

## SECRETARIAT D'ÉTAT A LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 874.918



477

Procédé pour préparer une substance céroïde.

Société dite : DEUTSCHE ERDÖL-AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 28 août 1941, à 14<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 26 mai 1942. — Publié le 31 août 1942.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 13 septembre 1940. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à la préparation d'une substance particulièrement convenable pour la préparation de vaselines.

5 On sait que la vaseline, dans la mesure où on ne la recueille pas sous forme de résidu semi-solide de la distillation de pé-

10 pétroles contenant de la paraffine pauvres en asphaltes, se prépare par fusion de la paraffine ou de la cérésine avec une huile mi-

15 nérale raffinée convenable. Mais il n'y a qu'un très petit nombre de matières premières possédant les qualités requises pour en préparer un produit donnant parfaite-

20 ment satisfaction quant à son homogénéité, sa transparence et sa souplesse de structure. On a essayé de vaincre cette difficulté par l'adjonction de compléments homogénéisants ou l'emploi d'huiles de constitution déter-

25 Or on a trouvé qu'on peut préparer une vaseline de qualité remarquable sans adjuvants et en employant des huiles les plus diverses à condition de préparer convenablement les constituants solides de la vase-

30 line. Il s'est révélé qu'à partir de certains mélanges notamment de paraffines dures et par un fractionnement suffisamment rigoureux on parvient à isoler une fraction inter-

particulièrement favorables pour l'usage considéré. Suivant la présente invention, on part de la paraffine dure synthétique telle qu'on la recueille par exemple lors de la synthèse de l'essence à partir de mélanges d'oxyde de 35 carbone et d'hydrogène suivant Fischer-Tropsch et on la scinde, par exemple par ressuage ou par précipitation graduelle à partir de solutions, auquel cas on isole une fraction intermédiaire à point de fusion 40 moyen. Une technique particulièrement avantageuse consiste à dissoudre avec application de chaleur, par exemple à une température de 80 à 90° C., la paraffine dure dans un solvant classique des huiles, notam-

45 ment employé pour le déparaffinage, tel que certains hydrocarbures ou mélanges d'hydrocarbures, en particulier l'essence lourde, ou que des hydrocarbures chlorés, comme le dichloréthane, le chloro-benzène, le trichloro-

50 réthylène, etc., à éliminer les constituants à poids moléculaire élevé éventuellement demeurés non dissous et à refroidir ensuite progressivement la solution jusqu'à ce que la fraction qui demeure en solution ait un 55 point de solidification compris entre environ 40 et 60° C. ou même entre des limites plus étroites (45 à 55° C.), à quoi l'on peut parvenir sans difficultés par prélèvement d'échantillons ou par essais sur de petites 60

Prix du fascicule : 10 francs.

quantités. On élimine alors le résidu et l'on refroidit à nouveau la solution. Il faut que le point de solidification de la fraction de paraffine ainsi recueillie, après expulsion du solvant et refusion à l'effet d'obtenir un mélange intime, soit d'environ 55 à 65° C. Ce point de solidification dépend un peu du point de goutte qu'on désire obtenir pour la vaseline qu'il s'agit de préparer ainsi que de la nature de l'huile dont on dispose pour cette préparation. On le choisira généralement entre 60 et 62° C. On interrompt le refroidissement dès que le point de solidification de la fraction de paraffine recueillie menace de tomber au-dessous du point de solidification prévu. Comme cet instant, pour diverses paraffines dures et pour un solvant déterminé, correspond assez exactement à une seule et même température de refroidissement, il suffit en général de déterminer par un simple essai préalable au moyen d'une paraffine dure quelconque la température de refroidissement à maintenir pour le solvant choisi dans chaque cas. Lorsqu'on change de solvant il faut alors déterminer à nouveau la température de refroidissement.

Le solvant peut être le même dans les deux étapes de refroidissement, comme il peut aussi être différent; on peut employer par exemple de l'essence dans la première et du dichloréthane dans la seconde. Dans la première étape le refroidissement peut s'effectuer uniformément, mais aussi par paliers, lorsqu'on désire obtenir des paraffines dures de structures différentes. Il y a intérêt à ce que le refroidissement dans la première étape ait lieu plutôt lentement et se poursuive durant par exemple huit heures et plus, tandis que dans la seconde étape on peut refroidir plus rapidement, par exemple en cinq heures et moins. Lorsqu'on utilise pour la séparation un filtre rotatif il est avantageux de diluer avant de la filtrer la solution refroidie jusqu'à la température de filtrage au moyen d'un peu de solvant à la même température.

La cire obtenue de cette manière sous forme d'une fraction intermédiaire donne, après élimination du solvant qui y adhère et refusion en présence par exemple de trois fois autant d'un raffinat sélectif tiré d'un

pétrole allemand et ayant à la température de 50° C. une viscosité Engler de 10°, une vaseline qu'il n'est guère possible de distinguer de la vaseline naturelle par son aspect et ses propriétés.

La paraffine dure qu'on recueille dans la première étape convient remarquablement pour durcir la paraffine à bougies; quelques centièmes suffisent déjà pour élever notablement le point de solidification. Par exemple, 4% suppriment pratiquement la tendance au fléchissement d'une bougie complètement flexible à la température de 30° C. Quant à la paraffine molle qui demeure en solution après qu'on a recueilli la cire à pommade, elle peut servir de manière connue comme agent d'imprégnation ou comme matière première pour la préparation d'acides gras par oxydation.

*Exemple 1.* — De 100 kg. d'une paraffine dure synthétique ayant un point de solidification de 92° C. faire à chaud une solution limpide dans 200 kg. de White spirit et refroidir lentement en treize heures cette solution jusqu'à ce que la fraction demeurant en solution n'ait plus qu'un point de solidification compris entre 45 et 55° C. En effectuant le filtrage à une température de + 20° C. on obtient 65 kg. de résidu de filtrage, calculé sans solvant. Continuer à refroidir le filtrat jusqu'à une température de — 10° C. et le filtrer à nouveau. Après expulsion du solvant par soufflage on obtient 18 kg. de cire pour la fabrication de vaseline ayant un point de solidification de 58° C. et 17 kg. de paraffine molle ayant un point de solidification de 26° C.

*Exemple 2.* — Refondre 100 kg. de paraffine dure provenant de la synthèse d'hydrocarbures et ayant un point de solidification de 96° C. et la verser dans 400 kg. de chlorure d'éthylène également chauffés. Il se produit alors un léger trouble qui peut aussi passer inaperçu. Refroidir ensuite très progressivement tout en agitant jusqu'à une température de 40° C. éliminer la paraffine dure qui s'est séparée, poursuivre en une heure le refroidissement du filtrat jusqu'à une température de 20° C. et filtrer à nouveau. Après expulsion du solvant on obtient 13 kg. de cire pour la fabrication

de vaseline ayant un point de solidification de 62, 5° C. et 20 kg. de paraffine molle ayant un point de solidification de 34° C.

*Exemple 3.* — Dissoudre à une température d'environ 90° C. 100 kg. de paraffine dure, de la même provenance que celle de l'exemple 2, dans 200 kg. de white spirit. Si dans tel ou tel cas l'opération de dissolution se déroulait trop lentement on pourrait sans crainte élever encore la température tout en se garantissant contre les pertes par évaporation en opérant sous un condenseur à reflux. Refroidir lentement la solution tout en l'agitant jusqu'à ce que la paraffine demeurant en solution ait un point de solidification d'environ 52° C., ce qui correspond à une température de filtrage de + 20° C., cependant que la paraffine dure se sépare. Éliminer celle-ci par filtrage, puis expulser par soufflage le solvant du résidu et du filtrat. Dissoudre à chaud le résidu de ce dernier, soit 28 kg. dans 112 kg. de chlorure d'éthylène, refroidir à nouveau la solution à une température de + 20° C., filtrer le mélange et expulser le solvant du résidu de filtrage et du filtrat. On obtient au total 72 kg. de paraffine dure ayant un point de solidification de 98° C. 12 kg. de cire pour la fabrication de vaseline ayant un point de solidification de 61° C. et 16 kg. de paraffine molle ayant un point de solidification de 32° C.

RÉSUMÉ :

1° Emploi d'une étroite fraction à point de solidification moyen tirée de la paraffine dure provenant de la synthèse d'hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène suivant Fischer-Tropsch pour la préparation de la vaseline.

2° Emploi de la paraffine dure à point de solidification relativement élevé recueillie lors de la préparation de la fraction étroite

tirée suivant le paragraphe 1 de la paraffine dure provenant de la synthèse d'hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène suivant Fischer-Tropsch pour durcir la paraffine à bougies.

3° Emploi de la paraffine molle subsistant après l'élimination des fractions suivant les paragraphes 1 et 2 à partir de la paraffine dure provenant de la synthèse d'hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène suivant Fischer-Tropsch :

a. Comme agent d'imprégnation,

b. Comme matière première pour la préparation d'acides gras et autres par oxydation.

4° Procédé pour recueillir une fraction étroite à point de solidification moyen à partir de la paraffine dure provenant de la synthèse d'hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène suivant Fischer-Tropsch, consistant à dissoudre avec application de chaleur la paraffine dure dans un solvant des huiles, comme les hydrocarbures aliphatiques et notamment l'essence lourde, ou des hydrocarbures chlorés comme par exemple le dichloréthane, à refroidir la solution, le cas échéant en plusieurs étapes et tandis que les fractions peu fusibles se séparent, jusqu'à ce que la paraffine qui demeure en solution ait un point de solidification d'environ 40 à 60° C., avantageusement de 45 à 55° C., puis à éliminer cette paraffine par un nouveau refroidissement, dans le même solvant ou dans un autre, jusqu'à ce que la fraction recueillie ait un point de solidification moyen de 55 à 65° C., avantageusement d'environ 60° C.

Société dite :

DEUTSCHE ERROL-AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

ELÉTRY.