

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 791.950

Procédé pour l'amélioration d'huiles de graissage.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 1^{er} juillet 1935, à 16^h 20^m, à Paris.

Délivré le 7 octobre 1935. — Publié le 19 décembre 1935.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 10 juillet et 5 octobre 1934. —
Déclaration du déposant.)

On a déjà proposé d'améliorer des huiles de graissage au moyen d'hydrocarbures solubles de façon colloïdale dans ces huiles. Pour ces hydrocarbures, on a proposé le polystyrol, hydrogéné ou non, le polyindène et des matières analogues. Les matières proposées sont difficiles à obtenir industriellement et, pour leur fabrication, elles exigent des procédés chimiques compliqués.

On a trouvé, selon l'invention, que l'amélioration d'huiles de graissage ainsi que l'augmentation de la viscosité d'essences, d'huiles à gaz, d'huiles de goudron de lignite et d'hydrocarbures liquides obtenus par hydrogénation ou aussi d'hydrocarbures solubles dans l'essence et obtenus par la conversion d'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène sous une pression normale, peut se faire au moyen de produits obtenus de façon simple par le traitement de gaz contenant du propylène et de l'éthylène avec des catalyseurs de polymérisation et de condensation, tels que le chlorure d'aluminium, le chlorure de fer, le chlorure de zinc, le fluorure de bore, et auxquels on ajoute, le cas échéant, des matières accélérant la réaction, telles que le chlorure de mercure ou des matières retardant la réaction, telles que l'oxyde d'aluminium, l'eau, l'oxyde de zinc. L'action sur l'éthylène

et le propylène peut avoir lieu en présence de gaz de dilution aussi bien que sur les oléfines citées, à l'état pratiquement pur. On a reconnu que le gaz de fours à coke, ou le mélange des oléfines contenues dans le gaz de fours à coke, sont des produits de départ particulièrement pratiques pour obtenir les matières d'addition. L'action de chlorure d'aluminium, par exemple sur l'éthylène et le propylène du gaz de fours à coke donne naissance à des produits de polymérisation très visqueux ayant par exemple une viscosité de 20° Engler à 100° C. En ajoutant ces matières à de l'huile de paraffine, on réussit à faire de l'huile de paraffine une huile de graissage utilisable. De très petites quantités de ces matières d'addition suffisent, par exemple aussi pour enlever à l'essence la propriété de corroder les pièces de machines en mouvement, telles que des arbres ou des pistons, avec lesquelles elle vient en contact.

On réussit ainsi de façon simple à rendre utilisables pour une application très précieuse justement ces deux oléfines les plus basses, qui représentent jusqu'ici, dans l'industrie, à un très haut degré, un sous-produit pratiquement inutilisable. L'action des catalyseurs cités peut avoir lieu à la pression normale ou sous une pression élevée,

Prix du fascicule : 5 francs.

et à la température normale, à une température élevée, mais de préférence à une température réduite. On a reconnu qu'il est essentiel dans tous ces cas que la teneur en eau des gaz agissant sur les catalyseurs soit aussi basse que possible, sans quoi les catalyseurs seraient usés trop vite. Le séchage des gaz peut avoir lieu, par exemple en contre-courant par lavage avec de la glycérine anhydre, par lavage avec un mélange de glucol et de glycérine, mais aussi de toute autre façon. La présence de petites quantités d'autres hydrocarbures supérieurs de la série des oléfines ne nuit pas au procédé.

Le fait que l'amélioration d'huiles de graissage réussit au moyen de produits de polymérisation obtenus par traitement de gaz contenant de l'éthylène et du propylène à l'aide d'agents de polymérisation est extrêmement inattendu, car des essais entrepris d'autre part pour obtenir des lubrifiants par la polymérisation de l'éthylène sont restés sans résultat. La fabrication, à partir d'éthylène ou de gaz contenant de l'éthylène, de matières d'addition augmentant la viscosité, n'est rendue possible que par la présence de propylène. On réussit même à fabriquer des produits de polymérisation à partir de propylène seul, à l'aide des agents indiqués. On a indiqué dans le tableau 1 les améliorations obtenues par l'addition d'un produit de polymérisation du propylène à une huile usuelle du commerce pour machines à glace. Elles montrent que sa viscosité est sensiblement

augmentée par l'addition et que l'on obtient aussi une huile de graissage dont le degré de viscosité dépend moins de la température. Le point de solidification, avec une addition de 40 % d'un produit de polymérisation du propylène, est de -39° , c'est-à-dire qu'il est encore excellent, même pour cette forte addition. L'amélioration des propriétés de l'huile de graissage se traduit aussi par une plus grande résistance à l'oxydation pour l'huile de graissage ainsi obtenue. Les coefficients de goudron tombent de 0,43 à 0,0, le sligh-test (ASTM) de 1,53 à 0,0. Le coefficient de coke tombe de 102 pour de l'huile pure de machine à glace à 36,2 pour une addition de 40 % d'un produit de polymérisation du propylène.

Les améliorations obtenues par l'addition du produit de polymérisation d'un mélange d'oléfines provenant d'éthylène et de propylène à une huile usuelle du commerce pour machines à glace sont indiquées dans le tableau 2. Ce sont l'augmentation de la viscosité, l'abaissement de la hauteur polaire de la viscosité, c'est-à-dire le fait que le degré de viscosité dépend moins de la température, et l'augmentation sensible de la résistance à l'oxydation, qui se traduit par une baisse correspondante des coefficients de coke et de goudron. Le point de solidification est satisfaisant, car il est de -29° , même avec une addition de 50 % d'un produit de polymérisation d'éthylène et de propylène à une huile usuelle du commerce pour machines à glace.

TABLEAU 1.

Résultats de l'analyse d'huile de machines à glace et de ses mélanges avec un produit de polymérisation du propylène.

hm = huile pour machines à glaces;

pp = produit de polymérisation.

	hm	hm + 10 % pp.	hm + 20 % pp.	hm + 30 % pp.	hm + 40 % pp.
Densité :					
à 20°	0,8924	0,8900	0,8880	0,8860	0,8825
à 50°	0,8699	0,8670	0,8658	0,8650	0,8633
Viscosité en cp :					
à 20° C.	28,5	33,7	39,4	48,9	103,0
à 50° C.	7,9	8,97	10,13	11,77	20,38
Viscosité en ° E :					
à 20° C.	4,34	5,11	5,98	7,36	15,3
à 50° C.	1,73	1,855	1,98	2,16	3,3

	hm.	hm. + 10 % pp.	hm. + 20 % pp.	hm. + 30 % pp.	hm. + 40 % pp.
Hauteur polaire de la viscosité.	3,3	2,9	2,7	2,65	2,60
Coefficient de coke	102	69	45	38	36,2
Coefficient de goudron	0,43	0,25	0,10	0,0	0,0
Sligh-test (ASTM)	1,53	0,59	0,40	0,0	0,0
Point de solidification	-55° C.	-50° C.	-47° C.	-43° C.	-39° C.

TABLEAU 2.

Résultats de l'analyse d'huile pour machines à glace et de ses mélanges avec un produit de polymérisation de propylène et d'acétylène.

hm — huile pour machines à glaces; pp = produit de polymérisation.

	hm	hm + 30 % pp.	hm + 50 % pp.	hm + 80 % pp.
Densité :				
à 20° C.	0,8924	0,8855	0,8821	0,8771
à 50° C.	0,8699	0,8665	0,8638	0,8602
Viscosité en cp.				
à 20° C.	28,5	97	169,6	2340
à 50° C.	7,9	18,86	28,9	188,6
Viscosité en ° E.				
à 20° C.	4,34	14,25	25,45	351
à 50° C.	1,73	3,07	4,55	28,9
Hauteur polaire de la viscosité	3,3	3,2	2,9	3,18
Coefficient de coke	102	56	32	28
Coefficient de goudron	0,43	0,29	0,19	0,04
Point de solidification	-55° C.	-37° C.	-29° C.	+1° C.

Exemple 1. — Dans 10 parties de chlorure d'aluminium anhydre, on introduit, en agitant pendant 2 à 3 heures dans un autoclave, sous une pression de 15 atm. eff., un mélange gazeux sec de 37 % de propylène et de 15 % d'éthylène, obtenu à partir de gaz de fours à coke par décomposition à basse température ou par absorption sur du charbon activé avec expulsion subséquente. Pendant ce temps l'autoclave est maintenu à l'extérieur à une température de -30° C. De toute la quantité de gaz, 150 parties d'oléfines sont absorbées. Le produit de réaction obtenu, qui est brun foncé et gluant, est débarrassé du chlorure d'aluminium à la façon usuelle par addition d'eau. Après expulsion du solvant par distillation, le liquide, lavé dans une solu-

tion d'éther de pétrole et séché, a une densité de 0,9012 et une viscosité de 21° Engler à 100° C.

En mélangeant une partie de cette huile avec la même quantité d'huile de paraffine (densité 0,8670, viscosité 3,68 et 1,9° Engler à 25 et 50° C., respectivement), on obtient, après élimination du solvant et après distillation sous une pression réduite, une huile de graissage ayant une densité de 0,8865 à 22° C., une viscosité de 59,3 et 9,8° Engler à 22 et 50° C., respectivement, et un point de solidification de -46° C.

Les produits de polymérisation décrits ci-dessus doivent être préparés principalement par polymérisation à basse température de mélanges de propylène et d'éthylène obtenus à partir de gaz de cracking, de

coke ou de gaz industriels analogues, par traitement, au moyen de charbon activé ou par condensation à basse température. On a reconnu, en outre, que l'on réussit, en ce qui concerne les produits de départ oléfiniques cités, à les rendre utilisables de façon particulièrement avantageuse dans la forme voulue pour la préparation d'huiles de graissage très précieuses, en effectuant la polymérisation à basse température, avec ou sans surpression, en présence d'huiles d'hydrocarbures. Parmi ces huiles, on a constaté, par exemple, que les huiles de paraffine, les produits de la distillation du naphte et aussi, d'une façon remarquable, les huiles obtenues synthétiquement à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène convenaient bien. Les mélanges d'éthylène et de propylène obtenus par adsorption au moyen de charbon activé ou par condensation ou lavage à basse température contiennent toujours aussi des hydrocarbures saturés. Ces hydrocarbures saturés, à point d'ébullition peu élevé, semblent jouer directement le rôle d'un agent d'épuisement, et ils produisent des huiles particulièrement bien utilisables. Le chlorure d'aluminium, le chlorure de fer, le chlorure de zinc, le fluorure de bore, etc., peuvent servir de catalyseurs. On a reconnu que les températures de -30° sont de bonnes températures de polymérisation. On a constaté aussi qu'il convient d'éliminer continuellement la chaleur de réaction produite pendant l'opération. Au cours de celle-ci, on réussit très facilement à séparer des couches de catalyseurs les produits polymérisés obtenus, de sorte que la composition servant de catalyseur peut servir plusieurs fois, par exemple jusqu'à dix fois, sans qu'une décomposition par de l'eau ou une lessive, comme celle qui a lieu d'habitude, soit nécessaire. Une bonne agitation et une bonne répartition ont été reconnues utiles. Il est aussi parfois avantageux de chauffer le mélange en réaction jusqu'à la température ambiante en présence des catalyseurs, après que la réaction la plus violente a eu lieu à de basses températures. Lorsqu'on opère à la pression ordinaire, l'utilisation d'un réfrigérant à reflux, à refroidissement intense, a été

reconnue pratique, ce réfrigérant fonctionnant à des températures tellement basses que les mélanges d'éthylène et de propylène se condensent. Les huiles obtenues se distinguent par une courbe de viscosité plate, semblable à celle des huiles de Pensylvanie, par des coefficients peu élevés de goudron et de cokéfaction et par des points de solidification avantageux.

Exemple 2. — Dans un mélange de 20 parties d'une huile de paraffine industrielle et de 10 parties d'un chlorure d'aluminium servant déjà pour la deuxième fois de catalyseur pour la même opération, on introduit en agitant pendant 5 heures dans un autoclave à une température intérieure de -30° C., et sous une pression de 8,5 atm. eff., un mélange gazeux d'hydrocarbures obtenu par refroidissement à basse température de gaz de coke et contenant 33 % de C^3H^6 , 10 % de C^2H^4 , le reste étant principalement de l'éthane, du propane, du méthane. Maintenir l'autoclave pendant 10 heures à une température intérieure de -30° C., puis le laisser prendre la température ambiante. La pression augmente jusqu'à 28 atm. eff. Les gaz non décomposés se détendent sous forme de gaz pauvres en oléfines. 80 % environ des oléfines introduites contenues dans la quantité de gaz totale ont été polymérisées. Reprendre le mélange en réaction et le dissoudre dans de l'éther de pétrole, puis le décanter pour le séparer du catalyseur. L'épuration et ensuite le séchage ont lieu dans la solution dans l'éther de pétrole au moyen d'acide sulfurique à 30 % et d'une lessive de soude à 30 %. L'huile débarrassée du solvant a une densité de 0,8645 et une viscosité de 105° Engler à 20°, 17,6° Engler à 50°, 3,2° Engler à 100°, ce qui correspond à une hauteur polaire de la viscosité de 1,77 et à un point de solidification de -24° . Le slich-test (coefficient d'oxydation de l'A.S.T.M.) est de 0,2 et la valeur de cokéfaction d'après Conradson de 0,16.

Exemple 3. — Ajouter à 100 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et à 200 gr. d'huile de paraffine industrielle dans un ballon rond refroidi à -30° , 900 cm³ d'un mélange gazeux liquéfié contenant des oléfines et pesant 950 gr. Après avoir maintenu cette

température pendant 7 heures, en agitant continuellement, laisser le mélange s'échauffer jusqu'à la température ambiante. Retenir dans un réfrigérant à reflux, pendant la réaction, les fractions à point d'ébullition peu élevé qui ne sont pas encore entrées en réaction, et les ramener continuellement dans le mélange en réaction. Après 24 heures, décantier le mélange pour le séparer du catalyseur. On a constaté que la quantité de produit polymérisé correspondait à une augmentation d'huile de 260 gr. L'huile épurée au moyen d'acide sulfurique et de lessive de soude (comme cela est indiqué dans l'exemple 2), a une densité de 0,8869, une viscosité de 215° E. à 20°, de 31° E. à 50° et de 4,4° E. à 100°, ce qui correspond à une hauteur polaire de viscosité de 1,78 et à un point de solidification de — 17°. Le sligh-test (coeff. d'oxyd. de l'A. S. T. M.) est 0,1 et l'essai de Conradson de 0,47.

Exemple 4. — Mélanger avec 50 gr. de chlorure d'aluminium servant de catalyseur pour la quatrième fois 100 gr. d'une fraction d'hydrocarbure obtenue synthétiquement et bouillant à plus de 200°. A une température de — 30°, ajouter au mélange délayé 600 cm³ d'un mélange gazeux liquéfié contenant du propylène et de l'éthylène. Après 7 heures, laisser le vase à réaction s'échauffer jusqu'à la température ambiante. Décantier le mélange qui a réagi, dissous dans de l'éther de pétrole, pour le séparer du catalyseur. La quantité de produit polymérisé est de 187 gr. Epurer le mélange final au moyen d'acide sulfurique et d'une lessive de soude. Après distillation des fractions à point d'ébullition peu élevé, l'huile a une densité de 0,8670 et une viscosité de 318,5° E. à 20°, de 45,4° E. à 50° et de 6,0° E. à 100°, ce qui correspond à une hauteur polaire de viscosité de 1,68. Le point de solidification est de — 6° et l'essai de cokéification de Conradson de 0,46.

RÉSUMÉ.

Procédé d'amélioration d'huiles de graissage, procédé caractérisé par le fait qu'on

les mélange avec des produits de polymérisation obtenus par le traitement de gaz contenant de l'éthylène et du propylène au moyen d'agents de polymérisation tels que le chlorure d'aluminium, le chlorure de fer, le chlorure de zinc, le fluorure de bore, etc., le cas échéant avec addition de matières accélérant, ou aussi de matières, retardant, la réaction.

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

a. Les huiles de graissage à améliorer sont mélangées avec des produits de polymérisation obtenus par le traitement, au moyen d'agents de polymérisation, de mélanges de propylène et d'éthylène séparés de gaz industriels, ou de propylène seul, ou bien ;

b. Avec des produits de polymérisation au cours de la préparation desquels les gaz ont été rendus pratiquement anhydres avant l'action sur les catalyseurs, ou bien ;

c. Avec des produits de polymérisation au cours de la préparation desquels on opère à des températures inférieures à 0° ;

d. On provoque, en présence des mélanges d'hydrocarbures à améliorer, une polymérisation de l'éthylène et/ou du propylène contenus dans des gaz, à l'aide de catalyseurs tels que le chlorure d'aluminium, de fer ou de zinc, le fluorure de bore, etc., à de basses températures, avec ou sans pression ;

e. Pour améliorer les huiles de graissage on se sert d'un réfrigérant à reflux refroidi à basse température pour la polymérisation, sans pression, des hydrocarbures non saturés ;

f. Ou bien on assure une agitation violente de la masse pendant toute la réaction, le mélange final pouvant s'échauffer jusqu'à la température normale lorsque la réaction principale est terminée.

Société dite :

RUHCHEMIE AKTIENGESSELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINUY.