

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 813.766

Procédé de fabrication d'huiles de graissage.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 19 novembre 1936, à 16^h 13^m, à Paris.

Délivré le 1^{er} mars 1937. — Publié le 8 juin 1937.

(6 demandes de brevets déposées en Allemagne les 20 décembre 1935, 23 juin et 17 août 1936. —
Déclaration du déposant.)

Il est connu, dans la fabrication des huiles de graissage synthétiques, d'utiliser comme matières de départ des mélanges d'hydrocarbures contenant des hydrocar-
5 bures volatils non saturés et de condenser ces mélanges à l'aide d'agents de condensation appropriés. Des matières de départ appropriées peuvent par exemple être obtenues par le cracking ou la déshydratation catalytique d'huiles d'hydrocarbures.
10 On a obtenu des résultats particulièrement avantageux à l'aide d'essence riches en oléfines qui ont été préparées en partant des hydrocarbures volatils, de point d'ébullition supérieur à 100°, résultant de la conversion catalytique de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène réalisée, à la pression ordinaire et à des températures modérément élevées. Dans le cracking des
15 hydrocarbures susmentionnés, on choisit les conditions de cracking de façon qu'on obtienne une essence riche en hydrocarbures non saturés mais ne contenant pas ou ne contenant que de faibles quantités
20 d'hydrocarbures aromatiques, laquelle essence est traitée ensuite en tout ou en partie, c'est-à-dire après que des fractions déterminées ont été éliminées par distillation d'une manière connue en soi, par du chlo-
25 rure d'aluminium anhydre ou d'autres

agents à action de condensation, de telle sorte que des huiles visqueuses sont obtenues par condensation et polymérisation. L'agent de condensation utilisé une première fois dans la condensation des
35 mélanges d'hydrocarbures oléfiniques peut être réutilisé plusieurs fois pour la même réaction de condensation, si l'on élève chaque fois d'une façon correspondante la température de conversion dans les réactions de condensation suivantes. Par cette
40 réutilisation multiple de la même quantité de catalyseur pour de nouvelles réactions de condensation, on diminue extrêmement la dépense en agents de condensation.
45 Après plusieurs conversions répétées de la même masse de catalyseur, l'efficacité du catalyseur devient toutefois finalement si faible qu'il faut remplacer cette masse par de nouvelles quantités de catalyseur, étant
50 donné qu'un accroissement supplémentaire de la température de condensation nuirait au processus de la réaction.

On avait en outre découvert que le catalyseur rendu inactif par la réalisation de
55 plusieurs conversions peut être régénéré par l'addition de faibles quantités — quelques pour cents seulement — de catalyseur frais, dans une mesure si grande qu'on peut l'utiliser à nouveau pour une série de réac-
60

Prix du fascicule : 6 francs.

tions de condensation en appliquant initialement des températures basses et en élevant chaque fois la température de condensation.

5 On a maintenant découvert qu'on peut réaliser une économie encore plus grande en agents de condensation si, dans la première réaction de condensation, on n'utilise en proportion de l'essence riche en oléfines, qu'une quantité si faible de chlorure d'aluminium ou d'un autre agent de condensation qu'elle ne serait nullement suffisante pour effectuer une conversion étendue de l'essence dans la réalisation du procédé de condensation entre les limites d'un seul échelon de températures. On obtient une conversion complète de l'essence riche en oléfines, en réalisant la condensation en un seul stade de procédé suivant l'invention, en raison du fait qu'on élève progressivement, que ce soit d'une façon continue ou par échelons, la température de conversion au cours de la réaction de condensation. Ce mode de travail présente le grand avantage que, avec une quantité de chlorure d'aluminium donnée, on peut convertir en une seule charge des quantités d'essence notablement plus grandes que cela est possible lorsque des essences non saturées sont converties avec une quantité égale de chlorure d'aluminium en appliquant une température de condensation constante. Pour pouvoir de cette manière convertir également une grande quantité d'essence non saturée avec une quantité donnée de chlorure d'aluminium, il était nécessaire de répartir la quantité d'essence entre plusieurs charges et d'appliquer l'agent de condensation utilisé dans la réaction de condensation précédente pour la conversion de la charge d'essence suivante en élevant chaque fois la température de conversion. Par ce moyen, des séparations beaucoup plus fréquentes de la couche de catalyseur et des traitements beaucoup plus fréquents des produits de la réaction avaient jusqu'ici été nécessaires, alors que, dans le mode de travail suivant l'invention, ces opérations ne sont effectuées qu'une seule fois pour le traitement d'une même quantité d'essence.

50 On a en outre constaté qu'on peut encore réaliser une économie en agents de

condensation tels que le chlorure d'aluminium si, après que la température maximum a été atteinte, c'est-à-dire après l'achèvement de la conversion, on ajoute au chlorure d'aluminium épuisé une petite quantité de chlorure d'aluminium frais, après quoi la conversion d'une nouvelle charge d'essence de cracking, par exemple, peut de nouveau commencer à basse température.

L'exemple suivant fera comprendre ce procédé plus en détail :

1.000 gr. d'une essence de cracking ayant une densité de 0,692 à 20° et une teneur de 45 % en hydrocarbures non saturés ont été additionnés de 10 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et soumis à une réaction de condensation en augmentant progressivement et d'une façon continue la température. Celle-ci, qui était initialement de 20°, a été élevée d'une façon continue jusqu'à 100° au cours d'une période de 120 heures. A l'achèvement de la conversion, on a séparé la couche d'essence, contenant l'huile de graissage formée, de la couche de contact, qui consistait en du chlorure d'aluminium et en des composés doubles de chlorure d'aluminium et, par distillation, on a extrait de cette couche 424 gr. d'huile de graissage. Le rapport de l'huile de graissage obtenue au chlorure d'aluminium introduit était par suite 42:1. Après addition d'une faible quantité de chlorure d'aluminium anhydre frais (environ 10-20 % de la quantité premièrement introduite) à la couche de catalyseur séparée, on peut de nouveau utiliser cette couche pour convertir de l'essence de cracking, en commençant de nouveau à de basses températures, par exemple 20°.

On a en outre découvert qu'il est nécessaire que la chaleur engendrée dans la réaction de condensation soit dissipée dans chaque stade de la condensation à des températures appropriées. En d'autres termes, au lieu de dissiper arbitrairement la chaleur comme on le faisait jusqu'à ce jour, il faut avoir soin que, à partir du moment où commence la réaction, la chaleur qui se développe ne soit dissipée que dans la mesure où cette dissipation laisse subsister une élévation lente de la température, jusqu'à une

température finale déterminée, pendant toute la durée de la condensation. Ceci sera mieux compris par les résultats des essais suivants :

5 Dans un récipient bien isolé, on a introduit et agité une essence de cracking avec du chlorure d'aluminium. La chaleur de la polymérisation a porté rapidement le mélange à 70°. A cette température, on a
10 commencé le refroidissement et dissipé la chaleur alors développée. Dans le traitement, on a constaté qu'une polymérisation intense avait eu lieu, mais qu'il en était résulté principalement des produits de
15 condensation de faible poids moléculaire. Ayant fait réagir la même essence de cracking dans le même récipient avec la même quantité de chlorure d'aluminium, mais en ayant soin dès le début de dissiper la chaleur développée de telle manière qu'une
20 élévation lente de la température, également jusqu'à 70°, s'effectue au cours de 12 heures, on a obtenu comme produit de polymérisation des huiles de valeur à haut
25 degré de polymérisation, avec un très bon rendement. Par contre, dans un troisième essai, dans lequel le refroidissement avait été trop intense, l'élévation de température a été contre-carrée, la réaction a été freinée
30 et il ne s'est effectué pratiquement aucune polymérisation.

On a en outre découvert qu'il est recommandable de commencer la condensation des hydrocarbures non saturés à des températures aussi basses que possible, par exemple
35 0°-30°, et de diminuer l'intensité de la réaction, qui est en soi rapide, par un refroidissement correspondant, de telle manière que la chaleur résultant de la polymérisation n'occasionne qu'une élévation lente
40 de la température dans le récipient de conversion et que la température finale qui se produit dans la condensation au cours d'une période de 8 à 20 heures ne dépasse
45 pas 60-80°, dans le cas d'huiles lourdes, et 100-120°, dans le cas d'huiles légères.

Le refroidissement de la charge d'essence en cours de réaction peut être effectué soit par un refroidissement extérieur, soit
50 par un refroidissement intérieur — direct ou indirect — soit encore par une combinaison de ces deux moyens, et il est avan-

tageux de secourir l'uniformisation de la chaleur dans le récipient de réaction par une agitation vive du mélange de réaction. 55

Il est très difficile de régler exactement la température dans ces réactions en raison de la constitution physique des couches de contact qui se produisent dans la conversion des huiles non saturées à l'aide de
60 l'agent de condensation, par exemple $AlCl_3$. D'une part, un refroidissement extérieur, accompagné d'une agitation du mélange de réaction, n'est généralement pas suffisant pour éliminer du récipient de réaction,
65 avec une rapidité suffisante, les grandes quantités de chaleur engendrées dans la réaction de condensation; d'autre part, une dissipation supplémentaire de la chaleur par l'application de surfaces de refroidissement appropriées n'est pratiquement
70 pas réalisable en raison de la constitution difficile des couches de contact. On a aussi déjà proposé, dans la fabrication d'huiles visqueuses par condensation de mélanges
75 d'hydrocarbures non saturés, d'ajouter à la masse de réaction des huiles indifférentes et de diminuer ainsi la teneur en substances réactives et la quantité de chaleur engendrée. Cette façon de procéder présente l'in-
80convénient que de grandes quantités de diluants doivent être ajoutées et, lorsque la réaction est terminée, éliminées par distillation des huiles visqueuses obtenues.

On a en outre découvert qu'il est recommandable d'ajouter aux huiles non saturées
85 à convertir des substances indifférentes de faible point d'ébullition, par exemple du propane, du butane, du pentane ou des mélanges de ces hydrocarbures, substances
90 dont la vaporisation dissipe la chaleur de la masse de réaction. Des mesures ont permis d'établir que les quantités de chaleur développées dans la condensation des huiles de graissage sont de 150-200 grandes calories par kilo d'huile. Pour dissiper ces quantités de chaleur à des températures déterminées, dont le maintien est important pour la polymérisation, on peut procéder de
95 façons diverses. 100

On peut par exemple introduire dans la masse de réaction animée d'un mouvement d'agitation rapide, à la pression normale, une quantité suffisante d'hydrocarbures

de faible point d'ébullition pour que la chaleur absorbée par la vaporisation de la quantité introduite corresponde à la chaleur engendrée par la condensation ou la polymérisation, ce qui a pour effet que les substances qui s'échappent à l'état gazeux se liquéfient de nouveau à l'extérieur de la zone où règne la température de réaction.

On peut toutefois aussi procéder comme suit. On ajoute dès le début au contenu des récipients de réaction, qui sont munis de condenseurs à reflux, une quantité déterminée de substances de faible point d'ébullition, ces substances se vaporisant pendant la réaction mais se condensant dans les condenseurs à reflux. Le maintien d'une température de réaction déterminée s'effectue, dans ce mode opératoire, par un réglage simultané de la température de condensation et de la pression de vapeur correspondante par l'agent réfrigérant qui est cycliquement vaporisé, condensé de nouveau et réintroduit dans le récipient à agitateur.

Pour éviter que, dans ce mode de travail, même dans le cas de températures de réaction devenant nécessairement élevées, la pression régnant dans les récipients de conversion s'élève au delà des limites désirées, il est recommandable, dans certains cas, d'utiliser, aux températures de réaction relativement élevées, des agents réfrigérants de point d'ébullition augmentés dans une mesure correspondante.

RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication d'huiles de graissage par la condensation de mélanges d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures non saturés, à l'aide d'agents de condensation appropriés, ce procédé étant caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément :

1° La température de condensation est augmentée graduellement — d'une façon continue ou par échelons — au cours de la réaction, et le catalyseur séparé du produit

de la réaction est utilisé pour convertir une nouvelle charge d'essence, en commençant de nouveau à de basses températures ;

2° Le catalyseur dont l'efficacité a diminué après qu'une ou plusieurs condensations ont été réalisées est réactivé par l'addition de faibles quantités de catalyseur frais ;

3° On part de préférence d'une température de réaction de 0°-30° et élève lentement la température au cours de la réaction ;

4° On règle l'allure de la courbe des températures dans le récipient de conversion de telle manière que la chaleur résultant de la polymérisation ne provoque qu'une élévation graduelle — continue ou par échelons — de la température, et, dans le mélange de réaction, on ne laisse pas la température de condensation dépasser 50-80°, si l'on veut obtenir des huiles de grande viscosité, et 100-120°, pour la fabrication d'huiles moins visqueuses ;

5° En vue du réglage de la température, on ajoute aux huiles à convertir des substances indifférentes de faible point d'ébullition, lesquelles substances sont vaporisées par la chaleur développée dans la réaction ;

6° L'agent réfrigérant est cycliquement vaporisé, de nouveau condensé et réintroduit dans le récipient à agitateur et, par un réglage simultané de la température de condensation et de la pression de vapeur correspondante, on maintient la température de réaction désirée ;

7° Comme agent réfrigérant indifférent et de faible point d'ébullition, on utilise le propane, le butane, le pentane ou des mélanges de ces hydrocarbures ou leurs homologues non saturés, à l'état liquéfié.

Société dite :

RUHRCHEMIE-AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BAARON, SAMMER et RUTZ.