

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 826.821

2961

Procédé de fabrication d'huiles de graissage de viscosité déterminée.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 16 septembre 1937, à 16^h 16^m, à Paris.

Délivré le 12 janvier 1938. — Publié le 11 avril 1938.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 1^{er} octobre et 28 novembre 1936. — Déclaration du déposant.)

Il est connu de fabriquer des huiles de graissage par condensation de produits de cracking liquides en utilisant des agents de condensation connus, tels que, par exemple, le chlorure d'aluminium. En ce cas, suivant le genre des produits de départ et les conditions de la réaction, on obtient des huiles plus ou moins visqueuses. On a en outre constaté que le choix des produits de départ pour la fabrication de l'essence de cracking utilisée pour la condensation des huiles de graissage a une influence sur les propriétés physiques de l'huile de graissage obtenue. Ainsi par exemple, pour la fabrication d'huiles de graissage à points de congélation particulièrement bas, on a proposé, comme matières de départ pour la fabrication de l'essence de cracking, un mélange de carbures d'hydrogène consistant en paraffines dures et tendres. Toutefois, on ne savait pas de quelle façon on pouvait agir sur la viscosité des huiles de graissage obtenues par les condensations. Au point de vue industriel, il est d'un grand intérêt de pouvoir agir à volonté sur la viscosité des huiles de graissage car ce n'est que de cette

façon que l'on réussit à faire les huiles spéciales, nécessaires pour l'industrie, ayant les propriétés voulues et en quantités voulues.

On a trouvé, suivant la présente invention, que l'on peut agir de la façon voulue sur la viscosité des produits obtenus en choisissant de façon appropriée la quantité de l'agent de condensation et en choisissant de façon appropriée la température et le temps de condensation. Une augmentation de la quantité d'agents de condensation, une réduction de la température de condensation et une augmentation du temps de condensation provoquent une augmentation de la viscosité tandis qu'inversement une réduction de la quantité d'agents de condensation, une augmentation de la température de condensation et une réduction du temps de condensation donnent lieu à la formation d'huiles plus fluides, c'est-à-dire d'huiles à plus faible viscosité. On obtient l'effet maximum lorsque l'on combine tous les facteurs agissant sur la viscosité mais même les différents facteurs agissent indépendamment dans le sens indiqué. Ainsi, à partir d'une

Prix du fascicule : 8 francs.

seule et même essence, on réussit, à volonté, à fabriquer des huiles fortement ou faiblement visqueuses. Ce qui est surprenant en ce cas c'est que le rendement en huiles, rapporté à l'essence utilisée, comme le montrent les exemples ci-dessous, ne varie pas de façon sensible mais qu'il y a uniquement une action sur la viscosité des huiles de graissage obtenues. Pour des essences de cracking différentes, les valeurs absolues doivent, il est vrai, être différentes; toutefois, elles restent toujours conformes à la règle générale de travail ci-dessus indiquée.

On a constaté en outre que l'on peut effectuer la condensation des produits de cracking pour donner des huiles de graissage en des temps sensiblement plus courts lorsque l'on utilise pour la première transformation de l'essence de cracking, une quantité trois à six fois plus grande que celle utilisée jusqu'ici, d'agents de condensation tels que, de préférence, le chlorure d'aluminium. Si, en effet, la première charge de l'essence de cracking à transformer est traitée, au lieu de 1 %, avec 5 % de chlorure d'aluminium, la condensation des produits de cracking pour donner des huiles de graissage est déjà terminée au bout de 12 heures environ si, pendant tout le temps de condensation, la température de condensation monte progressivement d'environ 20° jusqu'à environ 60 à 80°. La couche de contact restant après séparation de la couche supérieure qui contient les produits de condensation sert, après réactivation, par addition d'une petite quantité (environ 0,5 à 2 % rapportés à la quantité d'essence de cracking utilisée), d'agents de condensation frais pour transformer chaque fois une nouvelle charge d'essences de cracking. En maintenant une augmentation constante de température de 20 à environ 60 ou 80°, la condensation de l'essence de cracking pour donner des huiles de graissage est terminée, dans chaque cas, en 12 heures. La couche de contact obtenue par la transformation de la première charge peut fréquemment être réutilisée après réactivation correspondante dans chaque cas. Des conditions particulièrement favorables sont obtenues lorsque l'on utilise une essence de cracking qui a été

fabriquée à partir des produits de la synthèse de l'essence, sans pression, au moyen d'oxyde de carbone et d'hydrogène d'après le procédé Fischer-Tropsch. Pour le cracking, on a utilisé des hydrocarbures paraffiniques synthétiques bouillant à plus de 140° et le cracking a été conduit de façon telle que l'on obtenait une essence de cracking dont 25 à 50 % bouillaient à moins de 100° tandis que 90 à 100 % passaient jusqu'à 170° et qu'à 20° elle présentait une densité comprise entre 0,7 et 0,718. Avec cette essence de cracking, on pouvait faire jusqu'à 60 fois successives la transformation, en réutilisant continuellement la vieille couche de contact sans qu'il se soit produit de fatigue de cette couche de contact. Du fait de la réutilisation fréquente de la couche de contact, la consommation en chlorure d'aluminium est à peine plus élevée malgré l'augmentation de la quantité utilisée. En outre, la réutilisation de la couche de contact réactivée fait que chaque transformation des produits de cracking est exécutée avec un agent de condensation ayant la même activité, ce qui permet toujours d'obtenir en fonctionnement industriel durable un produit de condensation ayant des propriétés constantes.

On a en outre constaté que la viscosité des huiles de graissage obtenues peut être influencée par la quantité d'agents de condensation frais ajoutée à la couche de contact. Par exemple, dans le mode de fonctionnement ci-dessus décrit, si l'on ajoute à l'une des charges d'essence de cracking subséquentes, au lieu de 1,5 %, environ 0,5 % de chlorure d'aluminium frais et que l'on effectue la condensation avec la même augmentation de température et pendant le même temps de condensation, il ne se produit pas de réduction du rendement en huiles de graissage mais on obtient une huile dont la viscosité est réduite presque à la moitié de celle de l'huile de graissage obtenue précédemment. On a donc de cette façon le moyen d'agir sur la viscosité de l'huile de graissage obtenue, en modifiant la quantité d'agents de condensation et une réduction de la quantité d'agents de condensation provoque une diminution de la viscosité, tandis qu'en utilisant une plus grande

quantité d'agents de condensation, on obtient des huiles de graissage de viscosité plus élevée. Dans la fabrication d'huiles de graissage de plus faible viscosité, il est éventuellement préférable, pendant le temps de condensation, d'élever la température dans une mesure plus grande, par exemple de 20 à 80 ou 100°. En outre, pour obtenir des viscosités plus élevées, il est bon de prolonger la durée de condensation en la portant par exemple à 16 à 18 heures, toutes autres conditions étant égales.

Pour mieux faire comprendre l'invention, on va donner ci-dessous des exemples dans lesquels on est parti également d'essences de cracking qui ont été fabriquées à partir d'essences obtenues par hydrogénation d'oxyde de carbone d'après le procédé Fischer-Tropsch. Mais ces indications de travail sont applicables également à la condensation d'autres carbures d'hydrogène contenant des oléfines, par exemple à l'utilisation d'essences riches en oléfines obtenues par déshydrogénation catalytique. On va d'abord donner quelques exemples desquels ressort la dépendance de la viscosité des huiles obtenues par rapport à la quantité d'agents de condensation et à la température appliquée pendant la condensation. Dans les exemples 1 à 5, on a réuni chaque fois 5 essais différents qui ont été exécutés à la suite les uns des autres dans les mêmes conditions. Dans tous les cas, la durée de condensation a été de 12 heures. Les températures appliquées et la quantité d'agents de condensation, qui était ajoutée au commencement de chaque transformation individuelle, étaient différentes. L'opération de condensation a été réalisée toujours de la façon suivante :

Dans un autoclave à agitation ayant une capacité de 50 litres, on a ajouté, à la quantité du composé double de chlorure d'aluminium qui résultait des réactions précédentes par transformation de chlorure d'aluminium à l'aide de fractions d'essence de cracking, 15.000 grammes d'essence de cracking sèche et, dans chaque cas, une quantité déterminée de chlorure d'aluminium frais. Pendant tout le temps de la condensation, qui a été de 12 heures, le

contenu de la chaudière a été agité de façon intensive et la température a monté pendant ce temps de la façon indiquée dans les différents exemples. L'allure de l'augmentation de la température est différente dans les différents exemples. Au bout des 12 heures qu'a duré la condensation, on a laissé la chaudière à agitateur se refroidir à la température ambiante; à ce moment, la masse de contact se dépose dans le fond sous forme d'une couche huileuse. De cette couche de contact, on sépare la couche supérieure, contenant l'huile de graissage formée et les fractions d'essence non transformées en huile de graissage. Cette couche est traitée au moyen d'acide et d'une lessive, puis lavée à l'eau et séchée. Du produit de la réaction séché, on sépare par distillation jusqu'à 180°, l'essence non transformée. Ce distillat est désigné dans les tables suivantes sous le nom d'essence résiduelle. Le résidu restant lors de la distillation sous pression ordinaire est alors soumis à une distillation dans le vide sous 5 mm. de mercure, jusqu'à 200°, distillation à la suite de laquelle reste comme résidu l'huile de graissage. Le distillat qui est sorti de la distillation dans le vide est désigné dans les tableaux ci-dessous sous le nom d'huile moyenne. La teneur de la couche supérieure contenant les produits de la réaction en essence résiduelle, huile moyenne et huile de graissage est donnée dans les tableaux en pour-cent en poids rapporté à la quantité d'essence de cracking, introduite. Pour caractériser les propriétés physiques des huiles de graissage obtenues, on a en outre indiqué les viscosités à 50° ainsi que les densités à 20°.

Exemple 1. — On a exécuté 5 essais dans lesquels, à la couche d'huile de contact, on a ajouté chaque fois, avant le commencement de la condensation, 0,5 % en poids de chlorure d'aluminium rapporté à la quantité d'essence introduite. Au cours de chacune des transformations, la température de condensation a augmenté graduellement et en fait, la condensation s'est faite pendant 2 heures à 20°, 4 heures à 50° et 6 heures à 70°. Les différentes données et résultats d'essais sont indiqués dans le tableau suivant :

CHARGE.	1	2	3	4	5
Quantité d'huile de contact avant la transformation . . .	7.330 g.	8.055 g.	9.080 g.	8.455 g.	8.980 g.
Quantité d'huile de contact après la transformation . . .	8.055 g.	9.080 g.	8.455 g.	8.980 g.	15.150 g.
Essence introduite	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.
Addition de AlCl ₃	75 g.	75 g.	75 g.	75 g.	75 g.
Produit de réaction obtenu (couche supérieure)	14.350 g.	14.050 g.	15.700 g.	14.530 g.	13.150 g.
Teneur de la couche supérieure en	essen. résid.	22,6 %	22,5 %	33,9 %	32 %
	huile moy.	21,4 %	13,2 %	10 %	14 %
	huile de gras.	31 %	56,6 %	54 %	48 %
Densité de l'huile de graissage à 20°	0,858	0,853	0,852	0,852	0,858
Viscosité à 50°	8,55° E.	8,04° E.	8,08° E.	7,95° E.	8,16° E.

Exemple 2. — Dans les 5 essais suivants, on a ajouté, avant le commencement de la condensation, au mélange de transformation, dans chaque cas, 1 % en poids de chlorure d'aluminium rapporté à la quantité d'essence de cracking introduite et on a exécuté chaque fois la condensation pendant 2 heures à 20°, 4 heures à 50° et 6 heures à 70°.

Par rapport à l'exemple 1, avec les mêmes températures de condensation et une même durée de condensation, on a obtenu, en utilisant, une plus grande quantité de chlorure d'aluminium, des huiles de graissage ayant une viscosité plus élevée. Les différentes données et résultats d'essai sont indiqués dans le tableau suivant :

CHARGE.	1	2	3	4	5
Quantité d'huile de contact avant la transformation . . .	10.150 g.	10.500 g.	11.000 g.	10.800 g.	11.180 g.
Quantité d'huile de contact après la transformation . . .	10.500 g.	11.100 g.	10.800 g.	11.180 g.	11.280 g.
Essence introduite	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.
Addition de AlCl ₃	150 g.	150 g.	150 g.	150 g.	150 g.
Produit de réaction obtenu (couche supérieure)	14.800 g.	14.550 g.	15.450 g.	14.770 g.	15.050 g.
Teneur de la couche supérieure en	essen. résid.	42,5 %	47,3 %	36,5 %	35,5 %
	huile moy.	11,0 %	6,4 %	20,0 %	10,1 %
	huile de gras.	44,6 %	40,2 %	43,8 %	44,8 %
Densité de l'huile de graissage à 20°	0,851	0,851	0,852	0,853	0,852
Viscosité à 50°	12,5° E.	12,15° E.	14,2° E.	12,12° E.	12,4° E.

Exemple 3. — Dans les exemples 3 et 4, on a utilisé des températures de condensation plus basses avec une même durée de condensation et, dans les deux cas, la condensation s'est faite pendant 4 heures à 20° et pendant 8 heures à 50°. Les exemples 3 et 4 se différencient par la quantité d'agent

de condensation ajoutée. En utilisant une quantité moyenne d'agents de condensation, de 1 % rapportée à la quantité d'essence de cracking introduite, on a obtenu des huiles de graissage dont la viscosité à 50° était de 15, à 18° E.

CHARGE.	1	2	3	4	5
Quantité d'huile de contact avant la transformation . . .	17.820 g.	18.350 g.	18.950 g.	19.150 g.	19.380 g.
Quantité d'huile de contact après la transformation . . .	18.350 g.	18.950 g.	19.150 g.	19.380 g.	19.980 g.
Essence introduite	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.
Addition de AlCl ₃	150 g.	150 g.	150 g.	150 g.	150 g.
Produit de réaction obtenu (couche supérieure)	14.620 g.	14.550 g.	14.950 g.	14.920 g.	14.550 g.
Teneur de la couche supérieure en	essen. résid.	41,4 %	42,8 %	33,7 %	39,9 %
	huile moy.	10,1 %	8,9 %	14,55 %	7,0 %
	huile de gras.	45,0 %	45,0 %	50,4 %	51,6 %
Densité de l'huile de graissage à 20°	0,862	0,858	"	"	"
Viscosité à 50°	18,0° E.	15,0° E.	15,4° E.	17,5° E.	18° E.

Exemple 4. — Les conditions de fonctionnement sont les mêmes que dans les essais

de l'exemple 3 cependant on a ajouté aux différentes charges une plus grande quantité

de chlorure d'aluminium, à savoir 1,3 % au lieu de 1 %. Du fait de l'augmentation de la quantité d'agents de condensation, on

a obtenu de façon correspondante des huiles plus visqueuses, ayant une viscosité, à 50°, de 20 à 22° E.

CHARGE.	1	2	3	4	5		
Quantité d'huile de contact avant la transformation . . .	13.810 g.	15.210 g.	14.910 g.	15.510 g.	15.990 g.		
Quantité d'huile de contact après la transformation . . .	15.210 g.	14.910 g.	15.510 g.	15.990 g.	16.890 g.		
Essence introduite	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.		
Addition de AlCl ₃	200 g.	200 g.	200 g.	200 g.	200 g.		
Produit de réaction obtenu (couche supérieure)	13.800 g.	15.500 g.	14.600 g.	14.720 g.	14.500 g.		
Teneur de la couche supérieure en	{	essen. résid.	35,1 %	39,6 %	34 %	37,3 %	41,6 %
		huile moy.	7,6 %	10,8 %	11 %	7,4 %	3,8 %
		huile de gras.	47,9 %	52,1 %	51,6 %	53,0 %	49,5 %
Densité de l'huile de graissage	—	—	—	—	—		
Viscosité à 50°	20° E.	22° E.	24,5° E.	20,3° E.	21° E.		

Exemple 5. — En conservant la même durée de contact de 12 heures, on a effectué 10 5 essais dans lesquels la température de condensation a été maintenue pendant 2 heures à 20°, 4 heures à 50° et 6 heures à 70°. La quantité de chlorure d'aluminium ajoutée aux différentes charges s'est élevée 15 à 1,3 %. Les essais ont montré qu'en aug-

mentant en même temps la température et la quantité d'agents de condensation, on augmentait, dans une plus grande mesure, la viscosité de l'huile de graissage obtenue et en fait, on a obtenu des huiles de graissage dont la viscosité à 50° était de 15 à 20° E.

20

CHARGE.	1	2	3	4	5		
Quantité d'huile de contact avant la transformation . . .	7.000 g.	7.750 g.	8.550 g.	7.250 g.	7.650 g.		
Quantité d'huile de contact après la transformation . . .	7.750 g.	8.550 g.	7.250 g.	7.650 g.	8.950 g.		
Essence introduite	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.	15.000 g.		
Addition de AlCl ₃	200 g.	200 g.	200 g.	200 g.	200 g.		
Produit de réaction obtenu (couche supérieure)	14.450 g.	14.400 g.	16.500 g.	14.800 g.	13.900 g.		
Teneur de la couche supérieure en	{	essen. résid.	32,0 %	31,1 %	35,0 %	24,6 %	24,0 %
		huile moy.	11,2 %	11,0 %	12,3 %	13,4 %	14,6 %
		huile de gras.	52,8 %	53,6 %	62,0 %	59,8 %	54,1 %
Densité de l'huile de graissage à 20°	0,858	0,857	0,857	0,856	0,856		
Viscosité à 50°	20,85° E.	18° E.	15,8° E.	15,5° E.	17,3° E.		

Exemple 6. — L'influence de la durée de condensation sur la viscosité des huiles de graissage obtenues ressort des essais suivants : dans un autoclave à agitation, on a 25 ajouté, à une couche d'huile de contact provenant des essais précédents en quantité de 6.650 gr., 150 gr. de chlorure d'aluminium et 15.000 gr. d'essence de cracking. 30 La température dans l'autoclave à agitation a été d'abord maintenue pendant 4 heures à 20° puis, pendant 8 heures à 50°. On a laissé alors les produits de la réaction se déposer et on a pris un échantillon de la 35 couche supérieure. Après enlèvement par distillation de l'essence résiduelle et enlèvement par distillation dans le vide, fait à la

suite, de l'huile moyenne insuffisamment condensée, on a obtenu un rendement de 49 % en huile de graissage qui avait à 50° 40 une viscosité de 16,8° E. On a alors effectué la condensation pendant 4 heures à la même température de 50° et au bout des 4 heures, on a fait une prise d'essai. Le produit de la 45 réaction contenait 49,4 % d'huile de graissage qui avait à 50° une viscosité de 19,7° E. Une autre augmentation de 4 heures du temps de condensation a augmenté la teneur en huile de graissage du produit de la réaction jusqu'à 50,4 % et l'huile de graissage 50 obtenue avait une viscosité de 20,8° E. Le traitement des prises d'essai prélevées dans chaque cas sur la couche supérieure a

été effectué dans le mode de travail ci-dessus décrit par lavage au moyen d'acide, de lessive et d'eau et ensuite séché.

Dans d'autres essais, en utilisant une même température de condensation, on a fait ressortir l'influence de la durée de la condensation et de la quantité d'agents de condensation sur la viscosité des huiles de graissage obtenues et on a constaté qu'en prolongeant la durée de condensation et en augmentant la quantité de chlorure d'aluminium, on obtenait des huiles plus visqueuses et, en utilisant des températures plus élevées et des temps de condensation plus courts, on obtenait des huiles fluides, de faible viscosité.

Exemple 7.— Dans un autoclave à agitation, on a ajouté à une masse d'huile de contact de 9.520 gr., 200 gr. de chlorure d'aluminium frais et 15.000 gr. d'huile de cracking. Pendant 60 heures, on a maintenu la température dans le récipient à 20° et on a agité vigoureusement le mélange de réaction. Après achèvement de la réaction, on a obtenu une couche supérieure contenant les produits de la réaction en quantité de 14.650 gr. tandis que 10.050 gr. d'huile de contact utilisables pour de nouvelles transformations restaient dans le récipient. En travaillant la couche supérieure de la façon indiquée dans les exemples précédents, on a obtenu 7.280 gr. d'huile de graissage ayant une viscosité de 27,2° E. à 50°.

Exemple 8.— Dans un autoclave à agitation, on a traité 8.650 gr. d'huile de contact avec 150 gr. de chlorure d'aluminium frais et 15.000 gr. d'essence de cracking. Après une durée d'agitation de 48 heures à 20°, on a retiré du récipient 14.200 gr. de couche supérieure. L'huile de graissage obtenue en quantité de 7.290 gr. avait une viscosité de 20,5° E. à 50°.

Exemple 9.— Dans un même autoclave à

agitation, on a fait réagir à 50° 15.000 gr. d'essence de cracking avec 1 % en poids de chlorure d'aluminium frais (100 % $AlCl_3$) et une quantité d'huile de contact de 11.250 gr. et on a arrêté la condensation au bout de 4 heures. On a obtenu en ce cas une couche supérieure en quantité de 15.290 gr. qui, par traitement, a donné 7.040 gr. d'huile de graissage ayant une viscosité de 15,5° E. à 50°.

RÉSUMÉ.

Procédé pour agir sur la viscosité d'huile de graissage synthétique fabriquée par condensation d'hydrocarbures non saturés ou de mélanges renfermant de ces hydrocarbures avec des halogènes métalliques en augmentant la température de condensation pendant la transformation, procédé caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° Pour obtenir une augmentation de la viscosité, on applique simultanément ou au choix les trois mesures : addition de quantités d'agents de condensation relativement grandes, utilisation de températures de condensation relativement faibles et durée de condensation lente et pour obtenir des viscosités plus faibles : quantités d'agents de condensation faibles, températures de condensation plus élevées et durée de condensation plus courte ;

2° Pour réduire la durée de condensation nécessaire pour les différentes charges, on ajoute à la ou aux charges initiales une quantité d'agents de condensation sensiblement plus grande que celle que l'on utilise dans les charges suivantes pour réactiver la couche de contact.

Société dite :

RUHCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BRARDON, SIMONNOT et RINNY.