

SECRETARIAT D'ÉTAT A LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 874.483



Procédé de fabrication d'huiles de graissage de grande valeur.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 4 août 1941, à 14^h 31^m, à Paris.

Délivré le 4 mai 1942. — Publié le 7 août 1942.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 9 septembre 1940. — Déclaration du déposant.)

La fabrication synthétique d'hydrocarbures par conversion catalytique de mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est depuis longtemps connue. Ce moyen permet de traiter des mélanges de gaz dont le rapport CO/H² varie entre de larges limites. Si l'on utilise du gaz à l'eau ou des mélanges gazeux analogues au gaz à l'eau, en faisant circuler les gaz de synthèse, on obtient des mélanges d'hydrocarbures fortement oléfiniques dont la constitution particulière se prête, d'une manière tout à fait surprenante, à la préparation d'huiles de graissage particulièrement intéressantes. Dans la condensation de produits de synthèse ainsi obtenus avec le chlorure d'aluminium ou d'autres agents de condensation appropriés, on obtient, entre autres, des propriétés de viscosité remarquablement bonnes. L'indice de viscosité polaire (Ubbelohde) à titre de mesure de la relation entre la viscosité et la température atteint des valeurs qu'on était loin de pouvoir atteindre, jusqu'à ce jour, avec des produits oléfiniques résultant principalement de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone de teneur en oléfines égale ou supérieure. Les produits synthétiques primaires à traiter peuvent être préparés à l'aide de tous les catalyseurs applicables à l'hydrogénation de l'oxyde de carbone; conviennent

plus particulièrement les catalyseurs habituels au cobalt ou au fer. Dans les exemples de réalisation décrits ci-après, on a utilisé des catalyseurs obtenus par précipitation de solutions correspondantes de sels métalliques. Ces catalyseurs contenaient, d'une part, pour 100 parties de cobalt (Co) 5 parties d'oxyde de thorium (ThO²), 8 parties d'oxyde de magnésium (MgO) et 200 parties de kieselguhr; et d'autre part, pour 100 parties de fer (Fe), 5 parties de cuivre (Cu), 10 parties d'oxyde de calcium (CaO) et 100-150 parties de kieselguhr. Le procédé qui fait l'objet de l'invention n'est toutefois pas limité à ces compositions et modes de préparation des catalyseurs.

Les exemples de réalisation concernent, d'une part, une huile de graissage ayant été condensée à partir de produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone qu'on obtient par un simple passage des gaz sur des catalyseurs au cobalt au cours de la synthèse sous moyenne pression; et d'autre part, des huiles de graissage pour la préparation desquelles on est parti de matières obtenues par la synthèse sous basse et moyenne pressions, respectivement, en utilisant du gaz à l'eau et en faisant circuler d'une façon répétée le gaz de synthèse, les catalyseurs au cobalt et au fer étant tous deux applicables.

Prix du fascicule : 10 francs.

Les produits de départ comparés ont été désignés successivement par M et I-VI dans les tableaux suivants :

Le mélange d'hydrocarbures M a été obtenu avec un catalyseur au cobalt sous une pression de synthèse de 7 atm. (soit 8 atm. absolus), à partir de gaz à l'eau avec un seul passage du gaz, en appliquant une température de synthèse de 192,5°.

On a obtenu la matière initiale I (produit au cobalt et à circulation) à 191,5° et sous la pression normale, à l'aide d'un catalyseur au cobalt, à partir de gaz à l'eau et avec un rapport de circulation de 1 : 0,5 c'est-à-dire avec un mélange de gaz de synthèse qui était composé d'une partie en volume de gaz à l'eau et d'une demi-partie en volume de gaz de synthèse final.

La matière initiale II (produit au cobalt et à circulation) a été obtenue en faisant circuler du gaz à l'eau sur un catalyseur au cobalt à 198°, avec un rapport de circulation de 1 : 3.

La matière initiale III (produit au cobalt et à circulation) a été obtenue en faisant circuler du gaz à l'eau avec un rapport de circulation de 1 : 5 sur un catalyseur au cobalt dilué, à environ 210°.

La matière initiale IV (produit au fer et à circulation) a été obtenue à l'aide de catalyseurs au fer, sous une pression de synthèse de 20 atm., à partir de gaz à l'eau, avec un rapport de circulation de 1 : 2,5, à une température de synthèse à 255-260°.

La matière initiale V (produit au fer et à circulation) a été obtenue à l'aide de catalyseurs au fer sous une pression de 20 atm., à 245-250°, avec du gaz à l'eau circulant dans le rapport de 1 : 2,7.

La matière initiale VI (produit au fer et à circulation) a été obtenue sur des catalyseurs au fer, sous une pression de 20 atm., à 245-250°, avec une circulation de gaz à l'eau dont le rapport était de 1 : 3.

Dans tous les produits de synthèse, la fraction paraffinique a préalablement été éliminée. Les essences initiales M et I-VI ont ensuite chaque fois été décomposées en trois fractions dont les échelles d'ébullition étaient respectivement l'une inférieure à 150°, une autre comprise entre 150 et 220°, et la troisième entre 200 et 275°. Il en est

résulté des mélanges d'hydrocarbures dont la teneur en oléfine est indiquée dans les tableaux suivants (volumes %).

55

TABLEAU 1.

TENEUR EN OLÉFINES DES MÉLANGES INITIAUX D'HYDROCARBURES.

PRODUITS de SYNTHÈSE.	FRANCTIONS BOUILLANT :		
	JUSQU'À 150°.	150-220°.	220-275°.
	p. 100.	p. 100.	p. 100.
M.....	41	29,0	22,5
I.....	56	40,0	27,0
II.....	60	50,5	39,0
III.....	85	75,0	63,0
IV.....	76	66	42
V.....	71	66	59
VI.....	71	67	61

La condensation à l'aide de chlorure d'aluminium a été réalisée de la manière habituelle, en appliquant environ 5 % de chlorure d'aluminium. On indiquera ci-après le détail du mode opératoire.

Lorsque des catalyseurs au cobalt étaient utilisés pour la synthèse des hydrocarbures, la fraction bouillant jusqu'à 150° a été maintenue pendant 4 heures à 25°, pendant 4 heures à 50° et pendant 4 heures à 80°. La fraction bouillant entre 150 et 220° a été traitée pendant 4 heures à 50°, pendant 4 heures à 80° et pendant 4 heures à 100°. La fraction bouillant entre 220 et 275° a été polymérisée pendant 3 heures à 50°, pendant 3 heures à 80°, pendant 3 heures à 100° et pendant 3 heures à 120°.

Dans le cas du traitement de mélanges d'hydrocarbures qui avaient été obtenus avec des catalyseurs au fer, la fraction bouillant jusqu'à 150° a été maintenue pendant 3 heures à 25°, pendant 3 heures à 50°, pendant 3 heures à 80° et pendant 3 heures à 100°. La fraction bouillant entre 150 et 220° a été traitée pendant 3 heures à 50°, pendant 3 heures à 70°, pendant 3 heures à 90° et pendant 3 heures à 100°. La polymérisation de la fraction bouillant entre 220 et 275° a été effectuée pendant une durée de 3 heures à 50°, de 3 heures à 80°, de 3 heures à 100° et de 3 heures à 120°.

Après élimination de l'agent de condensation (chlorure d'aluminium) et neutralisation suffisante du produit de la polymérisa-

90

tion, l'huile de graissage formée a été séparée de la manière habituelle, par distillation de l'essence et de l'huile Diesel présentes.

Les propriétés des huiles de graissage tirées des fractions individuelles sont données dans les tableaux 2 à 4 qui suivent. Les indices de viscosité polaire ont été déterminés selon la méthode d'Ubbelohde.

TABLEAU 2.

10 HUILES DE GRAISSAGE TIRÉES DE LA FRACTION BOUILLANT JUSQU'À 150°.

a) Quantités d'huiles de graissage (poids p. 100)					
MATIÈRES INITIALES.	HUILES À BROCHES. p. 100.	HUILES LUBRIFIANTES pour moteurs. p. 100.			
M.....	2,3	24,0			
I.....	5,9	40,5			
II.....	4,5	43,5			
III.....	3,2	63,0			
IV.....	2,9	64,6			
V.....	2,7	64,0			
VI.....	2,8	68,5			

b) Propriétés des huiles de graissage.					
MATIÈRES INITIALES.	DENSITÉS D ₂₀ .	VISCOSITÉS E (50°).	INDICES de VISCOSITÉ polaire.	ESSAIS de CON-RADSON.	POINTS de SOLIDIFICATION. (°C)
M...	0,845	18,8	2,30	0,07	- 29
I....	0,842	8,9	2,20	0,04	- 30
II...	0,844	9,1	2,14	0,03	- 31
III...	0,847	16,6	1,82	0,02	- 37
IV...	0,846	23,0	1,88	0,04	- 34
V....	0,846	16,2	1,82	0,05	- 35
VI...	0,845	14,3	1,76	0,04	- 33

TABLEAU 3.

15 HUILES DE GRAISSAGE TIRÉES DE LA FRACTION BOUILLANT ENTRE 150 ET 220°.

a) Quantités d'huiles de graissage (poids p. 100).		
MATIÈRES INITIALES.	HUILES À BROCHES. p. 100.	HUILES LUBRIFIANTES pour moteurs. p. 100.
M.....	1,6	19,0
I.....	2,6	29,1
II.....	3,1	36,2
III.....	1,8	50,7
IV.....	1,7	56,4
V.....	2,8	52,7
VI.....	1,6	55,0

b) Propriétés des huiles de graissage.

MATIÈRES INITIALES.	DENSITÉS D ₂₀ .	VISCOSITÉS E (50°).	INDICES de VISCOSITÉ polaire.	ESSAIS de CON-RADSON.	POINTS de SOLIDIFICATION.
M....	0,845	13,2	1,88	0,05	- 30
I.....	0,843	7,4	1,85	0,03	- 34
II....	0,843	6,1	1,69	0,03	- 38
III...	0,846	22,0	1,51	0,02	- 35
IV...	0,845	18,2	1,68	0,05	- 30
V....	0,845	12,4	1,60	0,03	- 32
VI...	0,843	11,8	1,55	0,04	- 30

TABLEAU 4.

20 HUILES DE GRAISSAGE TIRÉES DE LA FRACTION BOUILLANT ENTRE 220 ET 275°.

a) Quantités d'huiles de graissage (poids p. 100).		
MATIÈRES INITIALES.	HUILES À BROCHES. p. 100.	HUILES LUBRIFIANTES pour moteurs. p. 100.
M.....	2,8	10,7
I.....	5,6	20,1
II.....	5,3	29,3
III.....	2,2	39,2
IV.....	1,4	38,3
V.....	1,3	50,2
VI.....	0,7	51,2

b) Propriétés des huiles de graissage.					
MATIÈRES INITIALES.	DENSITÉS D ₂₀ .	VISCOSITÉS E (50°).	INDICE de VISCOSITÉ polaire.	ESSAIS de CON-RADSON.	POINTS de SOLIDIFICATION.
M....	0,843	7,2	1,75	0,06	- 30
I.....	0,843	5,5	1,65	0,05	- 28
II....	0,843	5,8	1,59	0,05	- 28
III...	0,842	10,7	1,42	0,03	- 30
IV...	0,843	12,2	1,56	0,05	- 30
V....	0,843	10,9	1,52	0,04	- 31
VI...	0,844	13,7	1,48	0,05	- 29

Il ressort clairement des tableaux ci-dessus que les essences obtenues à partir du gaz à l'eau en circulation donnent des huiles de graissage qui, malgré leurs bas points de solidification, possèdent des indices de viscosité polaire remarquables. Particulièrement favorable est l'indice de viscosité polaire de celles des huiles de graissage qui ont été obtenues à partir de la matière initiale désignée par III (produit au cobalt et à circulation) qui avait elle-même été obtenue.

nue à l'aide de catalyseurs au cobalt dilués. Dans ce cas, on a obtenu à partir de la fraction bouillant entre 220 et 275°, par exemple, des huiles de graissage ayant un indice de viscosité polaire de 1,42 comme on n'en avait jamais pu obtenir jusqu'à ce jour à partir de produits primaires de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone préparés par ailleurs.

10

RÉSUMÉ :

1° Procédé de fabrication d'huiles de graissage de grande valeur par condensation de produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec du chlorure d'aluminium ou d'autres agents de condensation à action analogue, ce procédé étant caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

20 a. On utilise, à titre de matière initiale, des produits d'hydrogénation de l'oxyde de

carbone qui ont été obtenus avec du gaz à l'eau, en faisant circuler les gaz de synthèse ;

b. La synthèse est réalisée avec des catalyseurs au cobalt dilués et avec des rapports de circulation d'au moins 1:3 à 1:5 environ ;

c. Les produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone utilisés de préférence à titre de matière initiale possèdent un point d'ébullition de 150° et au-dessus, de préférence de 220° et au-dessus ;

2° A titre de produits industriels nouveaux, les huiles de graissage obtenues par la mise en pratique de ce procédé. 35

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

SIMONNOT ET RINUY.