

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 827.761

2962

Procédé de fabrication d'huiles de graissage.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 11 octobre 1937, à 16<sup>h</sup> 34<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 28 janvier 1938. — Publié le 3 mai 1938.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 24 octobre 1936. — Déclaration du déposant.)

Il est connu de condenser ou de polymériser des mélanges d'hydrocarbures, contenant des hydrocarbures non saturés, en faisant agir des agents de condensation courants tels que le chlorure d'aluminium, pour donner des hydrocarbures visqueux à poids moléculaire élevé. On a également déjà proposé, pour élever la teneur en hydrocarbures non saturés, de soumettre à un cracking les mélanges d'hydrocarbures servant comme matières de départ pour la fabrication synthétique d'huiles de graissage.

Ces recherches ont montré qu'il ne faut pas seulement ou surtout utiliser une essence aussi riche que possible en oléfines comme matière de départ pour la synthèse de l'huile de graissage; mais au contraire, on a constaté qu'une essence convenant pour la synthèse de l'huile de graissage doit correspondre, avec des écarts d'au maximum plus ou moins 1%, à une courbe de densité bien déterminée. En d'autres termes, si l'on sépare une essence appropriée en fractions à points d'ébullition différents de l'une à l'autre de 10° et si l'on détermine la densité des différentes fractions d'essence d'une zone d'ébullition de 10°, les valeurs de densité obtenues, dans une limite d'erreurs de plus ou moins 1%, doivent cor-

respondre à une courbe qui est déterminée par les valeurs suivantes et dans laquelle les températures d'ébullition moyenne des fractions sont portées en abscisses et les densités correspondantes en ordonnées.

FRACTIONS.	TEMPÉRATURES D'ÉBULLITION MOYENNE.	DENSITÉ.	+ 1 %.	- 1 %.
45-55°	50°	0,6510	0,6575	0,6445
55-65°	60°	0,6635	0,6701	0,6569
65-75°	70°	0,6755	0,6823	0,6687
75-85°	80°	0,6860	0,6929	0,6791
85-95°	90°	0,6960	0,7030	0,6890
95-105°	100°	0,7055	0,7126	0,6984
105-115°	110°	0,7120	0,7191	0,7049
115-125°	120°	0,7180	0,7252	0,7108
125-135°	130°	0,7225	0,7297	0,7153
135-145°	140°	0,7275	0,7348	0,7202
145-155°	150°	0,7315	0,7388	0,7242
155-165°	160°	0,7360	0,7434	0,7288
165-175°	170°	0,7400	0,7474	0,7326
175-185°	180°	0,7430	0,7504	0,7356
185-195°	190°	0,7465	0,7540	0,7390
195-205°	200°	0,7500	0,7575	0,7425
205-215°	210°	0,7530	0,7605	0,7455
215-225°	220°	0,7555	0,7631	0,7479

Des mélanges d'hydrocarbures, contenant des hydrocarbures non saturés, qui ne correspondraient pas aux conditions ci-dessus ne convenaient que peu pour la synthèse d'huile.

Prix du fascicule : 8 francs.

les de graissage. Des essences de ce genre n'ont donné, d'une part, qu'un faible rendement en huiles de graissage et, d'autre part, les huiles de graissage obtenues n'ont donné qu'une valeur de viscosité polaire non satisfaisante, c'est-à-dire que l'on a obtenu des huiles de graissage dont la viscosité dépendait, de façon extraordinaire de la température. Alors qu'en utilisant des essences dont les courbes de densité ne correspondent pas à ce qui vient d'être dit, on a obtenu des rendements en huiles de graissage de 3 à 28% et des huiles avec une valeur polaire de viscosité de 2,12 jusqu'à 4, des essences à courbe de densité correspondante ont donné des rendements en huiles de graissage de 42 à 62%, rapporté dans chaque cas à la quantité d'essence introduite et les huiles de graissage obtenues avaient une valeur polaire de viscosité de 1,82 à 1,95.

On va expliquer plus en détail l'invention à l'aide des dessins annexés et des exemples ci-dessous parmi lesquels les exemples 1 et 2 correspondent à la courbe de densité et les exemples 3 et 6 comment se comportent des essences ne correspondant pas à la courbe de densité, dans la synthèse de l'huile de graissage. Sur le tableau de la figure 1, la courbe A représente la courbe de densité correspondant aux prescriptions suivant l'invention et les courbes B et C les valeurs limites des écarts supérieur et inférieur, admissibles, des valeurs de densité. Les autres courbes I à VI correspondent aux valeurs de densité des essences utilisées comme matières de départ dans les exemples 1 à 6.

Sur la figure 2, on a reporté les rendements moyens en huiles de graissage obtenus dans les exemples 1 à 6 sous forme d'un schéma et on y voit nettement l'avantage du mode de travail selon l'invention.

Sur la figure 3, on a reporté également sous forme de schéma les valeurs polaires de viscosité des huiles de graissage obtenues dans les différents exemples et on a indiqué en même temps, par la ligne en pointillé, la limite supérieure, concernant une bonne huile de graissage, de la valeur polaire de viscosité. Les colonnes des exemples 3 à 6 dépassent cette limite supérieure de la valeur polaire de viscosité du fait de la qualité infé-

rieure des huiles de graissage obtenues dans ces exemples.

*Exemple 1.* — On a utilisé comme matière de départ une essence de cracking qui a été fabriquée à partir des fractions bouillant au-dessus de 150° d'un mélange d'hydrocarbures obtenu par transformation d'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène et on a obtenu les courbes de densité suivantes :

TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION MOYENNE.	DENSITÉ.
60°	0.656
70°	0.671
80°	0.681
90°	0.692
100°	0.700
110°	0.708
120°	0.715
130°	0.720
140°	0.724
150°	0.728
160°	0.730
170°	0.734
180°	0.738
190°	0.741
200°	0.744
210°	0.746

Dans un récipient sous pression, on a agité pendant 24 heures, à 20°, 50 gr. de chlorure d'aluminium anhydre avec 1.000 gr. d'essence de cracking séchée, de la qualité indiquée ci-dessus. Le mélange de la réaction se compose de deux couches, à savoir « la couche dite supérieure » qui contient l'huile de graissage dissoute et la couche inférieure, dite « couche de contact » constituée par des composés doubles de chlorure d'aluminium avec des fractions d'essence de cracking. La couche supérieure s'élevait à 766 gr. et a été débarrassée des fractions résiduelles de matières de contact par lavages avec une lessive de soude, de l'acide sulfurique et de l'eau puis neutralisée. Après séchage, on a distillé, jusqu'à un point d'ébullition de 200°, l'essence de cracking non transformée. Le résidu de la distillation a été ensuite distillé dans le vide à une pression absolue de 5 mm. Hg jusqu'à 200°, l'huile de graissage restant comme résidu de la distillation. On a obtenu 407 gr. d'huile de graissage ayant une densité de 0,859 à 20° et une viscosité de 17,3° E à 50°. La valeur polaire

de viscosité s'élevait à 1,9, le point de congélation était à - 23°.

La couche de contact, obtenue en quantité de 283 gr., a été de nouveau traitée de la même façon dans une chaudière à agitateur, à 55°, avec 1.000 gr. d'une nouvelle essence de cracking ayant les mêmes propriétés. La couche supérieure a été de 803 gr. et contenait 450 gr. d'huile de graissage. La

couche de contact, qui avait été portée à 480 gr. a été de nouveau mise en réaction dans une chaudière sous pression, à 95°, avec 1.000 gr. d'essence de cracking fraîche. D'autres transformations du même genre ont eu lieu à 110, 130 et 150°. Les différents résultats d'essais ont été rassemblés dans le tableau suivant :

	TRANSFORMATION					
	1	2	3	4	5	6
Température.....	20°	55°	95°	110°	130°	150°
Quantité d'essence de cracking.....	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Couche de contact avant la transformation (50 g. AlCl <sub>3</sub> ).....	283 g.	480 g.	510 g.	470 g.	520 g.	550 g.
Couche de contact après la transformation.....	706 g.	803 g.	908 g.	1040 g.	945 g.	969 g.
Couche supérieure.....	417 g.	450 g.	550 g.	610 g.	480 g.	520 g.
Quantité d'huile de graissage en g.....						
Quantité d'huile de graissage en %, rapportée à la quantité d'essence introduite.....	41,7%	45%	55%	61%	48%	52%
Densité à 20°.....	0,859	0,855	0,865	0,868	0,865	0,865
Viscosité en ° E à 50°.....	17,3"	16"	19,1"	18"	19,6"	18,6"
Valeur poise de viscosité.....	1,9	1,82	1,88	1,95	1,88	1,92

Exemple 2. — L'essence obtenue par cracking, également à partir des fractions bouillant au-dessus de 150°, d'un mélange

d'hydrocarbures obtenu par transformation d'oxyde de carbone au moyen d'hydrogène, a donné la courbe de densité suivante :

TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION MOYENNE.	DENSITÉ.	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION MOYENNE.	DENSITÉ.
50°	0,652	110°	0,716
60°	0,668	120°	0,721
70°	0,679	130°	0,726
80°	0,690	140°	0,731
90°	0,701	150°	0,735
100°	0,710	160°	0,739

On a agité pendant 4 heures à 20°, puis pendant 8 heures à 50°, 15 kgr. de l'essence de cracking indiquée ci-dessus, dans un récipient sous pression, de 50 litres de capacité, avec 200 gr. de chlorure d'aluminium frais et une couche de contact contenant des composés doubles de chlorure d'aluminium et provenant de réactions de condensation antérieures, en quantité de 11.150 gr. et qui provenait de 30 réactions individuelles effectuées. La couche de contact supérieure se formant après avoir laissé au repos s'élevait à 14.800 gr., on l'a séparée et neutralisée. Par distillation à pression ordinaire et distillation subséquente dans le vide, on a

obtenu, comme résidu de distillation, 9.060 gr. d'huile de graissage correspondant à un rendement de 60,4 % rapporté à la quantité d'essence de cracking introduite. La couche de contact présente après la réaction, en quantité de 11.550 gr., a été de nouveau traitée, dans les mêmes conditions de température et de temps, avec 15 kgr. d'essence de cracking fraîche de la même qualité, après addition de 200 gr. de chlorure d'aluminium. On pourrait effectuer à la suite un nombre quelconque de transformations en réutilisant la couche de contact obtenue chaque fois, avec des quantités fraîches d'essence de cracking. Dans le tableau

ci-dessous, on a réuni les résultats d'essais de 5 transformations de ce genre.

	TRANSFORMATION				
	1	2	3	4	5
Conditions de la réaction : dans chaque cas 4 heures à 20°, 8 heures à 50° :					
Quantité d'essence de cracking.....	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000
Addition de AlCl <sub>3</sub> frais.....	200 g.	200 g.	200 g.	200 g.	200 g.
Couche de contact avant la transformation.....	11.150 g.	11.750 g.	12.450 g.	12.800 g.	12.600 g.
Couche de contact après la transformation.....	11.150 g.	12.250 g.	12.600 g.	12.400 g.	13.050 g.
Couche supérieure.....	14.800 g.	14.500 g.	14.850 g.	15.400 g.	14.550 g.
Quantité d'huile de graissage en gr.....	9.060 g.	8.760 g.	8.700 g.	9.240 g.	8.720 g.
Quantité d'huile de graissage en % rapportée à la quantité d'essence introduite.....	60,4 %	58,4 %	58 %	61,6 %	58,1 %
Densité à 20°.....	0,860	0,839	0,860	0,858	0,860
Viscosité en ° E à 50°.....	13,38°	14,79°	17,42°	13,88°	12,2°
Valeur poilaire de viscosité.....	1,9	1,88	1,92	1,9	1,88

Exemple 3. — On a utilisé comme essence de départ une essence de cracking qui a été obtenue d'après le procédé TVP à partir des hydrocarbures à point d'ébullition élevé obtenus par la synthèse Fischer-Tropsch et qui présentait les valeurs de densité suivantes :

TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION MOYENNE.	DENSITÉ.	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION MOYENNE.	DENSITÉ.
60°	0,678	120°	0,740
70°	0,690	130°	0,743
80°	0,706	140°	0,747
90°	0,718	150°	0,752
100°	0,728	160°	0,759

De la même façon que dans l'exemple 1, on a effectué avec cette essence de cracking trois transformations successives à 20, 40 et 70°. Dans chaque cas, la durée de réaction a été de 24 heures. On n'a obtenu que des rendements faibles en huile de graissage et de l'huile de graissage à valeur poilaire trop élevée. Les résultats d'essais sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	TRANSFORMATION		
	1	2	3
Quantité d'essence de cracking.....	1000	1000	1000
Couche de contact avant la transformation.....	(50 g. AlCl <sub>3</sub> )	220 g.	249 g.
Couche de contact après la transformation.....	220 g.	249 g.	295 g.
Couche supérieure.....	825 g.	970 g.	950 g.
Quantité d'huile de graissage en gr.....	223 g.	171 g.	232 g.
Quantité d'huile de graissage en % rapportée à la quantité d'essence introduite.....	22,3 %	17,1 %	23,2 %
Densité à 20°.....	0,882	0,895	0,892
Viscosité en ° E à 50°.....	49°	56°	22°
Valeur poilaire de viscosité.....	3,03	3,25	3,12

Exemple 4. — Une essence de cracking obtenue également d'après le procédé TVP, à partir d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé de la synthèse Fischer-Tropsch, a

donné les valeurs de densité ci-dessous :

TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION MOYENNE.	DENSITÉ.	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION MOYENNE.	DENSITÉ.
50°	0,656	130°	0,741
60°	0,673	140°	0,745
70°	0,684	150°	0,749
80°	0,697	160°	0,755
90°	0,711	170°	0,760
100°	0,720	180°	0,765
110°	0,730	190°	0,770
120°	0,736		

5 Comme dans l'exemple 4, on a effectué, avec cette essence de cracking, des transformations à 20, 40 et 70° dans lesquelles on n'a obtenu également qu'un rendement insuff-

10 fisant en huile de graissage ayant également une valeur polaire de viscosité trop élevée. Le tableau ci-dessous donne les différents résultats d'essais :

	TRANSFORMATION		
	1	2	3
Quantité d'essence de cracking .....	1000 g.	1000 g.	1000 g.
Couche de contact avant la transformation .....	(50 g. AlCl <sub>3</sub> )	179 g.	198 g.
Couche de contact après la transformation .....	179 g.	198 g.	245 g.
Couche supérieure .....	875 g.	980 g.	951 g.
Quantité d'huile de graissage en gr. ....	280 g.	186 g.	229 g.
Quantité d'huile de graissage en % rapportée à la quantité d'essence introduite .....	28%	18,6%	22,9%
Densité à 20° .....	0,864	0,906	0,907
Viscosité en ° E à 50° .....	34°	172°	51°
Valeur polaire de viscosité .....	2,12	3,7	3,25

Exemple 5. — On a utilisé une essence de cracking faite à partir des hydrocarbures

15 synthétiques de la synthèse Fischer-Tropsch ayant les valeurs de densité suivantes :

TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION MOYENNE.	DENSITÉ.	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION MOYENNE.	DENSITÉ.
60°	0,668	120°	0,737
70°	0,677	130°	0,747
80°	0,694	140°	0,756
90°	0,706	150°	0,764
100°	0,717	160°	0,773
110°	0,727	170°	0,780

20 et cette essence a été transformée de la même façon que dans l'exemple 1 à 20, 55 et 95° et elle a donné des rendements particulièrement faibles en huile de graissage ayant une

valeur polaire de viscosité de 2,45 jusqu'à plus de 4. Les différents résultats d'essais sont réunis dans le tableau ci-dessous :

	TRANSFORMATION		
	1	2	3
Quantité d'essence de cracking .....	1000 g.	1000 g.	1000 g.
Couche de contact avant la transformation .....	(50 g. AlCl <sub>3</sub> )	160 g.	90 g.
Couche de contact après la transformation .....	160 g.	90 g.	90 g.
Couche supérieure .....	888 g.	1069 g.	1000 g.
Quantité d'huile de graissage en gr. ....	77 g.	53 g.	37 g.
Quantité d'huile de graissage en % .....	7,7%	5,3%	3,7%
Densité à 20° .....	0,830	0,931	0,9486
Viscosité en ° E à 50° .....	17,5°	77,6°	39°
Valeur polaire de viscosité .....	3,6	2,45	sup <sup>er</sup> à 4

Exemple 6. — De la même façon que dans l'exemple 1, on a effectué des transformations successives à 20, 50 et 80°, avec une

essence ayant les valeurs de densité ci-dessous :

5

TEMPÉRATURE MOYENNE D'ÉBULLITION.	DENSITÉ.	TEMPÉRATURE MOYENNE D'ÉBULLITION.	DENSITÉ.
50°	0,647	120°	0,704
60°	0,657	130°	0,711
70°	0,667	140°	0,717
80°	0,675	150°	0,721
90°	0,684	160°	0,726
100°	0,690	170°	0,730
110°	0,697	180°	0,733

Comme produit de départ, on avait utilisé un mélange d'hydrocarbures à limites de points d'ébullition 150-180° obtenu en premier lieu dans la synthèse Fischer-Tropsch. Le rendement en huile de graissage

était faible et les huiles de graissage obtenues avaient une valeur polaire de viscosité d'environ 2,5. Les différents résultats d'essais sont rassemblés dans le tableau ci-dessous : 15

	TRANSFORMATION		
	1	2	3
Quantité d'essence de cracking.....	1000 g.	1000 g.	1000 g.
Couche de contact avant la transformation.....	(50 g. AlCl <sub>3</sub> )	140 g.	210 g.
Couche de contact après la transformation.....	140 g.	210 g.	230 g.
Couche supérieure.....	910 g.	930 g.	980 g.
Quantité d'huile de graissage en gr.....	100 g.	75 g.	130 g.
Quantité d'huile de graissage en %, rapportée à la quantité d'essence introduite.....	10	7,5 %	13 %
Densité à 20°.....	0,846	0,844	0,846
Viscosité en ° E à 50°.....	12,7°	12,8°	5,4°
Valeur polaire de viscosité.....	2,32	2,5	2,44

#### RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication synthétique d'huiles de graissage par condensation de mélanges d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures non saturés en utilisant des agents de condensation connus tels que, par exemple,

du chlorure d'aluminium, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme matières de départ, des essences dont les différentes fractions présentent les densités suivantes avec un écart de 1% en dessous et en dessus :

TEMPÉRATURE MOYENNE D'ÉBULLITION.	DENSITÉ.	TEMPÉRATURE MOYENNE D'ÉBULLITION.	DENSITÉ.
50°	0,6510	140°	0,7275
60°	0,6635	150°	0,7315
70°	0,6755	160°	0,7360
80°	0,6860	170°	0,7400
90°	0,6960	180°	0,7430
100°	0,7055	190°	0,7465
110°	0,7120	200°	0,7500
120°	0,7180	210°	0,7530
130°	0,7225	220°	0,7555

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RIVY.

№ 302718

Бюджет 1981 г.  
Средства областного бюджета

С. 1/1







