

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

3702

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 792.021

**Procédé de traitement des produits de la synthèse de l'essence de pétrole, à partir des oxydes de carbone et d'hydrogène, pour obtenir une essence anti-détonante et des huiles de graissage de haute valeur.**

Société dite STUDIEN-UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT m. b. H. résidant en Allemagne.

**Demandé le 3 juillet 1935, à 16<sup>h</sup> 19<sup>m</sup>, à Paris.**

**Délivré le 14 octobre 1935. — Publié le 21 décembre 1935.**

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 19 juillet 1934. — Déclaration du déposant.)

On sait que, dans la synthèse de l'essence, sous la pression ordinaire, à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on obtient un produit brut composé d'hydrocarbures aliphatiques ayant les points d'ébullition les plus divers et contenant principalement, en plus des mono-oléfines, des hydrocarbures saturés tels que la gazoline, l'essence légère, l'essence lourde, l'huile d'éclairage, l'huile de chauffage et de la paraffine solide. Il est dans la nature de ces produits que les sortes d'essence obtenues ne satisfont que jusqu'à un point d'ébullition d'environ 100°, aux grandes exigences actuelles relativement aux propriétés antidétonantes, même lorsqu'on fait en sorte, par le choix des conditions de préparation, de la composition du gaz et de la nature du catalyseur, qu'il y ait la plus de mono-oléfines possible dans l'essence. On a constaté d'autre part (voir Brennstoffchemie 15, 229 (1934), que l'on peut faire des huiles de graissage d'une valeur particulièrement grande, au moyen d'agents de condensation, à partir des mono-oléfines de la fraction comprise entre 100 et 250° et au-dessus. Pour traiter autant que possible tous les produits de la synthèse de l'essence en vue d'obtenir les substances que l'on dé-

sire particulièrement, c'est-à-dire de l'essence antidétonante et des huiles de graissage de haute valeur, le procédé suivant a été reconnu particulièrement avantageux.

On prend le produit brut de la synthèse de l'essence, à la pression ordinaire, à partir des oxydes du carbone et d'hydrogène, et on en sépare d'abord l'essence légère, bouillant jusqu'à 100° environ. On reprend ensuite l'essence bouillant à des températures supérieures et on la débarrasse de la paraffine solide, soit par distillation, soit d'une autre façon, par exemple par refroidissement ou au moyen de solvants ou par un traitement thermique. À partir des oléfines contenues dans ces fractions à point d'ébullition plus élevé, on prépare, par l'action d'agents de condensation, directement ou après dilution, ou après une opération d'enrichissement, des huiles de graissage se solidifiant à basse température. La préparation des huiles de graissage à ce moment est importante, parce qu'à ce moment, c'est-à-dire avant le cracking, il n'y a pas encore d'autres éléments, tels que des hydrocarbures aromatiques par exemple, qui sont soumis à l'action d'un agent de condensation tel que le chlorure d'aluminium, et qui se joindraient à l'huile de graissage en nuisant

**Prix du fascicule : 5 francs.**

à ses propriétés. On procède ensuite à une distillation, de préférence à l'aide du vide. distillation après laquelle les huiles de graissage restent, tandis que les huiles de transformateurs et les huiles à broches passent encore tout juste. Tout ce qui ne s'est pas transformé en produits de haute qualité de ce genre est soumis, le cas échéant, après addition de la paraffine tendre séparée avant la fabrication de l'huile de graissage, à une opération de cracking quelconque capable de produire des essences antidétonantes. On peut ensuite mélanger, en proportion quelconque, l'essence légère mentionnée dans le préambule et l'essence de cracking qui a été produite, ou bien aussi les utiliser séparément, suivant les sortes d'essence que l'on désire. Ce mode opératoire permet de traiter finalement, abstraction faite d'un petit résidu oléagineux de la pyrolyse, tous les produits bruts liquides de la synthèse de l'essence pour les transformer en essence antidétonante et en huiles de graissage de haute valeur. Par ce mode opératoire, on obtient en premier lieu une essence légère aussi antidétonante que celle de Bakon, en outre des essences de cracking ayant un coefficient d'octane de plus de 70, et finalement, le mode opératoire combiné décrit fournit des huiles de graissage de haute valeur dont les hauteurs polaires de viscosité sont comprises entre 1,6 et 2,6, et dont la viscosité absolue est simplement une question de concentration par distillation.

On décrira l'invention en détail en se basant sur un exemple de réalisation.

On prend, pour le traitement, 100 kg. d'un produit brut ayant été préparé à la pression ordinaire à partir de gaz à l'eau au moyen d'un catalyseur constitué par du cobalt métallique et de l'oxyde de zinc, à une température de réaction d'environ 200° C. Ce produit, qui a la limpidité de l'eau, a une densité de 0,72 à 20° C. et il est constitué par 45 % environ d'hydrocarbures oléfiniques. On distille d'abord à la pression ordinaire dans un alambic en fer, jusqu'à ce que la température de la vapeur soit de 125°. On obtient ainsi 42 kg. d'une essence légère d'une densité de 0,67 à 20° et ayant une teneur en oléfines de 60 % en volume. Le coefficient d'octane, déterminé

par la méthode CFR-Motor, est de 65. On continue ensuite la distillation du produit brut jusqu'à une température de vapeur de 250°, et l'on obtient 37 kg. d'un produit distillé qui est de l'essence lourde. Le résidu de la distillation, soit 21 kg., se solidifie en refroidissant, par suite de sa forte teneur en paraffine tendre, pour donner un gâteau de paraffine.

L'essence lourde provenant de la distillation a une densité de 0,71 et une teneur en oléfines de 40 %; on traite de la façon suivante pour la transformer en huile de graissage. On mélange d'abord le produit avec 1 kg. de chlorure d'aluminium industriel anhydre, à la température ambiante, dans un vase de polymérisation en fer, muni d'un agitateur ayant une bonne efficacité, puis on porte la température de réaction à 120°, en deux heures. On agite bien à cette température pendant 6 heures encore, puis on laisse refroidir. Le produit de la réaction se sépare alors en deux couches dont l'une, la couche inférieure, est constituée par un composé d'addition de chlorure d'aluminium pouvant servir de catalyseur pour d'autres transformations. Pour obtenir l'huile de graissage, on épure d'abord la couche d'huile supérieure avec 1 % environ de Kaolin, puis on la soumet à la distillation. On pousse celle-ci jusqu'à une température de vapeur de 250° à la pression ordinaire, et on la continue immédiatement après dans le vide, à 15 mm. de Hg jusqu'à une température de vapeur de 200°. On obtient ainsi 25 kg. d'un produit distillé ne contenant presque plus d'hydrocarbures oléfiniques et qu'on mélange, pour le transformer en essence antidétonante, avec le résidu, à point d'ébullition élevé, de la première distillation. Après la distillation dans le vide le résidu est constitué par 10,5 kg. d'une huile de graissage ayant les propriétés suivantes : densité à 20° : 0,840; viscosité 20,8° E à 20° et 4,66° E à 50°; hauteur polaire de viscosité 1,90; se solidifiant à - 36° C.

En vue de la transformation en essence antidétonante, on reprend le résidu de la première distillation, résidu qui contient de la paraffine tendre et qui pèse 21 kg., on le mélange avec le produit distillé (25 kg.)

5 pauvre en oléfines, qui provient de la préparation de l'huile de graissage, et on soumet le tout à une opération de cracking. On obtient ainsi 39 kg. d'une essence de cracking dont le coefficient d'octane est de 75.

10 On réussit donc, par le traitement du produit brut de la synthèse de l'essence, par le procédé sur lequel est basée la présente invention, à obtenir, à partir du produit  
15 brut de la synthèse de l'essence, 42 % en poids d'essence primaire, dont le coefficient d'octane est de 65, 39 % en poids d'essence de cracking dont le coefficient d'octane est de 75, et 10,5 % en poids d'une huile de  
20 graissage de haute valeur, dont la hauteur polaire de viscosité est de 1,90.

RÉSUMÉ.

Procédé de traitement des produits de la synthèse de l'essence à partir des oxydes du

20 carbone et d'hydrogène pour les transformer en essence antidétonante et en huiles de graissage de haute valeur, par séparation des essences légères déjà suffisamment antidétonantes par elles-mêmes jusqu'à 100° C. ou un peu au-dessus, et par cracking des  
25 éléments ayant un point d'ébullition plus élevé, pour les transformer en essence antidétonante, procédé caractérisé par le fait que l'on polymérise, avant le cracking et après la séparation de la paraffine, pour les  
30 transformer en huiles de graissage, les mono-oléfines contenues dans les éléments ayant un point d'ébullition plus élevé.

Société dite : STUDIEN-UND  
VERWERTUNGSGESELLSCHAFT m. b. H.

Par procuration :  
Société BRANDON, SIMONOT et RENVY.