

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 818.056

2911

Procédé de fabrication d'huiles pour moteurs Diesel.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 18 février 1937, à 16<sup>h</sup> 33<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 7 juin 1937. — Publié le 17 septembre 1937.

(4 demandes de brevets déposées en Allemagne les 4 mars, 4 mars, 31 mars et 18 juillet 1936. —  
Déclaration du déposant.)

On n'a pas réussi jusqu'ici à remplacer les  
gasoils utilisés pour le fonctionnement des  
moteurs Diesel par des produits de distilla-  
tion ou d'extraction de matières contenant  
5 du carbone telles que les houilles ou les  
lignite, car, en général, on ne réussit pas à  
allumer ces matières dans le moteur Diesel.  
Ce n'est uniquement que dans des moteurs  
Diesel à très forte compression que l'on peut  
10 utiliser des produits de distillation du gou-  
dron de houille ou de lignite. On a déjà  
également proposé de mélanger des huiles de  
goudron, par exemple de l'huile de goudron  
de houille avec du gasoil, mais ces essais  
15 n'ont pas donné de résultat satisfaisant.  
D'une part, les constituants asphaltiques ou  
résineux dissous dans l'huile de goudron de  
houille provoquent des dépôts charbonneux  
dans la chambre de combustion du moteur  
20 Diesel et, d'autre part, les propriétés d'allu-  
mage d'un mélange combustible de ce genre  
ne sont pas satisfaisantes. Le gasoil ajouté  
améliore bien la facilité d'allumage du mé-  
lange dans une mesure telle qu'il se produit  
25 un allumage dans le moteur Diesel, cepen-  
dant le retard à l'allumage propre au gasoil  
lorsque l'on utilise du gasoil en mélange  
avec des huiles de goudron, n'agit pas de  
façon suffisante, de sorte que le mélange  
30 injecté dans le moteur Diesel présente une

durée de combustion extraordinairement  
courte. L'augmentation brusque de pression  
due à la vitesse de combustion élevée du  
mélange est la cause du cognement violent  
qui se produit lorsque l'on fait fonctionner 35  
un moteur Diesel avec des combustibles  
difficilement inflammables de ce genre.

On sait que les huiles moyennes et lourdes  
obtenues lors de la transformation catalyti-  
que de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène 40  
pour donner des hydrocarbures synthéti-  
ques, huiles bouillant environ entre 200 et  
320°, conviennent pour le fonctionnement  
de moteurs Diesel. Ces huiles se distinguent  
par une grande facilité d'allumage et res- 45  
semblent beaucoup aux gasoils utilisés jus-  
qu'ici dans les moteurs Diesel en ce qui con-  
cerne la façon dont ils se comportent dans  
un moteur. Il était donc à prévoir que des  
mélanges d'huile de goudron avec l'huile 50  
synthétique en question devraient donner  
les mêmes résultats défavorables.

Toutefois, selon l'invention, on a constaté  
de façon surprenante, que les huiles de gou-  
dron obtenues par la cokéfaction à haute ou 55  
basse température de matières bitumineuses  
contenant du carbone telles que les houilles,  
les lignites, les schistes, le bois, la tourbe,  
etc., c'est-à-dire les huiles de goudron de  
houille et de lignite, les goudrons à distilla- 60

Prix du fascicule : 6 francs.

tion lente, les huiles de schistes, le goudron de bois, etc., sont améliorés, par addition d'huile synthétique, dans une mesure telle que l'on obtient un combustible moteur convenant pour le fonctionnement des moteurs Diesel. Les parties bouillant à plus de 200° des hydrocarbures paraffiniques obtenus par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, à pression ordinaire ou s'en écartant peu, donnent dans ce but des résultats particulièrement bons. A l'aide des huiles d'hydrocarbures obtenues par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, on peut, comme avec les huiles de goudron en question, améliorer également d'autres hydrocarbures pauvres en hydrogène tels que par exemple les produits d'extraction de houille ou de lignite ou encore, éventuellement, des produits d'une faible hydrogénation, et, en fait, on peut également traiter de cette façon, dans des conditions normales, des hydrocarbures solides. Si ces matières sont insolubles dans des huiles paraffiniques, on utilisera simultanément des corps assurant la solution au moyen desquels ces matières sont mises en solution ou en fine division. Les huiles paraffiniques sont ajoutées aux produits pauvres en hydrogène en quantité telle que le mélange qui en résulte s'allume facilement dans le moteur Diesel. Les rapports de quantités appropriées dépendent de la nature des matières utilisées et ce rapport approprié est obtenu, dans chaque cas, au moyen d'essais simples. Alors que jusqu'à ce jour on était obligé, pour transformer des huiles hydrogénées quelconques en une huile pour Diesel utilisable, d'enrichir la teneur en hydrogène à environ 12 à 13 %, de façon coûteuse, on réussit, conformément à la présente invention à obtenir une huile pour Diesel très susceptible d'être utilisée par simple mélange des huiles d'hydrocarbures riches en hydrogène avec un produit d'hydrogénation ayant une teneur en hydrogène sensiblement plus faible. La possibilité de pouvoir renoncer à la fixation de grandes quantités d'hydrogène est, industriellement d'un grand intérêt car, justement, la fixation d'hydrogène en grandes quantités, c'est-à-dire, la réalisation d'une hydrogénation poussée, implique l'application de moyens spéciaux

tels que des catalyseurs, des pressions élevées ou de grandes pertes en constituants gazeux. En utilisant les produits pauvres en hydrogène mentionnés plus haut, il faut cependant avoir soin que la teneur en hydrogène soit au moins assez élevée pour que, du fait des huiles d'hydrocarbures, riches en hydrogène, ajoutées, telles que celles que l'on obtient par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, il ne se sépare pas, des produits pauvres en hydrogène, par flocconnement de trop grandes quantités de carbures d'hydrogène. Parfois, on a constaté qu'il était bon de faire précipiter au préalable, des carbures d'hydrogène pauvres en hydrogène, les matières précipitables par les carbures d'hydrogène riches en hydrogène, avec une petite quantité d'un autre carbure d'hydrogène riche en hydrogène, par exemple du gasoil. L'huile dont on a enlevé par filtration les matières précipitées donne alors par mélange avec les produits de transformation, riches en hydrogène, d'un mélange oxyde de carbone-hydrogène, une huile pour Diesel parfaitement utilisable. De cette façon, on peut utiliser de façon particulièrement intéressante, par exemple des extraits de charbon sur lesquels on n'a fixé que peu d'hydrogène. Les parties insolubles obtenues lors de la précipitation précédente peuvent, éventuellement, être transformées par nouvelle fixation d'hydrogène en une matière qui donne de la même façon, en mélange avec des carbures d'hydrogène riches en hydrogène, un combustible de valeur pour Diesel. Eventuellement, on peut encore soumettre à une faible hydrogénation les huiles d'hydrocarbures séparées des matières insolubles et relativement très pauvres en hydrogène avant de les mélanger avec les produits riches en hydrogène. En ce cas, l'hydrogénation s'effectue dans des conditions de réaction particulièrement simples.

Il est particulièrement avantageux pour le procédé selon l'invention que, lors du mélange des deux constituants, il s'effectue un raffinage des composés plus pauvres en hydrogène en même temps qu'une amélioration des qualités du mélange en ce qui concerne son utilisation dans les mo-

teurs. Ainsi, comme cela est déjà connu, les carbures d'hydrogène paraffiniques synthétiques ajoutés séparent par précipitation des carbures d'hydrogène pauvres en hydrogène les constituants donnant lieu à des dépôts de carbone dans le moteur Diesel. Les matières séparées peuvent être enlevées de façon simple du mélange d'huile, auquel cas il est avantageux que l'agent de raffinage, à savoir les carbures d'hydrogène paraffiniques synthétiques, reste dans les carbures d'hydrogène pauvres en hydrogène et soit brûlé avec les autres corps dans le moteur Diesel. En ajoutant ces carbures d'hydrogène paraffiniques synthétiques, il est également possible d'utiliser directement les huiles de goudron brutes et de ne pas avoir à partir de produits de distillation beaucoup plus coûteux.

Le mélange d'huile avec les corps séparés peut être traité par une lessive et ensuite par une terre décolorante ou, éventuellement, seulement par cette dernière.

En utilisant une huile ayant une densité voisine de 1, on obtient en la mélangeant avec une huile d'hydrocarbure synthétique qui a une densité d'environ 0,75, un mélange qui a une densité d'environ 0,84 à 0,86, égale à celle des huiles pour Diesel utilisées jusqu'ici

Un point essentiel est également l'action favorable sur le point de congélation. Alors que, par exemple, les huiles de goudron ont un point de congélation très faible et les carbures d'hydrogène paraffiniques synthétiques appliqués selon l'invention un point de congélation élevé, l'huile pour Diesel obtenue en mélangeant lesdits constituants a un point de congélation normal pour huiles pour Diesel de, par exemple,  $-20^{\circ}$ .

On va expliquer davantage le procédé à l'aide des exemples suivants :

*Exemple 1.* — On mélange intimement 75 parties en poids de fueloil brut provenant de goudron de houille (densité 1,09), qui ne s'allume pas dans le moteur Diesel, avec 100 parties en poids d'une huile paraffinique obtenue à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, de densité 0,76, commençant à bouillir à environ  $200^{\circ}$  et ayant un point de congélation de  $0^{\circ}$

à température ordinaire. Il se sépare alors de l'huile de goudron de houille des matières noires insolubles et des impuretés liquides. On traite le mélange d'huile à température un peu plus élevée d'abord au moyen d'une lessive de soude à 30 %, puis, avec de la terre décolorante. Après filtration, on obtient 170 parties en poids d'une huile pour Diesel, claire et stable de densité 0,85. Cette huile pour Diesel se distingue par une très bonne faculté d'allumage et par un point de congélation remarquable qui est de  $-20^{\circ}$ .

*Exemple 2.* — On mélange 70 parties de goudron de lignite bouillant entre  $200$  et  $300^{\circ}$ , de densité 0,907 et de point de congélation de  $-23,5^{\circ}$ , avec 30 parties en poids d'une huile paraffinique obtenue en partant d'oxyde de carbone et d'hydrogène de densité 0,77 et bouillant entre  $200$  et  $310^{\circ}$ . Après avoir enlevé les parties qui se sont séparées, on obtient une huile pour Diesel de densité 0,866 et de point de congélation de  $-16,5^{\circ}$ . Lors d'essais faits dans un moteur, on a constaté que cette huile pour Diesel se comportait bien.

*Exemple 3.* — On mélange 65 parties d'un distillat de goudron de houille bouillant à  $215-360^{\circ}$ , ayant une densité de 1,07 et un point de congélation de  $-29^{\circ}$ , avec 35 parties de la même huile synthétique que celle utilisée dans l'exemple 2. Après enlèvement des parties séparées et après traitement du mélange d'huile avec une lessive de soude et de la terre décolorante, on obtient une huile pour Diesel ayant une densité de 0,96 et un point de congélation de  $-18^{\circ}$ , qui se caractérise par une bonne faculté d'allumage.

*Exemple 4.* — On mélange 65 parties d'une fraction bouillant à  $200-320^{\circ}$  d'un goudron à distillation lente obtenu à partir de houille, ayant une densité de 0,991 et un point de congélation de  $-27,5^{\circ}$ , avec 35 parties de la même huile synthétique que celle utilisée dans l'exemple 2. Après enlèvement des parties séparées, par traitement du mélange d'huile au moyen de terre décolorante, on obtient une huile pour Diesel ayant une densité de 0,919 et un point de congélation de  $-20,5^{\circ}$ .

*Exemple 5.* — On mélange 70 parties d'une fraction bouillant à 200-320° d'un goudron de houille à distillation lente, déphénolisé, ayant une densité de 0,966 et un point de congélation inférieur à - 50° avec 30 parties de l'huile d'hydrocarbure synthétique utilisée dans l'exemple 2. Après enlèvement des parties séparées, on obtient une huile pour Diesel ayant une densité de 0,707 et un point de congélation de - 23°.

*Exemple 6.* — On mélange 70 parties d'une huile d'hydrogénation obtenue à partir de lignites dans le premier étage d'hydrogénation, huiles qui n'a été hydrogénée qu'incomplètement et ayant un point de congélation de - 17,5°, une densité de 0,901 et une gamme de points d'ébullition de 200 à 320°, avec 30 parties de la même huile synthétique qui a été utilisée dans l'exemple 2. Après enlèvement des parties séparées par traitement du mélange d'huile au moyen de terre décolorante, on obtient une huile pour Diesel ayant une densité de 0,861 et un point de congélation de - 15°. Lors d'un essai fait dans un moteur, on a constaté que cette huile était une huile pour Diesel tout à fait remarquable et elle se caractérise par le fait qu'elle est absolument stable lorsqu'elle est en dépôt.

*Exemple 7.* — Comme constituant pauvre en hydrogène, on a utilisé une huile d'hydrogénation obtenue, à partir de houilles, dans le premier étage d'hydrogénation, huile bouillant entre 200 et 320°, ayant une densité de 0,974 et un point de congélation inférieur à - 40°. La teneur en constituants acides de cette huile d'hydrogénation non complètement saturée en hydrogène, s'élevait à 16%. On a mélangé 60 parties de cette huile d'hydrogénation avec 40 parties de la même huile synthétique que celle utilisée dans l'exemple 2. Après enlèvement des parties séparées, on obtient une huile pour Diesel de densité 0,895 et de point de congélation de - 20°. Ce mélange se caractérise également par une bonne stabilité lorsqu'il est en dépôt.

*Exemple 8.* — On mélange 70 parties d'un extrait de houille liquéfié, obtenu par hydrogénation douce, bouillant entre

200 et 320°, de densité 1,028 et de point de congélation de - 43,5°, avec 30 parties de la même huile synthétique que celle utilisée dans l'exemple 2. Après enlèvement des parties séparées, on obtient une huile pour Diesel ayant une densité de 0,946 et un point de congélation de - 22,5°.

*Exemple 9.* — On mélange 80 litres d'une huile lourde d'antracène, à température ordinaire, avec 20 litres d'un gasoil ayant une teneur en hydrogène d'environ 8%. Il se produit immédiatement une forte précipitation de matière asphaltique que l'on sépare par filtration. On mélange le filtrat avec la même quantité en volume d'un mélange d'hydrocarbure à point d'ébullition compris entre 200 et 310° obtenu par hydrogénation catalytique d'oxyde de carbone et l'on obtient un mélange stable qui convient, de façon remarquable, comme combustible pour moteurs Diesel.

#### RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication de combustibles servant à actionner des moteurs Diesel, caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément :

1° On mélange des huiles paraffiniques obtenues par transformation catalytique d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, à pression normale, un peu supérieure ou un peu inférieure à la normale et à température élevée, avec des produits liquides ou solides contenant et pauvres en hydrogène, tels que, par exemple les huiles de goudron obtenues par distillation à sec de matières carbonées ou avec des produits d'extraction ou d'hydrogénation de matières contenant du carbone;

2° On mélange les huiles paraffiniques avec les produits contenant du carbone et pauvres en hydrogène, en quantité telle que le combustible obtenu ait le même poids spécifique que les huiles pour Diesel utilisées jusqu'ici;

3° Les matières solides éventuellement insolubles dans les huiles paraffiniques sont amenées en solution ou à l'état de fine division par utilisation d'agents de mise en solution;

4° On utilise un produit d'hydrogénation de matière contenant du carbone,

lequel est hydrogéné au moins assez pour que, lorsqu'on l'ajoute aux huiles d'hydrocarbures riches en hydrogène provenant de la transformation catalytique de l'oxyde  
5 de carbone et de l'hydrogène, il ne soit pas mis en liberté avec flocconnement de trop grandes quantités de carbure d'hydrogène;

10 5° On ajoute aux produits pauvres en hydrogène, ayant une teneur en hydrogène insuffisante, en vue de faire précipiter les matières insolubles dans les hydrocarbures paraffiniques, d'abord une petite quantité d'une huile d'hydrocarbure riche  
15 en hydrogène, par exemple du gasoil, après quoi l'huile dont on a retiré les flocons

est mélangée avec les hydrocarbures riches en hydrogène provenant de la transformation oxyde de carbone-hydrogène;

20 6° Les produits pauvres en hydrogène dont on a retiré les flocons sont soumis d'abord dans des conditions de réaction douce à une nouvelle réaction d'hydrogénation, après quoi le produit ainsi obtenu, est mélangé aux produits riches en hydro-  
25 gène de la transformation oxyde de carbone-hydrogène.

Société dite :

**RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.**

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RENEY.