

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 80 15839

⑤④ Procédé de préparation d'un carburant à haute énergie, l'exo-tétra-hydrodicyclopentadiène.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 C 13/36; C 10 L 1/00.

②② Date de dépôt..... 17 juillet 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 22-1-1982.

⑦① Déposant : Société dite : ASHLAND OIL, INC., résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Richard V. Norton et Steven C. Howe.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer l'exo-tétrahydrodicyclopentadiène, carburant à haute énergie, par isomérisation stéréochimique catalytique du tétrahydrodicyclopentadiène.

5 Un carburant hydrocarboné pour des systèmes à volume limité, propulsés par fusée, par exemple des missiles, doit présenter une combinaison déterminée de propriétés permettant son utilisation à cet effet. En premier lieu, le carburant doit posséder une haute densité, conduisant à une forte chaleur de combustion rapportée au
10 volume. En outre, ces carburants à haute énergie doivent avoir un bas point de congélation et une stabilité chimique exceptionnelle.

Un produit hydrocarboné répondant à ces exigences constitue une structure chimique complexe qui, en général, est préparée difficilement par synthèse. Un exemple de carburant de ce
15 type à haute énergie consiste en l'exo-tétrahydrodicyclopentadiène ("exo-THDCPD") qui a été adopté par l'armée de l'air des Etats-Unis d'Amérique pour certains systèmes propulsés par fusée et appelé "JP-10". Le procédé de préparation du JP-10 consiste à l'origine à hydrogéner complètement le dicyclopentadiène, l'opération condui-
20 sant à la forme stéréo-isomère endo du dérivé tétrahydrogéné.

L'endo-THDCPD ne convient pas à l'utilisation comme carburant, tel quel, en raison de son point de fusion élevé : 77°C. Par suite, pour parvenir au JP-10, on convertit l'isomère endo, produit de départ, en la forme exo dont le point de congélation est
25 d'environ -79°C. Cette opération d'isomérisation constitue la phase la plus critique de l'opération globale de synthèse en ce que, comparativement, elle offre de nombreuses difficultés. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 181 040, on indique que cette isomérisation peut être effectuée à l'aide d'un catalyseur acide fort.
30 Comme exemples de ces catalyseurs, on citera des acides de Brönsted et des acides de Lewis. Les acides de Brönsted, comme l'acide préféré, l'acide sulfurique, ont un inconvénient : les rendements de conversion ne suffisent pas pour une production industrielle. Par contre, lorsqu'on utilise un acide de Lewis fort, il y a des risques que la
35 réaction d'isomérisation se poursuive au-delà de l'isomère exo, conduisant à la formation gênante de quantités substantielles de trans-décaline et d'adamantane.

D'autres chercheurs, dans le même domaine, ont proposé d'utiliser le chlorure d'aluminium comme catalyseur d'isomérisation ; selon ces chercheurs, on remédie ainsi aux difficultés rencontrées dans la technique antérieure décrite ci-dessus à condition que la température de la réaction d'isomérisation soit contrôlée avec soin. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 086 284 est exemplaire à cet égard. Il enseigne que la température d'isomérisation ne doit pas dépasser 90°C et doit, de préférence, être de l'ordre de 70°C environ si l'on veut éviter la formation de transdécane et d'adamantane et empêcher un dégagement de chaleur incontrôlé. L'inconvénient principal de ce procédé réside en les taux de conversion, inacceptables du point de vue industriel. Cet inconvénient est encore accentué par le fait qu'on doit pratiquement faire appel à un solvant inerte en raison des difficultés de manipulation physique rencontrées dans cette réaction aux températures relativement basses spécifiées.

La présente invention concerne un procédé pour convertir entièrement et efficacement l'endo-THDCPD en sa forme isomère exo par utilisation du chlorure d'aluminium en tant que catalyseur d'isomérisation. La caractéristique de l'invention réside dans la découverte que le chlorure d'aluminium permet de parvenir aux résultats avantageux indiqués à condition que la réaction d'isomérisation soit effectuée en présence du catalyseur d'hydrogénation au nickel usé qu'on a utilisé pour parvenir à cet endo-THDCPD.

Dans la technique antérieure, on mentionne de nombreux catalyseurs d'hydrogénation métalliques permettant de réaliser l'hydrogénation de l'endo-dicyclopentadiène ; conformément à l'invention, on utilise un catalyseur au nickel. La quantité de catalyseur nécessaire est de l'ordre de 1 à 1,5 % en poids, par rapport au chargement de dicyclopentadiène. Par ailleurs, dans la mise en oeuvre de l'invention, on peut faire appel au mode de réalisation préféré de la technique antérieure pour la mise en oeuvre de l'hydrogénation. Ce mode de réalisation préféré consiste à hydrogéner en deux stades opératoires. Dans le premier stade, on hydrogène les positions 8, 9 du produit dimérisé à une température qui, en général, est de l'ordre d'environ 120°C. Le dérivé dihydrogéné est relativement stable à la

chaleur, ce qui permet de travailler à une température nettement plus forte dans le second stade opératoire ; cette température est de l'ordre d'environ 215°C. L'hydrogénation est poursuivie dans le second stade opératoire jusqu'à ce que le produit obtenu présente un point de fusion d'au moins 70°C environ. Au cours de l'hydrogénation, on réalise une concentration adéquate d'hydrogène dans des intervalles de pression modérés qui vont d'environ 5 à 15 atmosphères. On trouvera la description d'opérations précises d'hydrogénation dans l'exemple ci-après.

10 Le produit d'hydrogénation brut est utilisé tel quel dans l'opération subséquente d'isomérisation quoique, si on le désire, on puisse le distiller et éliminer la matière oléfinique résiduelle qu'on recycle. L'isomérisation est ensuite effectuée en présence d'un catalyseur consistant en chlorure d'aluminium qui, lorsqu'il est utilisé à l'état anhydre, est utilisé en proportion d'environ 15 0,5 à 5,0 % du poids du chargement d'endo-THDCPD, et de préférence en proportion de l'ordre de 1 à 3 % en poids. Comme dans le cas des réactions typiques d'alkylation effectuées en présence de chlorure d'aluminium, il semble que les catalyseurs réels soient les complexes formés entre le chlorure d'aluminium et l'hydrocarbure au cours de la réaction. Ces complexes sont couramment appelés "boues de chlorure d'aluminium". Par suite, les boues, après enrichissement en chlorure d'aluminium frais, peuvent avantageusement être réutilisées pendant de longues durées, d'où une diminution globale substantielle 25 des frais en chlorure d'aluminium coûteux.

Comme on l'a dit précédemment, l'invention permet d'observer une température de réaction nettement supérieure à celle recommandée antérieurement. L'intervalle de température de réaction qui convient se situe entre 100 et 150°C environ. Une opération 30 dans cet intervalle de température facilite un mélange intime des composants de la réaction et, par suite, de meilleurs taux de conversion. Quoique cela ne soit pas nécessaire, on peut faire appel à un solvant inerte pour faciliter encore le mélange dans les débuts de la réaction. Quoiqu'on puisse utiliser ainsi des solvants variés, 35 le solvant préféré consiste en l'exo-THDCPD formé au préalable.

La conversion en l'isomère exo peut être suivie facilement par chromatographie vapeur-liquide-gaz. Lorsqu'on est parvenu à un taux de conversion pratiquement complet, à savoir 98 % environ, on refroidit avantageusement le mélange de réaction à 80°C environ ; il se forme alors un système à deux phases avec ménisque net, ce qui permet une séparation facile du carburant et des boues par simple décantation. Si on le désire, on peut procéder à cette séparation de phases sans refroidir à condition de disposer d'une centrifugeuse ou d'un dispositif de filtration permettant de travailler à haute température.

L'exemple qui suit illustre l'invention sans toutefois la limiter ; dans cet exemple, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

EXEMPLE

On hydrogène du dicyclopentadiène du commerce à l'échelle pilote sur le catalyseur au nickel du commerce Girdler G-49-B dans un récipient résistant à la pression d'une capacité de 950 l. Les autres détails concernant les conditions opératoires observées et les résultats obtenus dans plusieurs essais représentatifs sont rapportés dans le tableau I ci-après.

Les essais dont les conditions opératoires et les résultats sont rapportés dans le tableau II ci-après illustrent l'isomérisation de l'endo-THDCPD en l'isomère exo conformément à l'invention. Dans tous les essais, l'endo-THDCPD brut contenait le catalyseur au nickel usé utilisé dans la réaction d'hydrogénation. Le mode opératoire général consiste à chauffer le produit d'hydrogénation brut jusqu'à fusion, après quoi on ajoute le chlorure d'aluminium catalyseur et on laisse le dégagement de chaleur provoqué par la réaction exothermique déclencher une augmentation adiabatique de la température de réaction. Les autres détails opératoires et les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau II ci-après.

TABLEAU I

Essai n°	Chargement en dicyclo-pentadiène, kg	Hydrogénation 1er stade opératoire				Hydrogénation 2e stade opératoire				Poids de produit final kg	% d'endo-THDCPD dans le produit final	Rendement %	F. °C
		Catalyseur %	Température °C	Pression manométrique kg/cm ²	Durée h	Catalyseur %	Température °C	Pression manométrique kg/cm ²	Durée h				
I	605	1,33	95	7,0	4,5		180	10,5	2,0	595	97,5	96,1	68
II	406	1,22	100	10,5	3,0		160	10,5	2,5	390	96,5	92,9	69,5
III	505	0,98	108	10,5	3,5		205	10,5	2,5	482	96,3	90,9	68

TABLEAU II

Essai n°	Chargement d'endo-THDCPD kg	AlCl ₃ %	Température initiale °C	Température finale °C	Durée de réaction h	Poids total	Produit final d'isomérisation				Taux de conversion de l'endo-THDCPD %
							Exo %	Endo %	Adamantane %	Rendement %	
IV	592	0,7	72	107	4	478	97,8	1,7	0,5	81	98,6
V	532	1,4	95	124	3	492	97,3	2,1	0,6	92	98,0
VI	502	2,2	68	121	3	496	97,1	2,0	0,9	99	98,0

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation de l'exo-tétrahydrodicyclopentadiène, caractérisé en ce que :
- (a) on hydrogène le dimère du dicyclopentadiène sous la forme endo en présence d'un catalyseur au nickel, la réaction donnant un dérivé d'endo-tétrahydrodicyclopentadiène brut dont le point de fusion est d'au moins 70°C environ ;
- (b) on met le produit brut obtenu en (a) ci-dessus en contact direct avec du chlorure d'aluminium et on le maintient à une température d'environ 100 à 150°C, provoquant ainsi une conversion pratiquement complète de l'isomère endo en la forme isomère exo correspondante ; et
- (c) on sépare l'isomère exo des composants formant la boue dans le mélange de la réaction d'isomérisation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrogénation est conduite au début à une température d'environ 110 à 120°C, provoquant une hydrogénation pratiquement complète dans les positions 8 et 9 du dimère endo, après quoi on termine l'hydrogénation à une température d'environ 150 à 200°C.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la réaction d'isomérisation est effectuée en présence d'un solvant inerte.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ce solvant inerte consiste en exo-tétrahydrodicyclopentadiène ajouté.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'endo-tétrahydrodicyclopentadiène brut est mis en contact à la réaction d'isomérisation avec des boues enrichies en chlorure d'aluminium.