

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

1324

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 839.874

Procédé pour préparer d'intéressants hydrocarbures liquides.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 27 juin 1938, à 14^h 15^m, à Paris.

Délivré le 7 janvier 1939. — Publié le 13 avril 1939.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 6 juillet 1937. — Déclaration du déposant.)

Il est connu qu'on peut obtenir des hydrocarbures liquides plus ou moins fortement visqueux en polymérisant des hydrocarbures gazeux non saturés au moyen de catalyseurs de la réaction de Friedel-Crafts. Les produits liquides ainsi obtenus sont utilisables, suivant leur viscosité, soit pour alimenter de moteurs, par exemple comme essences ou huiles Diesel, soit encore comme huiles lubrifiantes. Mais ils sont impropres à servir comme huiles isolantes, car on impose à ces dernières des conditions particulièrement rigoureuses, notamment quant à leur viscosité, leur point d'éclair, leur tendance à former des boues et leur constante diélectrique.

Or on a trouvé qu'on obtient des hydrocarbures liquides très intéressants qui conviennent remarquablement comme huiles isolantes en employant pour la polymérisation comme matières premières des gaz qui renferment plus de 30 % d'oléfines gazeuses et dans lesquels les oléfines sont constituées en majeure partie par des butylènes ou des amyliènes ou leurs mélanges et en soumettant les produits résultant de cette polymérisation à une hydrogénation et un traitement au moyen de vapeur d'eau surchauffée en présence d'alcalis caustiques.

La teneur totale des matières premières en oléfines gazeuses devra de préférence

être encore supérieure à 30 % et atteindre par exemple 40 % ou plus encore. En outre des butylènes ou des amyliènes ou de leurs mélanges les oléfines gazeuses peuvent être constituées par de l'éthylène ou du propylène ou leurs mélanges, bien que la présence de ces oléfines ne soit pas absolument indispensable. On obtient des résultats particulièrement bons en employant des matières premières dont les oléfines sont constituées par des propylènes et des butylènes. On obtient des mélanges gazeux convenables par exemple lorsqu'on fait réagir catalytiquement des oxydes de carbone, en particulier d'oxyde de carbone, avec de l'hydrogène, bien qu'on puisse aussi les tirer de gaz de dédoublement ou de mélanges gazeux analogues contenant des oléfines ou encore les préparer en mélangeant ces diverses oléfines.

Des catalyseurs du type Friedel-Crafts convenables pour effectuer la polymérisation sont par exemple le chlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le chlorure de fer et en particulier les halogénures du bore, surtout le fluorure de bore. On peut également employer les composés doubles ou les composés complexes de ces halogénures. La polymérisation peut s'effectuer à température normale, élevée ou même basse et sous pression ordinaire ou élevée. Elle

Prix du fascicule : 10 francs.

est particulièrement aisée lorsqu'on opère sous la pression ordinaire et à une température sensiblement normale, de préférence en employant de fluorure de bore qui est gazeux dans ces conditions. On peut effectuer très simplement la polymérisation dans la phase gazeuse, bien qu'on puisse le cas échéant opérer aussi dans la phase liquide, par exemple en liquéfiant les gaz contenant des oléfines par application d'une pression élevée et en les soumettant dans cet état à la polymérisation, ou bien en opérant en présence d'un diluant inerte, par exemple d'une essence constituée si possible d'hydrocarbures saturés.

Afin d'éviter une polymérisation trop poussée il y a intérêt à éliminer le catalyseur des produits de réaction formés aussitôt que la viscosité désirée est obtenue, par exemple par un traitement au moyen d'eau ou de solutions aqueuses diluées d'alcalis caustiques.

Si on le désire on peut en outre fractionner les huiles ainsi obtenues, et elles répondent alors déjà sous le rapport du point d'éclair et de la viscosité aux conditions imposées à de bonnes huiles isolantes. Par contre, elles déposent encore trop de boues et leur constante diélectrique est trop faible. On remédie à ces défauts en enrichissant les produits de polymérisation ou leurs fractions en hydrogène et les traitant au moyen de vapeur d'eau surchauffée en présence d'alcalis caustiques. Ces deux traitements peuvent s'effectuer dans un ordre de succession arbitraire.

Par exemple, on peut traiter au moyen d'un alcali caustique et de vapeur d'eau surchauffée l'huile brute qu'on aura traitée au moyen d'eau ou d'alcalis caustiques dilués de manière à décomposer le catalyseur de polymérisation et soumettre ensuite au traitement par l'hydrogène le distillat ainsi obtenu. Dans certains cas on peut même alors supprimer le traitement préalable destiné à décomposer le catalyseur de polymérisation, c'est-à-dire traiter directement le polymérisat brut qui renferme encore le catalyseur au moyen d'alcalis caustiques et de vapeur d'eau surchauffée.

Il est plus avantageux d'éliminer le catalyseur de polymérisation ainsi qu'il a été

dit des polymérisats bruts, de soumettre ensuite ces derniers d'abord à un traitement au moyen d'hydrogène et de les soumettre ensuite seulement au traitement au moyen de vapeur d'eau surchauffée en présence d'alcalis caustiques.

Le traitement au moyen d'hydrogène, qui conduit à une saturation complète ou partielle des polymérisats par l'hydrogène, s'effectue dans les conditions connues pour l'hydrogénation. On opère alors en présence des catalyseurs d'hydrogénation connus, parmi lesquels par exemple les catalyseurs au nickel conviennent bien. L'hydrogénation s'effectuera de préférence à température élevée et utilement aussi sous pression élevée. Mais il faut en tout cas que les conditions soient choisies de manière qu'il ne se produise pas de dédoublement lors de l'addition d'hydrogène.

Pour le traitement au moyen de vapeur d'eau surchauffée en présence d'alcalis caustiques, des quantités minimales de ces derniers suffisent déjà, par exemple s'élevant jusqu'à 5 % de la quantité d'huile. On les ajoutera avantageusement sous forme solide, bien qu'on puisse aussi, le cas échéant, opérer en présence d'une petite quantité d'un solvant approprié, l'eau de préférence. Lors du traitement au moyen de vapeur d'eau surchauffée on recueille les huiles dans le distillat. On peut les fractionner directement à l'occasion de ce traitement ou bien les subdiviser en fractions après-coup par distillation dans le vide.

Les huiles ainsi obtenues correspondent par leurs propriétés, surtout quant à leur zone d'ébullition, leur point d'éclair, leur viscosité, leur indice d'iode, leurs indices d'acide et de saponification, la formation de boues et leur constante diélectrique, aux meilleures huiles isolantes tirées du pétrole, ou leur sont même supérieures. Il s'ensuit qu'elles satisfont aux conditions les plus rigoureuses imposées aux huiles isolantes. Les fractions volatiles qui se forment en outre sont des hydrocarbures huileux purs qu'on peut utiliser par exemple comme essences ou comme huiles Diesel ou d'une autre manière appropriée.

Exemple. — A travers un tube de 75 mm. de diamètre intérieur et de

150 cm. de longueur rempli d'anneaux de Raschig, faire passer par heure à une température de 10 à 15° C. et sous la pression normale environ 100 litres d'un mélange gazeux obtenu en faisant réagir de l'oxyde de carbone avec de l'hydrogène et ayant la composition suivante :

- Anhydride carbonique, environ 12,00 % ;
 Oxyde de carbone, environ 1,25 % ;
 10 Hydrogène, environ 1,00 % ;
 Éthylène, environ 1,70 % ;
 Propylène, environ 20,80 % ;
 Butylène, environ 19,60 % ;
 Amylène ou hydrocarbures non saturés
 15 supérieurs, environ 16,10 % ;
 Méthane ou éthane, environ 1,75 % ;
 Propane, environ 11,30 % ;
 Butane et hydrocarbures saturés supérieurs, environ 14,50 % .
 20 Ayant humidifié ce mélange gazeux au moyen d'eau, l'amener à l'extrémité supérieure du tube disposé verticalement en même temps qu'on l'additionnera d'environ 3,3 % en volume de fluorure de bore. A
 25 l'extrémité inférieure du tube on laissera échapper à part les constituants demeurés gazeux. Ils se composent principalement d'hydrocarbures saturés et ne renferment plus que de minimes quantités d'hydrocarbures non saturés, en particulier d'éthylène.
 30 Les produits liquides formés (environ 140 gr. par heure) seront de même recueillis sans interruption à l'extrémité inférieure du tube, immédiatement lavés au
 35 moyen d'une solution aqueuse diluée de potasse caustique à l'effet de détruire le catalyseur et ensuite neutralisés au moyen d'une solution plus concentrée de potasse caustique. On obtient une huile qui présente
 40 encore un indice de saponification de 0,338 et un indice d'iode supérieur à 57. La faire ruisseler à une température de 140 à 150° C. sous une pression de 200 atm. et dans une atmosphère d'hydrogène sur un
 45 catalyseur au nickel. A l'huile hydrogénée ajouter ensuite 2,5 % de potasse caustique solide et la traiter au moyen de vapeur d'eau surchauffée. Il distille alors tout

d'abord les fractions relativement volatiles qu'on peut employer comme essences ou
 50 comme huiles Diesel, puis les fractions propres à servir comme huiles isolantes, tandis qu'un résidu minime (moins de 5 %) demeure dans le récipient distillatoire. Fractionner sous pression réduite le distil-
 55 lat huileux, auquel cas on obtient en proportion supérieure à 51 % une fraction qui convient remarquablement comme huile isolante et dont les propriétés sont les suivantes :

- Point d'éclair, supérieur à 170° C. ;
 Densité (20° C.), 0,810 ;
 Indice d'acide, 0 ;
 Indice de saponification, 0 ;
 Indice d'iode, 0 ;
 60 Viscosité Engler à la température de 20° C., 4,91° ;
 Viscosité Engler à la température de 38° C., 2,00° .

RÉSUMÉ : 70

1° Procédé pour préparer d'intéressants hydrocarbures liquides, par polymérisation d'oléfines gazeuses au moyen de catalyseurs du type Friedel-Crafts, consistant à employer comme matières premières des gaz
 75 qui renferment plus de 30 %, avantageusement plus de 40 % d'oléfines gazeuses et dans lesquels les oléfines sont constituées en majeure partie par des butylènes ou
 80 des amyliènes ou leurs mélanges et à soumettre les produits résultant de cette polymérisation à une hydrogénation et un traitement au moyen de vapeur d'eau surchauffée en présence d'alcalis caustiques,
 l'hydrogénation s'effectuant de préférence
 85 avant le traitement au moyen de vapeur d'eau surchauffée ;

2° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures liquides obtenus par le procédé ci-dessus défini. 90

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE
 AKTIENGESELLSCHAFT.

Par préparation :

Butan.