

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 809.226

Procédé de fabrication d'huiles de graissage.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 27 juillet 1936, à 16^h 26^m, à Paris.

Déposé le 3 décembre 1936. — Publié le 26 février 1937.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 24 août 1935. — Déclaration du déposant.)

On a déjà proposé, pour fabriquer des huiles de graissage, de condenser des distillats de pétrole ayant une teneur élevée en carbures d'hydrogène non saturés, aux températures ordinaires, ou supérieures, en présence d'un catalyseur tel que le chlorure d'aluminium. Après séparation des parties non transformées et après la préparation habituelle, on obtient des huiles de graissage à bas point de solidification. On a également déjà proposé d'utiliser comme matières de départ des produits de cracking. Ainsi, par exemple, on utilise dans ce but les carbures d'hydrogène obtenus par cracking des huiles de pétrole et autres mélanges de carbures d'hydrogène.

Pour obtenir des huiles de graissage avec un rendement satisfaisant et qui satisfassent à toutes les conditions industrielles, en particulier qui présentant un point de solidification bas, et une faible modification de la viscosité lors d'un changement de température, on a cru pendant longtemps que l'on devait partir d'un mélange de carbures d'hydrogène qui consistait, en totalité, ou pour la plus grande partie, en carbures d'hydrogène aliphatiques, solides à la température ordinaire.

On a constaté maintenant que, en appli-

quant les produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone comme matière de départ pour la fabrication d'huiles de graissage, on n'était pas limité aux mélanges de carbures d'hydrogène qui consistent, en totalité ou pour la plus grande partie, en carbures d'hydrogène aliphatiques, solides à la température ordinaire. Au contraire, on peut utiliser également des mélanges de carbures d'hydrogène à point d'ébullition bas et partir de différentes fractions qui bouillent à plus de 150°. Conformément à l'invention, on applique donc, comme matières de départ, pour la fabrication d'huiles de graissage par cracking et polymérisation subséquente des mélanges obtenus par cracking, les fractions bouillant à plus de 150° des mélanges de carbures d'hydrogène, obtenus par transformation catalytique de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène. La condensation des mélanges de carbures d'hydrogène ainsi obtenus et riches en composés non saturés s'effectue de la façon actuellement en usage. On obtient, de cette façon, un rendement sensiblement plus élevé en huile de graissage intéressante, par rapport à la quantité introduite de produits de cracking. En outre, les produits à base d'huile de graissage obtenus

Prix du fascicule : 6 francs.

présentant, en plus d'un point de solidification bas, cette propriété particulièrement recherchée que la viscosité ne varie que faiblement en fonction des variations de température. En outre, le procédé selon l'invention permet d'utiliser plus souvent le chlorure d'aluminium pour la transformation continuellement répétée de charges fraîches de produits de cracking, de sorte que, de cette façon, on réalise une économie sensible en agents de condensation et également, dans l'ensemble, on réalise une plus grande économie dans le procédé d'obtention d'huiles de graissage.

Le procédé peut être mis en œuvre, par exemple, en transformant, de façon connue, en carbures d'hydrogène liquides un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à la pression ordinaire et à des températures relativement modérées, en utilisant des catalyseurs appropriés. Les fractions bouillant à plus de 150° des produits de transformation, sont ensuite soumises à un cracking, les conditions de cracking étant choisies de façon telle qu'il se forme un mélange de carbures d'hydrogène, riche en carbures d'hydrogène non saturés. On effectue ce cracking desdites fractions des carbures d'hydrogène liquides obtenus à partir d'oxydes de carbone et d'hydrogène, de préférence à pression moyenne, par exemple 12 à 15 atmosphères, et à des températures comprises entre 450 et 550°. Les produits résultant du cracking, qui présentent une teneur élevée en carbures d'hydrogène non saturés, sont traités en totalité ou en partie, c'est-à-dire après que certaines fractions ont été éliminées par distillation, de façon connue en soi, à l'aide de chlorure d'aluminium anhydre ou d'agents analogues provoquant une condensation, et l'on obtient alors par condensation ou polymérisation des huiles visqueuses qui présentent, de façon extrêmement favorable, les propriétés des huiles de graissage. La viscosité des produits obtenus ne dépend que dans une mesure extrêmement faible de la température, c'est-à-dire que ces produits ont une valeur de viscosité extrêmement favorable, et d'autre part ils présentent un point de solidification si bas que l'huile de graissage obtenue synthétiquement est en-

core efficace comme lubrifiant, même à des températures extérieures ou de fonctionnement basses. On obtient des huiles de graissage particulièrement utilisables en appliquant les fractions des produits de cracking bouillant jusqu'à 200°. Ces huiles se distinguent, avant tout, par un point de solidification remarquablement bas. Par exemple, on obtient des huiles de graissage qui ont une valeur de viscosité de 1,75 à 1,9, une viscosité absolue de 19 à 22° E. à 50°, et un point de solidification de -32 à -20. On peut mentionner aussi particulièrement la résistance extrêmement élevée au déchirement de la pellicule d'huile dans des paliers fortement chargés. C'est justement grâce à cette propriété que l'huile de graissage, en particulier en combinaison avec un point de solidification bas, convient particulièrement bien pour beaucoup d'applications. De même, les propriétés des huiles de graissage obtenues selon l'invention en ce qui concerne la tendance à la formation de résine, ainsi qu'à la formation de carbone par cokéfaction, ne le cèdent à aucun point de vue aux qualités correspondantes des meilleures huiles de graissage.

Les agents de condensation nécessaires pour la polymérisation et la condensation des produits de cracking obtenus de la façon indiquée sont appliqués en quantités telles qu'ils restent dans les limites habituelles. On a constaté, toutefois, que la matière de départ appliquée suivant l'invention permet d'utiliser plusieurs fois l'agent de condensation pour la condensation de nouvelles charges de carbures d'hydrogène de départ. La couche qui reste après l'enlèvement des produits de transformation, et qui contient l'agent de condensation, doit par suite, conformément à une autre caractéristique de l'invention, être utilisée plusieurs fois pour des réactions de condensation équivalentes. De préférence, en utilisant à plusieurs reprises l'agent de condensation déjà utilisé, on doit augmenter chaque fois, de façon correspondante, la température de condensation. Cette mesure, cependant, entraîne une économie sensible en agents de condensation nécessaires pour la réalisation du procédé, et, en ce cas, on n'observe pas que la qualité des huiles de

grainage diminue lorsqu'on utilise plusieurs fois l'agent de condensation. Le catalyseur utilisé lors d'une première application a été utilisé de nouveau, par exemple 5 8 fois, pour la réaction de condensation avec de nouvelles charges, sans avoir été épuisé. Alors que, par les procédés jusqu'ici pour la fabrication d'huiles de grainage synthétiques, il était nécessaire, 10 pour 6 à 10 parties d'huile de grainage obtenue, d'utiliser une partie de chlorure d'aluminium, le présent procédé de fabrication d'huiles de grainage permet de utilisant plusieurs fois le même catalyseur, de 15 réduire la quantité nécessaire à, au moins, 1 dixième.

De même, l'économie obtenue en agents de condensation avec le procédé selon l'invention grâce à ce que l'on traite plusieurs 20 fois le chlorure d'aluminium utilisé avec de nouvelles charges de produits de départ à condenser, ne pouvait être prévue en aucune façon. Au contraire, il était à craindre que les mélanges de carbures d'hydrogène 25 obtenus par cracking rendissent inutilisable le catalyseur au bout de très peu de temps du fait de leur teneur en constituants ayant tendance à former de la résine. En fait, c'est le contraire qu'on a constaté.

30 Les parties de carbures d'hydrogène qui ne sont pas transformées par la condensation des produits de cracking liquides peuvent être de nouveau soumises à un cracking et à un traitement ultérieurs après séparation 35 des huiles de grainage.

On va décrire l'invention plus en détail au moyen des exemples suivants :

40 *Exemple 1.* — On fait passer à environ 100° et à pression atmosphérique, sur un catalyseur au cobalt un gaz constitué par une partie en volume d'oxyde de carbone et deux parties en volume d'hydrogène et dont on a retiré les composés du soufre. On obtient un gaz de réaction dont on peut séparer, 45 après refroidissement, des carbures d'hydrogène liquides. On fait alors passer les gaz de la réaction sur du charbon actif pour en retirer des essences restées gazeuses et à bas point d'ébullition. On soumet au 50 cracking sous pression de huit atmosphères, et à une température de 49°, les parties bouillant au-dessus de 150° de carbures

d'hydrogène liquides obtenus. Des produits de cracking obtenus, on sépare la fraction distillant jusqu'à 200°, qui présente, à 20°, 6 une densité de 0,703. Ce distillat est mis en réaction avec 5 % de chlorure d'aluminium pendant 48 heures, en refroidissant à moins 20°, dans un agitateur. Le produit de la réaction, dont on a retiré le matière de contact par lavage à l'eau, est distillé dans le vide après séchage et traitement à la terre à blanchir. Pour 100 parties de produit de cracking introduit, on obtient 53 parties d'huile à partir de laquelle, après séparation d'huile à machine à glace, on peut obtenir 43 parties d'une huile de grainage de très grande valeur.

70 *Exemple 2.* — De l'essence de cracking fabriquée comme dans l'exemple 1 est séparée par distillation jusqu'à 230°. Elle a une densité de 0,715 à 20° et une teneur en carbures d'hydrogène non saturés de 39,2 volumes pour cent, déterminée par le procédé de Kettwinkel. Cette fraction sert 75 comme matière de départ pour l'opération de condensation. A 90° dans un agitateur et pendant 24 heures, on polymérise 100 parties de ce produit de cracking avec 5 parties de chlorure d'aluminium frais. Le produit de la réaction est séparé de la couche de liquide renfermant le catalyseur qui est 80 utilisé de nouveau pour transformer une même quantité de produit de cracking nouvellement introduit. On laisse les matières 8 réagir pendant 24 heures à une température de 55° et en procédant de la même façon on sépare les huiles obtenues de la couche de liquide contenant le catalyseur. 9 La couche de matière de contact obtenue dans ce procédé est alors de nouveau amenée à réagir pendant 24 heures à 90° avec du produit de cracking frais. On répète l'opération de la même façon à 120°, à 145° et à 170° toujours avec le même agent de con- 9 densation. L'opération totale donne, avec les 600 parties de produit de cracking introduit, un rendement en huiles de grainage de 52 %, se décomposant pour les différentes charges comme suit : première 10 charge, 43 parties; deuxième charge, 52 parties; troisième charge, 55 parties; quatrième charge, 58 parties; cinquième charge, 57 parties et sixième charge, 50 parties.

Les huiles présentent les mêmes propriétés remarquables qui ont déjà été décrites en détail dans ce qui précède.

résumé.

- 5 Procédé de fabrication d'huiles de graissage à partir des produits de transformation provenant de l'hydrogénation d'oxydes de carbone, procédés caractérisés par les points suivants, ensemble ou séparément :
- 10 1° On soumet en totalité ou en partie au cracking les fractions bouillant au-dessus de 150° des produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone et, à la suite de ce traitement, les mélanges de carbures d'hydrogène résultants riches en composés non saturés sont
- 15 condensés en totalité ou en partie, de façon connue en soi, avec des agents de condensation tels que par exemple le chlorure d'aluminium pour donner des huiles de grai-
- 20 sage;

2° Le cracking des fractoins liquides obtenues à partir d'oxydes de carbone et d'hydrogène se fait à des températures comprises entre environ 450 et 550° et à une pression de 8 à 15 atmosphères environ; 25

3° Les parties bouillant jusqu'à 200° des mélanges de carbures d'hydrogène provenant du cracking et riches en composés non saturés sont soumises à la condensation donnant des huiles de graissage; 30

4° Les agents de condensation utilisés pour la condensation des produits de cracking liquides sont utilisés plusieurs fois, de préférence en augmentant chaque fois la température de condensation pour une nouvelle réaction de condensation. 35

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société Braunow, Simonow et Ruyw.