle de confiance de 98 % ont été retenues, moyennées, et normées par rapport à la vitesse laminaire de flamme du 2,2,4-triméthyle pentane (ou isooctane). Ce produit a été choisi comme composé de référence, car il est représentatif d'un carburant pour moteurs alternatifs à allumage commandé, ou pour moteurs à turbine ou à réaction. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I

Echantillons testés	Vitesse laminaire de flamme relative
isooctane (2,2,4-triméthyle pentane)	1
échantillon 1	3,81
échantillon 2	3,27
échantillon 3	2,98

Suite du Tableau sur la page suivante

TABLEAU I (suite)

Echantillons testés	Vitesse laminaire de flamme relative
échantillon 4	2,54
échantillon 5	3,62
échantillon 6	3,90
échantillon 7	3,42
échantillon 8	3,36
échantillon 9	3,12
échantillon 10	3,58
échantillon 11	1,42
échantillon 12	mesure non réalisable

Les résultats du tableau 1 démontrent que les dérivés du fulvène objets de la présente invention, ont des vitesses laminaires de flamme de l'ordre de 2,5 à 4 fois plus élevées que celle de l'isooctane.

On observe que si le groupement alkyle R2 du composé de formule (I) est un groupement phényle (cas de l'échantillon 11), la vitesse laminaire de flamme, bien que supérieure à celle de l'isooctane est bien moins élevée (gain de 40% à comparer, par exemple à un gain de 381 % pour l'échantillon 1).

On observe également que si les groupements alkyles R1 et R2 du composé de formule (I) sont des groupements phényles (cas de l'échantillon 12), on ne peut mesurer la vitesse de flamme du produit pur. En effet, ce produit étant solide, il est nécessaire de le dissoudre dans un solvant approprié, en l'occurrence un solvant aromatique, pour pouvoir l'utiliser, ce qui est un inconvénient majeur.

Parallèlement, nous nous sommes intéressés aux pouvoirs calorifiques inférieurs (PCI) de ces échantillons.

Les pouvoirs calorifiques supérieurs (PCS) à volume constant de ces échantillons ont été mesurés selon la norme DIN 51900, à l'aide d'un calorimètre adiabatique IKA C700, sous une pression d'oxygène (N45) de 30 bars, après les avoir enfermés dans des capsules en acétobutyrate ou en gélatine pour éviter leur évaporation avant la mesure. Le calorimètre a été étalonné préalablement avec de l'acide benzoïque. Les pouvoirs calorifiques inférieurs (PCI) ont été calculés en déduisant la chaleur de vaporisation de l'eau de la valeur du PCS, selon la formule:

$$PCI = PCS - 206 H$$

(avec H = pourcentage en masse d'hydrogène dans le produit)

Cependant on ne peut pas comparer directement les valeurs mesurées des PCI de chacun des échantillons. En effet, la chaleur de réaction de la combustion d'un composé, soit la valeur du PCI, dépend du nombre d'atomes de carbone et du nombre d'atomes d'hydrogène dudit composé.

De manière évidente, plus le nombre d'atomes de carbone est élevé, plus la chaleur de la réaction de combustion et donc le PCI sont élevés. Mais comme la réaction de combustion produit de l'eau, et la vaporisation de cette eau consomme une partie de la chaleur produite par la réaction, il convient de tenir compte de la contribution des atomes d'hydrogène contenus dans les molécules avant de comparer les PCI de deux molécules n'ayant pas la même formule brute chimique.

Aussi, pour chaque échantillon, nous avons tenu compte de la valeur mesurée du PCI, mais également du rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes d'hydrogène, encore appelé rapport C/H. Ainsi, dans le tableau II, pour chaque échantillon testé, on trouvera une valeur mesurée du PCI, une valeur du PCI rapporté à une unité C/H. C'est cette dernière valeur qui permet de comparer entre eux les échantillons 1 à 12.

TABLEAU II

Produits testés	Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) (kJ/kg)	PCI rapporté à l'unité C/H (kJ/kg)
échantillon 1	-34135,7	-42669,5
échantillon 2	-33846,9	-45129,3
échantillon 3	-33549,7	-47253,0
échantillon 4	-33612,1	-47340,9
échantillon 5	-33618,4	-47349,7
échantillon 6	-34771,5	-46361,9

Suite du Tableau sur la page suivante

TABLEAU II (suite)

Produits testés	Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) (kJ/kg)	PCI rapporté à l'unité C/H (kJ/kg)
échantillon 7	-34868,2	-39053,6
échantillon 8	-34680,6	-39618,7
échantillon 9	-33865,3	-42368,1
échantillon 10	-35323,1	-35323,1
échantillon 11	-40609,0	-37600,9
échantillon 12	-39835,1	-30999,9

L'étude du tableau II souligne le caractère avantageux des dérivés du fulvène objets de la présente invention.

On s'aperçoit, si l'on se réfère à l'échantillon 1, que les PCI des échantillons 11 et 12 correspondent à des "PCI de produit pur" supérieurs, ils sont même les plus élevés de la série, ce qui est logique en ce qu'ils possèdent respectivement 13 et 18 atomes de carbone, à comparer aux 8 atomes de carbone de l'échantillon 1. Mais si on tient compte du rapport C/H de chaque échantillon, on observe que les "PCI par unité C/H" des échantillons 11 et 12 sont inférieurs respectivement, de 11,9% et 27,3%, à celui de l'échantillon 1.

Ceci démontre la moindre efficacité des dérivés du fulvène portant un ou plusieurs substituants phényles tels que le 6-méthyl,6-phénylfulvène et le 6,6-diphényl fulvène.

EXEMPLE 2

Le but du présent exemple est de suivre l'évolution des indices d'octane, de la stabilité à l'oxydation, ou des caractéristiques de combustion de trois carburants commerciaux lorsqu'on y introduit des quantités variables d'un des échantillons 1 à 10 de l'exemple 1.

Ces carburants sont :

- un supercarburant sans plomb 95 de type Eurosuper appelé Carburant A,
- un carburant aviation de type AVGAS 100LL appelé Carburant B,
- un carburant aviation de type Jet A, appelé Carburant C.

Leurs caractéristiques sont données dans le tableau III ci-après :

TABLEAU III

Caractéristiques	Méthode de mesure	Carburant A	Carburant B	Carburant C
Masse volumique à 15°C	ASTM D-1298	733,4 kg/m ³	720 kg/m ³	810 kg/m ³
Tension de Vapeur de Reid	ASTM D-323	765 hPa	730 hPa	
Point éclair	ASTM D-3828			32°C
Point de congélation	ASTM D-2386			-56°C
Distillation	ASTM D-86			
point initial		30°C	30°C	172°C
5% vol.		41°C	53°C	188°C
10% vol.		47°C	63°C	198°C
20% vol.		56°C	82°C	227°C
30% vol.		68°C	94°C	
40% vol.		80°C	100°C	
50% vol.		93°C	103°C	264°C
60% vol.		106°C	105°C	
70% vol.		119°C	107°C	
80% vol.		132°C	111°C	
90% vol.		152°C	125°C	281°C
95% vol.		166°C	175°C	
point final		192°C	183°C	287°C
résidu		1,2% vol.	1% vol.	
pertes		1,0% vol.	2,9% vol.	
% vol. à 70°C		32% vol.	13,5% vol.	1,1% vol.
% vol. à 100°C		56% vol.	40,8% vol.	0,7% vol.
Composition saturés	ASTM D-1319	53,2% pds	61,5% pds	
oléfines		16,3% pds	18,4% pds	2,1% vol.
aromatiques		30,5% pds	20,1% pds	17% vol.
benzène	ASTM D-8606	2,1% pds	1,8% pds	
RON	ASTM D-2699	97.9	111.5	
MON	ASTM D-2700	85.5	101.2	
Teneur en gommes actuelles	ASTM D-381	2,2 mg / 100 ml	2,4 g/100 ml	5,2 mg/100
- cotation interface	ASTM D-1094			1a
- cotation séparation	ASTM D-1094			1b
Stabilité à l'oxydation	ASTM D-525	> 960 mn	> 960 mn	
Teneur en plomb	ASTM D-3341	0	0,55 g/l	
Teneur en soufre total	(A et B) ASTM D-2785	0,21% pds	< 0,05% pds	0,20% pds
Soufre mercaptan	C ASTM D-2622			< 0,03% pds
Antistatique (SDA)	ASTM D-3227			2,0 mg/l
Teneur en Cuivre	STADIS 450			120 µg/kg
	IP 225			
Acidité totale	ASTM D-3242			0,12 mg
Viscosité à -20°C	ASTM D-445			KOH/g
Conductivité à 15°C	ASTM D-2624			6 mm ² /s
				152 p S/m
Test diélectrique		1a	1a	
Corrosion :				
- Cuivre	ASTM D-130			1a
- Argent	IP227			1a
PCI	ASTM D-2382			43100 J/g
Point de fumée	ASTM D-1322			32 mm

Les échantillons 1 à 10 ont été ajoutés dans les carburants A, B et C :

- à des concentrations de 0,5, 1, 5 et 20% en volume.

Nous avons mesuré sur chaque carburant ainsi additivé :

EP 0 694 601 A1

- le RON (nombre d'octane recherche), selon la norme ASTM D-2699, exprimé en gain ou en perte par rapport à la valeur du carburant de référence non additivé (ci-après référencé T). Le RON reflète la capacité de résistance au cliquetis d'un carburant, pour un moteur fonctionnant à bas régime.
- 5 - le MON (nombre d'octane moteur), selon la norme ASTM D-2700, exprimé en gain ou en perte par rapport au carburant de référence T. Le MON reflète la capacité de résistance au cliquetis d'un carburant, pour un moteur fonctionnant à haut régime.
- 10 - la période d'induction, selon la norme ASTM D-525, notée PI, exprimée en minutes. Elle correspond au temps nécessaire pour voir chuter la pression d'oxygène dans le ciel d'une capacité contenant un échantillon de carburant, ce qui caractérise l'aptitude à l'oxydation d'un carburant. Les valeurs mesurées pour la période d'induction des carburants additivés testés sont toujours supérieures à 960 minutes.
- 15 - la teneur en gommes actuelles (TGA), selon la norme ASTM D-381, exprimée en mg/100ml. Elle est mesurée après détermination de la période d'induction, car elle reflète l'aptitude d'un carburant à former des gommes et des dépôts après oxydation.
- le PCI, selon la norme DIN 51900, exprimé en valeur relative par rapport au carburant de référence T.
- 20 - la vitesse de flamme (V), selon la méthode décrite précédemment, exprimée en valeur relative par rapport au carburant de référence T.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau IV ci-après.

Tableau IV

PRODUITS	Teneur (%vol)	R E S U L T A T S							
		CARBURANT A			CARBURANT B			CARBURANT C	
		RON	MON	TGA	RON	MON	TGA	PCI	v
T	---	97,9	85,5	2,2	111,5	101,2	2,4	1	1
échantillon 1	0,5	0,6	0,1	3,2	0,2	0,2	3,3	1,004	1,12
	1	0,8	0,4	3,0	0,4	0,4	3,3	1,010	1,24
	5	1,2	1,0	4,1	1,0	0,9	3,9	1,032	1,62
	20	5,2	4,5	5,0	4,5	4,1	4,9	1,056	2,44
échantillon 2	1	0,6	0,2	2,8	0	30,2	2,08	1,009	1,10
	5	0,9	0,6	3,1	0,9	0,7	3,3	1,028	1,42
	20	5,0	3,2	4,1	4,4	3,9	4,0	1,050	2,12
échantillon 3	1	0,5	0,2	2,8	0,2	0,2	2,9	1,007	1,10
	5	0,8	0,7	2,9	0,8	0,7	3,7	1,022	1,38
	20	4,8	3,0	3,7	4,0	3,7	4,8	1,042	2,01
échantillon 4	1	0,6	0,1	2,5	0,4	0,3	3,0	1,008	1,08
	5	1,0	0,5	3,1	0,9	0,7	3,6	1,021	1,30
	20	4,8	2,9	4,9	4,2	3,7	4,3	1,044	1,95
échantillon 5	1	0,7	0,4	2,1	0,4	0,3	2,5	1,007	1,18
	5	1,2	1,0	2,9	1,0	0,9	2,9	1,024	1,58
	20	5,1	4,4	4,3	4,5	4,0	3,9	1,040	2,3
échantillon 6	1	0,5	0,3	3,0	0,3	0,3	3,3	1,012	1,20
	5	1,0	0,8	3,6	0,9	0,8	3,9	1,048	1,65
	20	4,9	4,0	4,1	4,1	3,9	4,8	1,072	2,57
échantillon 7	1	0,8	0,4	2,4	0,3	0,3	2,5	1,011	1,12
	5	1,3	1,1	3,5	0,7	0,9	3,4	1,052	1,41
	20	5,6	4,4	4,8	3,9	3,7	4,2	1,075	2,21
échantillon 8	1	0,7	0,4	2,3	0,2	0,3	2,4	1,010	1,11
	5	0,9	1,0	3,2	0,7	1,0	2,9	1,047	1,45
	20	5,0	4,1	4,5	3,8	4,0	3,9	1,072	2,20
échantillon 9	1	0,6	0,3	2,3	0,4	0,2	2,7	1,009	1,10
	5	0,9	0,9	3,2	1,1	0,9	3,3	1,025	1,40
	20	4,9	4,0	5,0	4,5	3,9	4,7	1,047	2,13
échantillon 10	1	0,5	0,2	2,8	0,2	0,1	2,6	1,015	1,13
	5	0,8	0,7	3,9	0,7	0,6	3,4	1,054	1,51
	20	4,0	3,0	5,0	3,9	2,9	4,7	1,087	2,31
échantillon 11	1	-0,2	0	7,3	-0,4	-0,1	5,7	1,005	1,04
	5	non miscible aux carburants à cette teneur							
échantillon 12	20	non miscible aux carburants à cette teneur							

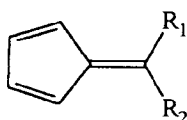
Le RON et le MON dans les carburants A et B reflètent l'effet anticliquetis des échantillons 1 à 12.

On constate que l'addition des échantillons 1 à 10 selon l'invention dans ces conditions favorise notablement l'augmentation du RON et du MON. L'effet anticliquetis des compositions selon l'invention est donc bien confirmé. Comme toute augmentation du RON et du MON des carburants est très favorable sur le plan économique, on comprendra l'intérêt des compositions selon l'invention.

Pour le carburant C, l'augmentation du PCI et de la vitesse de flamme est notable quel que soit l'échantillon de 1 à 10, ce qui conforte l'intérêt de la présente invention.

Revendications

1- Compositions de carburant contenant une proportion majeure d'au moins une base carburant et une proportion mineure d'au moins un dérivé du fulvène caractérisées en ce que le dit dérivé du fulvène est un 5-(alkylalkylidène)-1,3-cyclopentadiène de formule (I) ci-après:



(I)

ou R_1 est l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyl comprenant de un à trois atomes de carbone, R_2 est un atome d'hydrogène ou un groupement aliphatique, saturé ou insaturé, comprenant de un à quatre atomes de carbone.

2- Compositions de carburant selon la revendication 1, caractérisées en ce que R_2 est une chaîne alkyl linéaire comprenant 1 à 3 atomes de carbone.

3- Compositions de carburant selon la revendication 1 ou 2 caractérisées en ce que ledit dérivé du fulvène est choisi dans le groupe constitué par le 5-(1-alkylméthylidène)-1,3-cyclopentadiène, le 5-(1-alkyléthylidène)-1,3-cyclopentadiène et le 5-(1-alkylpropylidène)-1,3-cyclopentadiène.

4- Compositions de carburant selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que le groupement R_1 est un groupement méthyl.

5- Compositions de carburant selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisées en ce que le dit dérivé du fulvène est le 5-(1-méthyléthylidène)-1,3-cyclopentadiène.

6- Compositions de carburant selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisées en ce que la base carburant est une essence élaborée à partir de produits purs, de coupes hydrocarbonées issues du raffinage et de la transformation du pétrole brut ou du mélange des deux.

7- Compositions de carburant selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisées en ce que la base carburant contient au moins un composant du groupe constitué par les n-paraffines et les isoparaffines comprenant de 4 à 10 atomes de carbone, les oléfines et les dioléfiniques linéaires ou ramifiées, comprenant de 4 à 10 atomes de carbone, les dérivés polyinsaturés comportant une ou plusieurs doubles liaisons, les naphthènes comprenant au moins une chaîne alkyle saturée, mono ou polyinsaturée, les naphthènes mono, di ou tri ou tétraoléfiniques substitués ou non par une ou plusieurs chaînes alkyles saturées, mono ou polyinsaturées, les aromatiques substitués ou non par un ou plusieurs groupements alkyles saturés, mono ou polyinsaturés.

8- Compositions de carburant selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisées en ce que la base carburant contient des composés oxygénés choisis dans le groupe constitué par les alcools primaires, secondaires ou tertiaires comprenant de 1 à 8 carbones, de chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou cyclique et comportant éventuellement une ou plusieurs insaturations de type éthylénique ou acétylénique, et par les alkyléthers linéaires, ramifiés ou cycliques contenant de 1 à 7 carbones et comportant éventuellement une ou plusieurs insaturations.

9- Compositions de carburant selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisées en ce qu'il contient, en volume, de 50 ppm à 70% et de préférence de 500 ppm à 40% de 5-(alkylalkylidène)-1,3-cyclopentadiène.

10- Utilisation des compositions de carburant selon l'une des revendications 1 à 9, dans les moteurs alternatifs à allumage commandé et dans les moteurs à turbine et à réaction.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 1751

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,A	US-A-5 118 325 (EXXON) * le document en entier * ---	1-10	C10L1/16
D,A	US-A-3 706 541 (MOBIL OIL) * le document en entier * ---	1-10	
D,A	GB-A-1 116 053 (SHELL) * le document en entier * ---	1-10	
A	US-A-2 838 580 (CIBA) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 Octobre 1995	Examinateur Michiels, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 01.82 (P04C02)