

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) Nº de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 496 636

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

Nº 81 23830

(54) Oléfines supérieures oligomérisées et leur utilisation dans des compositions lubrifiantes.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 C 2/28; C 10 M 3/10.

(22) Date de dépôt 21 décembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 22 décembre 1980, n°s 219,177, 219,113, 219,119, 219,116, 219,117 et 219,115.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 25-6-1982.

(71) Déposant : Société dite : TEXACO DEVELOPMENT CORP., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Edward Thomas Marquis, Lewis William Watts Jr., Walter Howe Brader Jr. et Jerome Winn Darden.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Société de protection des inventions,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à l'oligomérisation de mono-oléfines et à des produits utilisables comme lubrifiants obtenus par ce procédé.

Il est connu que l'oligomérisation des oléfines peut s'effectuer en utilisant des catalyseurs de Friedel-Crafts. Le brevet des E.U.A. 4 218 330 décrit la dimérisation d'alpha-oléfines en C_{12} à C_{18} ; le brevet des E.U.A. 3 742 082 décrit la dimérisation d'alpha-oléfines en C_6 à C_{10} ; le brevet des E.U.A. 3 149 178 décrit l'oligomérisation d'alpha-oléfines en C_6 à C_{12} et le brevet des E.U.A. 3 546 898 décrit l'oligomérisation des vinylidène oléfines. Le produit obtenu en utilisant des catalyseurs de Friedel-Crafts, comme le trifluorure de bore ou le chlorure d'aluminium, exige un lavage après l'oligomérisation pour éliminer le catalyseur, et un séchage ultérieur.

Le brevet des E.U.A. 4 065 512 décrit l'utilisation de membranes de résine d'acide perfluorosulfonique pour catalyser l'hydratation et/ou la polymérisation de l'isobutène. Le brevet des E.U.A. 4 038 213 montre que des polymères semblables peuvent être utilisés pour l'alkylation d'isoparaffines par addition d'une oléfine, et d'autres réactions. Il indique que des oléfines en C_2 à C_5 se polymériseront si l'isoparaffine n'est pas utilisée en grand excès.

On a trouvé à présent que des oléfines de masse moléculaire beaucoup plus élevée sont oligomérisées, principalement en oligomères inférieurs, en utilisant des résines d'acide perfluorosulfonique solides.

La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation d'une oléfine ayant au moins 10 atomes de carbone en mettant en contact l'oléfine avec un catalyseur, dans lequel le catalyseur comprend une résine d'acide perfluorosulfonique.

Conformément à un mode de réalisation préféré,

le produit oligomérisé est hydrogéné.

Comme oléfines appropriées pouvant être oligomérisées conformément à divers modes de réalisation de l'invention, on citera :

- 5 (A) une alpha-oléfine en C_{10} à C_{20} ;
- (B) une mono oléfine interne en C_{10} à C_{28} ;
- (C) une vinylidène oléfine en C_{10} à C_{32} ;
- (D) un mélange en C_{13} à C_{20} obtenu par craquage de paraffines ;
- 10 (E) un mélange obtenu en déshydrogénant un mélange de paraffines linéaires en C_{13} à C_{20} ;
- (F) des mono oléfines ayant un nombre pair d'atomes de carbone dans l'intervalle de 15 C_{10} à C_{18} , obtenues en dismutant des alpha-oléfines linéaires ayant jusqu'à 10 atomes de carbone, isolées d'un mélange résultant de la polymérisation de l'éthylène ; et
- 20 (G) des alpha-oléfines en C_{10} à C_{20} isolées d'un mélange obtenu en polymérisant l'éthylène.

Un mode de réalisation de l'invention comprend :

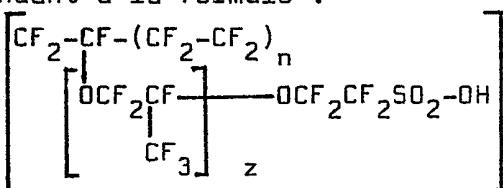
- (1) la polymérisation de l'éthylène en un mélange d'alpha-oléfines,
- 25 (2) l'isolement et l'oligomérisation d'alpha-oléfines en C_{14} à C_{20} , à partir du produit du stade (1)
- (3) l'isomérisation/dismutation d'oléfines du stade (1) ayant moins de 14 et plus de 20 atomes de carbone;
- 30 et
- (4) l'isolement et l'oligomérisation d'alpha-oléfines en C_{14} à C_{20} du produit du stade (3).

Si on le désire, les oléfines du stade (4) ayant moins de 14 et plus de 20 atomes de carbone sont 35 (5) isomérisées/dismutées, et les stades (4) et (5) sont

répétés au moins une fois.

Des résines d'acide perfluorosulfonique préférées qui peuvent être utilisées conformément à l'invention sont des copolymères d'éther sulfonyl fluorovinylique et d'un fluocarbure, et peuvent comprendre des motifs répondant à la formule :

10



15

dans laquelle n et z sont des nombres. En fait, on produit d'abord la résine dite XR (la forme fluorure de sulfonyl), et on la transforme en pellicule. Puis on hydrolyse la pellicule de fluorure en la forme sulfonate de sodium qui est finalement amenée sous la forme acide.

20

La masse moléculaire correspondant à un groupe acide sulfonique est appelée masse équivalente. Les propriétés de la résine dépendent de la masse équivalente ; plus la masse équivalente est élevée, plus la résistance mécanique est élevée, mais aussi plus la résistance électrique est élevée. La résine d'acide perfluorosulfonique qui a des propriétés utiles a en général une masse équivalente de 1.100 à 1.500, correspondant à $z = 1$, et $n = 15$ à 20.

25

La résine du commerce existe sous la forme d'une membrane ayant une épaisseur de 0,125 à 0,25 mm et elle est parfois stratifiée avec une nappe de polytétrafluoréthylène pour améliorer sa résistance mécanique et sa stabilité dimensionnelle. La résine est également disponible sous forme de granulé et de poudre. La forme physique de la résine est laissée au choix du spécialiste. Toutes les formes apporteront l'effet catalytique de l'invention. Des considérations d'ingénierie détermineront la forme physique la plus appropriée.

35

Une autre description de la résine d'acide

perfluorosulfonique est donnée dans du Pont "Innovation" vol.4, n° 3, printemps 1973 et dans le brevet des E.U.A. 4 038 213.

Les oléfines à oligomériser dans l'invention 5 doivent être principalement des mono oléfines, bien que la présence de diènes et d'autres types oléfiniques puisse être tolérée. L'oligomérisation s'effectuera en présence d'alpha oléfines, de vinylidène oléfines et d'oléfines internes, seules ou dans divers mélanges.

10 Dans un des modes de réalisation de l'invention, la charge d'oléfines comprend principalement une alpha oléfine. La charge d'alimentation d'alpha oléfines doit aller de C_{10} à C_{20} , de préférence de C_{12} à C_{16} . Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la 15 charge d'alimentation en oléfines est principalement α -oléfinique et principalement du tétradécène (C_{14}).

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'oléfine comprend principalement une mono oléfine interne. La charge d'alimentation en oléfines internes 20 doit aller de C_{10} à C_{28} , de préférence de C_{12} à C_{20} . Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, l'oléfine interne est principalement en C_{14} .

25 Dans un autre mode de réalisation, l'oléfine comprend principalement une vinylidène oléfine. La vinylidène oléfine doit aller de C_{10} à C_{32} , de préférence de C_{12} à C_{20} . Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la vinylidène oléfine est principalement en C_{14} .

30 On peut utiliser si nécessaire des mélanges d'oléfines alpha, d'oléfines internes et de vinylidène oléfines pour régler les propriétés du produit oligomérisé.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les oléfines qui sont oligomérisées sont sous la forme d'un mélange en C_{13} à C_{20} obtenu par "craquage des paraffines" (c'est-à-dire par pyrolyse) de paraffines. 35 La pyrolyse des paraffines est un procédé bien connu, il

est décrit par exemple dans les brevets des E.U.A. 2 945 076 et 2 172 228.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les oléfines à oligomériser sont sous la forme 5 d'un mélange obtenu en déshydrogénant des paraffines en C₁₃ à C₂₀ conformément à la technologie connue, ce qui donne un mélange de paraffines et d'oléfines. Le procédé de déshydrogénéation des paraffines utilisé est décrit dans diverses publications, par exemple dans les brevets 10 des E.U.A. 3 448 166, 3 448 165, 3 456 031, 3 429 944, 3 458 592, 3 458 543, 3 248 451, 3 274 287, 3 315 007, et 3 315 008.

Ce mélange de paraffines et d'oléfines est ensuite mis en contact, conformément à l'invention, avec 15 une résine d'acide perfluorosulfonique sous la forme acide. Les monomères d'oléfines et de paraffines n'ayant pas réagi sont recyclés si on le désire, et le résidu d'oléfines oligomérisées est de préférence partiellement ou complètement hydrogéné par la technologie classique, 20 comme il sera discuté ci-dessous.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les oléfines à oligomériser sont obtenues par un procédé en deux stades. Dans le premier stade, l'éthylène est transformé en alpha-oléfines linéaires par la 25 technologie de Ziegler telle qu'elle est décrite dans divers brevets, parmi lesquels les brevets des E.U.A. 3 424 815, 3 482 000, 3 424 816, 3 444 264, 3 444 263, 3 502 741, 3 510 539, 3 478 124 et 3 441 631. Le résultat de cette transformation de l'éthylène est un mélange 30 d'alpha-oléfines. Dans le second stade, les alpha oléfines en C₆, C₈ et C₁₀ du mélange sont homodismutées en mono oléfines symétriques linéaires ayant un nombre pair d'atomes de carbone, par exemple en C₁₀, C₁₄ et C₁₈. Cette réaction de dismutation est décrite dans divers 35 documents, parmi lesquels "Olefin Disproportionation",

Catalyses Review 3, 37 (1969) ; Hydrocarbon Processing, Aug., 119 (1976) ; Quarterly Review 155 (1975) ; Ind. Eng. Chem Product R & D, 8 259 (1969) et les brevets des E. U. A. 3 637 893, 3 646 143, 3 661 144, 3 707 581, 5 3 707 578, 3 721 718 et 3 729 525. Les oléfines obtenues sont ensuite oligomérisées avec des résines d'acide perfluorosulfonique sous la forme acide.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les oléfines à oligomériser sont obtenues par un 10 procédé multi-stades. Dans le premier stade, l'éthylène est transformé en alpha-oléfines linéaires en utilisant la technologie de Ziegler décrite ci-dessus. Le résultat de la transformation de l'éthylène est un mélange d'alpha-oléfines allant de C_4 à C_{20} ou même davantage. 15 Les alpha-oléfines en C_{14} à C_{20} , ou tout autre gamme d'alpha-oléfines désirée dans l'intervalle de C_{14} à C_{20} sont séparées et oligomérisées en utilisant le catalyseur de résine d'acide perfluorosulfonique décrit ci-dessus. Les alpha-oléfines ayant moins de 14 et plus de 20 20 atomes de carbone sont combinées et soumises à une opération d'isomérisation/dismutation décrite dans la littérature, par exemple dans les brevets des E. U. A. 3 647 906 ; 3 728 414 et 3 726 938.

Les oléfines résultant de cette opération 25 d'isomérisation/dismutation comprennent un mélange d'oléfines alpha et d'oléfines internes de diverses masses moléculaires. Les oléfines en C_{14} à C_{20} ou toute coupe choisie dans cette gamme, peuvent être oligomérisées avec la résine d'acide perfluorosulfonique comme 30 ci-dessus. Si on le désire, ces oléfines peuvent être mélangées avec les alpha oléfines provenant de la charge d'alimentation initiale constituée d'éthylène et oligomérisées. Les oléfines qui sont en dehors de la gamme à oligomériser sont combinées et soumises à nouveau au 35 processus d'isomérisation/dismutation. Ce processus peut être répété indéfiniment.

Ce procédé fournit un moyen systématique pour contrôler la coupe d'oléfine choisie pour l'oligomérisation et utilise aussi les coupes rejetées pour une charge d'alimentation supplémentaire.

5 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, une coupe comprenant des α -oléfines en C_{14} à C_{20} peut être séparée du produit obtenu par le procédé Ziegler à partir de l'éthylène. Cette coupe en C_{14} à C_{20} est ensuite oligomérisée par le procédé de l'invention.

10 La demanderesse a découvert que les résines d'acide perfluorosulfonique sous la forme acide sont des catalyseurs très sélectifs de la formation d'oligomères inférieurs d'alpha oléfines supérieures. Les oléfines décrites ci-dessus peuvent être oligomérisées avec 15 les résines d'acide perfluorosulfonique décrites ci-dessus pour donner une répartition hautement sélective des produits (dimère, trimère, tétramère et une très faible quantité de pentamère). Un traitement en discontinu ou en continu donne des oligomères qui contiennent habituellement des rapports élevés du dimère au trimère 20 et des rapports élevés du trimère au tétramère.

25 L'oligomérisation s'effectue généralement à des températures de 60 à 250°C, de préférence de 100 à 200°C. Aucun solvant n'est nécessaire. Suivant les oléfines utilisées, il semble qu'il y ait une température de seuil à laquelle l'oligomérisation se produit. Au-dessous de la température de seuil, il ne se produit qu'une réaction faible ou nulle. La réaction peut s'effectuer sous les pressions spontanées. Si cependant des 30 pressions supérieures à la pression atmosphérique se révèlent avantageuses, elles sont également acceptables. Dans un procédé continu, on peut faire varier la vitesse spatiale horaire dans de larges limites, et elle est de préférence de 0,06 à 2. Les spécialistes pourront ajuster 35 la vitesse spatiale horaire pour répondre à la situation

particulière.

Le procédé de l'invention fournit sélectivement des oligomères inférieurs intéressants, en utilisant un catalyseur en lit fixe solide, n'exigeant pas d'hydrolyse ou de lavage pour éliminer le catalyseur comme dans le cas du trifluorure de bore et/ou du trichlorure d'aluminium. Il est surprenant que l'on obtienne une sélectivité aussi élevée du dimère au trimère pour des taux de conversion favorables, mais la réaction se termine avant que des espèces de masse moléculaire élevées soient formées en quantités appréciables.

Pour former des matières ayant une stabilité à l'oxydation adéquate pour des lubrifiants, les oléfines oligomérisées sont avantageusement hydrogénées. Cette hydrogénéation peut s'effectuer par des procédés connus des spécialistes, comme ceux indiqués dans les brevets des E.U.A. 4 045 508 ; 4 013 736 ; 3 997 622 et 3 997 621. Un catalyseur particulièrement préféré pour cette hydrogénéation est un catalyseur nickel, cuivre, oxyde de chrome décrit dans le brevet des E.U.A. 3 152 998, il est désigné dans le présent mémoire sous le nom de Ni-2715.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

Les divers catalyseurs NAFION utilisés dans les exemples sont des résines d'acide perfluorosulfonique vendues par les E.I. du Pont de Nemours and Co. Ils sont tous utilisés sous la forme acide.

Le NAFION 501 est une poudre ;

Le NAFION 511 est une poudre ;

Le NAFION 520 est constitué de petits cylindres.

Exemple 1

Dans un ballon à fond rond de 1000 ml muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'un

condenseur de Friedrick, d'une arrivée de N_2 , d'un tube à entonnoir et d'un barboteur à N_2 , on ajoute 25 g de poudre de résine échangeuse d'ions NAFION 511 fraîche, puis 70,0 g (0,5 mole) de décène-1. On chauffe la bouillie en atmosphère de N_2 à 85-90°C. A ce moment, on fait descendre lentement le reste du décène-1 (210,0 g ou 1,5 mole) dans la bouillie agitée. Au cours de l'addition du décène, la température monte à 107-108°C (durée de l'addition : 30 minutes). On chauffe le mélange à 120°C (ce qui exige 15 minutes de 108 à 120°C) et on le maintient à 120-122°C pendant 1 heure. On décante le mélange, on le filtre et on le rectifie pour obtenir 153,0 g d'une matière rectifiée constituée d'environ 74 % de C_{20} , 21 % de C_{30} et 5 % de C_{40} . Le rendement en oligomères supérieurs est de 54,6 % ; $153/280 = 54,6 \%$.

Exemple 2

Dans un ballon à fond rond de 500 ml équipé comme ci-dessus, on introduit 12,5 g de résine échangeuse d'ions NAFION 511 comme catalyseur et 35 g de décène-1. On chauffe la bouillie à 80°C et on ajoute un supplément de décène-1 (105,0 g) sur une durée de 35 minutes, en laissant la température monter à 105°C seulement. On chauffe le mélange réactionnel à 120°C et on l'y maintient pendant 1/2 heure. On filtre le catalyseur et on rectifie le produit sous le vide maximum d'une trompe, à une température de bouilleur de 100°C. Les queues restantes s'élèvent à 114,0 g, leur composition, déterminée par chromatographie en phase liquide, est la suivante : $C_{10} = 6,8 \%$, $C_{20} = 70,6 \%$, $C_{30} = 19,1 \%$ et $C_{40} = 3,4 \%$. Quantité d'oligomères = $114,0 \text{ g} \times 93,2 \% = 106,25 \text{ g}$, soit un rendement de $106,25/140 = 75,9 \%$. Le rapport dimère/trimère/tétramère est de $20,8/5,6/1,0$.

Exemple 3

Dans un ballon de 500 ml, on introduit 12,5 g

de résine NAFION 511 sous la forme acide et 140 g de décène -1. On agite la bouillie pendant trois jours (72 heures) à 36°C. L'analyse par chromatographie à perméation de gel et par chromatographie en phase liquide montre l'absence d'oligomères supérieurs (en C₂₀ ou C₃₀), même à l'état de traces (leur proportion est inférieure à celle détectable).

Exemple 4

On introduit un mélange de volumes égaux de NAFION 520 et de perles de verre dans un réacteur d'un diamètre extérieur de 25,4 mm de diamètre extérieur. Lorsqu'on introduit du décène-1 par une seringue, à raison de 46 ml/minute, à une température de point chaud du réacteur de 140°C, le taux de conversion du décène-1 en oligomères supérieurs est de 54,4 %. La répartition du nombre de carbones pour le produit est la suivante : C₂₀ = 60,7 % ; C₃₀ = 20,7 % ; C₄₀ = 11 % ; C₅₀ = 5,5 % sur la base de la chromatographie liquide sous haute pression.

Exemple 5

Dans un ballon à fond rond de 250 ml, on introduit 5,0 g de résine échangeuse d'ions NAFION 501 sous sa forme acide, puis du 7-tétradécène (50,0 g). On chauffe la bouillie à 125°C et on l'y maintient pendant quatre heures sous un lent courant d'azote (en agitant). On filtre le catalyseur, le filtrat pèse 49,3 g (récupération 98,6 %). L'analyse par chromatographie à perméation de gel montre la présence de 16,8 % de matière en C₁₄, 66,8 % en C₂₈ (dimère) et 16,4 en C₄₂, avec des traces de matières plus lourdes. Les matières ont un indice de viscosité de 101,3 et un point d'écoulement de -45°C. La viscosité à 99°C est de 2,17 cst, le taux de conversion total en matières en C₂₈ et en matières plus lourdes est de 83,2 %.

Exemple 6

Dans une expérience exactement semblable à

l'exemple 5, excepté que la température de réaction est de 150°C, le produit observé se compose de 15,6 % de C₁₄, 67,4 % de C₂₈ et 17,0 % de C₄₂. Cette matière a un indice de viscosité de 104,9, un point d'écoulement de 5 -45°C et une viscosité à 99°C de 2,33. Le taux de conversion total en matières en C₂₈ et plus lourdes est de 84,2 %.

Exemple 7

10 Dans une expérience exactement semblable à celle de l'exemple 5, excepté que la température est de 75°C, le produit obtenu se compose de 93,3 % de matières en C₁₄ et légères, et seulement de 4,8 % de C₂₈ et 1,9 % de C₄₂. Le taux de conversion total en matières en C₂₈ et en matières plus lourdes n'est que de 6,7 %.

15 Exemple 8

Dans une expérience semblable à celle de l'exemple 5, excepté que l'on chauffe 50,0 g d'octène-2 et 5,0 g de résine NAFION à 125°C pendant 4 heures, le produit obtenu se compose de 1,6 % de matières en C₈ et légères, de 59,7 % de matières en C₁₆ et de 38,7 % de matières en C₂₄ et plus lourdes.

Exemple 9

20 Dans un ballon à fond rond de 250 ml, on introduit 15 g de décène-5 et 6,2 g de résine échange d'ions NAFION 501 sous la forme H⁺ et on les chauffe à 105°C, après quoi on ajoute 55 g supplémentaires de décène-5 sur une durée de 15 minutes. On chauffe la bouillie pendant 2 heures à 150°C et on la filtre après refroidissement. La chromatographie à perméation de gel effectuée 25 sur le produit indique uniquement la présence de C₂₀ (80,2 %) et C₃₀ (19,8 %).

Exemple 10

Dans un ballon à fond rond équipé comme à l'exemple 1, on introduit 20 g de résine échangeuse d'ions 30 NAFION 511 fraîche sous forme H⁺ comme catalyseur et

42 g d'une vinylidène oléfine en C_6 obtenue par dimérisation du propylène en présence de triéthylaluminium comme catalyseur dans du n-heptane (15 % de TEAL dans l'heptane). On chauffe cette bouillie à 45°C et on

5 commence l'addition de vinylidène oléfine en C_6 (126,0 g à ajouter). L'addition exige 24 minutes et la température du mélange réactionnel s'élève de 45°C à 84°C au cours de l'addition. On chauffe encore le mélange réactionnel à 120°C et on le maintient à 110-120°C pendant 2 heures.

10 Après filtration et rectification sous le vide de la trompe, on obtient 118,0 g de quenes. Pourcentage recueilli : $118/168 = 70,2\%$. L'analyse de la matière rectifiée par chromatographie en phase liquide montre la présence de 1,1 % de matières légères, 39,4 % de C_{12} (dimère),

15 57,9 % de C_{18} (trimère et tétramère), et 1,5 % de matières plus lourdes. Le rendement en dimère, trimère, tétramère est de 68,4 %.

Exemple 11

De la même manière qu'à l'exemple 10, on introduit 25 g de NAFION 511 dans le ballon en même temps que 56,9 g d'une vinylidène oléfine en C_8 obtenue par dimérisation du butène-1 en présence de triéthylaluminium comme catalyseur. On chauffe cette bouillie (NAFION + vinylidène oléfine en C_8) à 82°C, température à laquelle

25 on ajoute goutte à goutte le reste de la vinylidène oléfine en C_8 (168,9 g) de 82 à 98°C sur une durée de 26 minutes. On chauffe progressivement le mélange réactionnel sur une durée d'une heure 17 minutes. On attrape les fractions légères dans le tube à entonnoir pour augmenter la température de bouilleur sur une durée de 10 minutes, la température de bouilleur est portée de 105 à 125°C. Une distillation ultérieure des fractions légères (65 ml) fournit un maximum de température de réaction de 157°C (125 à 157°C sur une durée de 18 minutes). Après rectification du produit, on recueille environ 24 à 26 %

de C_{16} et C_{24} . Le rendement est de 24 à 26 %, car toute la matière rectifiée est formée de C_{16} et C_{24} . L'hydrogénéation du mélange d'oligomères fournit un mélange saturé de dimère et de trimère qui a un indice de viscosité de 155,9, un point d'écoulement de -45°C et une viscosité à 99°C de 2,83. Ces valeurs se comparent comme suit avec les propriétés d'oligomères catalysés par AlCl_3 : par exemple, l'oligomère hydrogéné obtenu à partir d'une vinylidène oléfine en C_8 (catalyse par AlCl_3) a un indice de viscosité de 81,9, une viscosité à 99°C de 5,8 et un point d'écoulement de -30°C .

Exemple 12

On traite de la même manière une vinylidène oléfine en C_{12} (84,0 g) par 25 g de NAFION 511 puis par 15 252 g supplémentaires de vinylidène oléfine en C_{12} . Par chauffage à $120\text{--}123^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure, on obtient des oligomères en C_{24} et C_{36} avec un rendement de 20,2 % dans un rapport C_{24}/C_{26} de 9-10/1.

Exemple 13

20 De la même manière, on ajoute une vinylidène oléfine en C_{16} (224 g) à du NAFION 511 (22,4 g) et du décane comme solvant (50 g) à $108\text{--}109^{\circ}\text{C}$. On chauffe la bouillie à 120°C pendant 2 heures. Le produit rectifié montre un rendement de 38 % en oligomères C_{32} et C_{48} .
25 Le rapport C_{32}/C_{48} est de 10/1.

Exemple 14

30 Dans un ballon à fond rond de 1000 ml, on ajoute 224 g d'une vinylidène oléfine en C_{16} et 196 g d'une alpha oléfine en C_{14} , puis 42,0 g de résine échangeuse d'ions NAFION 511 comme catalyseur. On chauffe la bouillie à 125°C , on la maintient à cette température pendant 2 heures environ, et on la chauffe encore à $125\text{--}131^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures et demi. Après filtration et rectification, on recueille 408,1 g soit 97,2 % du poids introduit. Le produit se compose de 87-88 % de matière dans

l'intervalle de masses moléculaires C_{14} ou C_{16} , probablement de la matière de départ n'ayant pas réagi. On trouve également quelque 12 % de matière ayant une masse moléculaire C_{30} dans l'analyse par chromatographie à perméation de gel, ce qui indique une combinaison d'alpha-oléfine en C_{14} et de vinylidène oléfine en C_{16} . Il apparaît un petit pic supplémentaire à l'emplacement où l'on attendait la masse moléculaire C_{32} (vinylidène oléfine en C_{16} + vinylidène oléfine en C_{16}).

10 De la même manière, on combine 224 g (2,0 moles) de vinylidène oléfine en C_8 et 146 g (1,0 mole) d'alpha oléfine en C_{14} avec 47,0 g de résine échangeuse d'ions NAFION 511 comme catalyseur, et on chauffe la bouillie à 99-112°C pendant 1 heure 1/4. On la chauffe ensuite 15 à 112-125°C pendant 2 heures et finalement à 125-133°C pendant 1 heure. Après filtration et rectification, la quantité de matière recueillie est de 75 % du poids introduit. L'analyse par chromatographie à perméation de gel de la matière rectifiée indique quelques 16-17 % de matière dans l'intervalle de C_{22} à C_{24} , la matière en C_{22} résultant apparemment de la réaction d'une vinylidène oléfine en C_8 et d'une alpha oléfine en C_{14} . La matière en C_{24} est apparemment un trimère de la vinylidène oléfine en C_8 . Cette réaction est médiocre par comparaison à 20 l'exemple ci-après, ce qui montre l'importance du choix de conditions appropriées dans chaque cas.

25

Exemple 15

Dans un ballon à fond rond de 500 ml, on introduit 43,2 g de NAFION 511 (précédemment utilisé 30 fois) comme catalyseur, puis 72,0 g d'un mélange de C_6 , C_7 et de vinylidène oléfine en C_8 préparé en dimérisant un mélange 1/1 molaire de propylène et de butène-1 au moyen de triéthylaluminium (TEAL) dans l'hexane (15 % de TEAL dans l'hexane), 72 g d'alpha oléfine en C_{14} 35 et 72 g d'alpha oléfine en C_{16} . On chauffe le mélange

sur une durée de 2 heures (lentement) à 150°C et on le maintient à cette température pendant 9 heures et demie. La chromatographie en phase gazeuse indique 63,6 % de matière en C₃₀ ou de masse moléculaire plus élevée. L'hydrogénéation du mélange ci-dessus (catalyseur Ni 2715) est effectuée à 210°C pendant 4 heures sous 1400 kPa d'hydrogène. Par distillation sous vide poussé (après filtration du catalyseur) on obtient 62,6 % de produits de queue ayant une viscosité à 99°C de 4,85 cst, un indice de viscosité de 82,1 et un point d'écoulement de -40°C.

Exemple 16

Dans un ballon à fond rond de 1l, on introduit 189 g d'un mélange de 1-tétradécène, de 1-hexadécène, 15 de 1-octadécène et de 1-eicosène (39,5 % de C₁₄, 27,12 % de C₁₆, 19,8 % de C₁₈, 13,6 % de C₂₀, ceci est le rapport pondéral approximatif dans lequel ces oléfines seraient obtenues dans une installation d'alpha oléfines fonctionnant sous 60 kPa et 24,0g de résine échangeuse d'ions NAFION 501 sous la forme H⁺ comme catalyseur. On agite le mélange réactionnel à 150°C pendant 4 heures. On élimine les catalyseurs par filtration. La chromatographie par perméation de gel indique un taux de conversion de 60 % en matières en C₂₈ et plus lourdes.

Exemple 17

Dans un autoclave en acier inoxydable de 1l, on introduit 189 g de l'oligomère préparé à l'exemple 16 et 9,45 g de catalyseur Ni-2715 sous forme de poudre. On hydrogène le mélange à 210°C pendant 4 heures sous une pression d'hydrogène de 14000 bars. On sépare le catalyseur par filtration et on élimine les monomères par rectification sous vide poussé, sous une pression de 133 à 173 kPa jusqu'à une température de bouilleur de 222°C (température d'OH d'environ 167°C). La quantité 30 d'oligomère recueilli comme produit de queues est de 35

73,8 g (51 % de la quantité introduite dans l'appareil de rectification). Les propriétés du produit de queue hydrogéné rectifié sont remarquables, elles sont les suivantes :

5 viscosité à 99°C = 5,22 cst

indice de viscosité = 114,2

point de coulée = -40°C

La volatilité est bonne, 96,9 % de l'échantillon restant à 194°C, et 88,9 % à 233°C.

10 Exemple 18

Dans un ballon à fond rond de 1000 ml équipé d'un agitateur mécanique et d'un condenseur, d'une arrivée de N₂ d'un barboteur et d'un thermomètre, on ajoute 500,0 g de 1-hexadécène et 25,0 g de résine échangeuse 15 d'ions NAFION (poudre 501) sous la forme H⁺ comme catalyseur. On chauffe le mélange réactionnel à 150°C et on le maintient à cette température pendant 4 heures. On élimine le catalyseur par filtration. La chromatographie à perméation de gel indique un taux de conversion 20 de 71,8 % en C₃₂ (dimère) et en espèces plus lourdes (principalement trimère). Ce rapport dimère(trimère) est de 6,7/1.

Exemple 19

Dans un autoclave d'acier inoxydable de 11, 25 on introduit 476,3 g de l'oligomère préparé à l'exemple 18 ci-dessus et 23,8 g de catalyseur Ni-2715 (5 %). L'hydrogénéation est effectuée pendant 2 heures à 190°C et sous une pression d'hydrogène de 14000 kPa. L'oligomère (après élimination du catalyseur par filtration) 30 est rectifié sous vide poussé (53-66 kPa) jusqu'à une température de bouilleur de 213-215°C (que l'on maintient à cette valeur pendant 1h20 minutes). Le produit de queue représente 62,1 % environ de la matière totale recueillie (têtes + queues), et elle présente les excellentes propriétés ci-après :

viscosité à 99° = 5,09 cst
 indice de viscosité = 112,3
 point d'écoulement = -45°C
 La volatilité est très faible : 97,9 % de
 5 l'échantillon restent à 194°C, 91,2 % à 233°C.

Exemple 20

Dans un ballon à fond rond Morton de 5000 ml,
 on introduit 1597 g d'octadécène-1 et 31,9 g de résine
 échangeuse d'ions NAFION 501 sous la forme H⁺ comme cata-
 10 lyseur. On chauffe le mélange sous N₂ et on l'agité méca-
 niquement, le mélange réactionnel étant maintenu à 150°C
 pendant 67,0 heures environ. On élimine le catalyseur
 par filtration, la chromatographie à perméation de gel
 indique un taux de conversion de 72,2 % en matières en
 15 C₃₆ et en matières plus lourdes.

Exemple 21

Dans un autoclave en acier inoxydable de 3,78 l,
 on introduit 1401 g de l'oligomère préparé à l'exemple
 20 et 70,0 g de catalyseur Ni-2715. On effectue l'hydro-
 20 génération sous 14000 kPa et à une température de 190°C
 pendant 4 heures. On élimine le catalyseur par filtration
 et on rectifie l'oligomère hydrogéné sous vide poussé
 (47 à 60 kPa) et jusqu'à une température de bouilleur
 de 218°C (30 minutes à 198-218°C). L'oligomère obtenu
 25 comme produit de queues présente les excellentes proprié-
 tés ci-dessous :

viscosité à 99°C = 6,24 cst
 indice de viscosité = 119,6
 point d'écoulement = -30°C
 30 La volatilité est excellente : 97,7 % de
 l'échantillon restent à 194°C, 92,6 % de l'échantillon
 restent à 233°C.

Exemple 22

Dans un ballon à fond rond de 500 ml équipé d'un
 35 agitateur mécanique, d'une arrivée de N₂, d'un barboteur, d'un
 thermomètre, d'un condenseur et d'un tube à entonnoir,

on introduit 19,6 g de poudre de résine échangeuse d'ions NAFION 501 sous la forme H^+ puis 50 g de n-décane comme solvant. On purge le ballon réactionnel avec N_2 et on le chauffe à 110°C environ, température à laquelle on fait tomber lentement, sur une durée d'une heure, 196 g (1,0 mole) de tétradécène-1, tout en éllevant très progressivement la température à 115°C. On chauffe encore le mélange réactionnel pendant 2 heures et 15 minutes en éllevant lentement la température à 125°C. La réaction s'effectue à 125°C pendant environ 2 heures. L'oligomère est soumis à une hydrogénéation dans l'exemple 23 ci-dessous.

Exemple 23

Dans un autoclave d'acier inoxydable de 11, 15 on introduit 147,2 g de l'oligomère brut (après élimination du catalyseur par filtration) préparé à l'exemple 22 en même temps que 7,4 g de catalyseur Ni-2715 (broyé). On hydrogène l'oligomère sous une pression de H_2 de 14000 kPa et à 210°C pendant 4 heures. Le catalyseur 20 Ni-2715 est éliminé par filtration et l'oligomère incolore est distillé sous vide poussé, ce qui donne 51,3 g de produit de queue. Les propriétés de l'oligomère du produit de queue hydrogéné sont les suivantes :

viscosité à 99°C = 4,03 cst,
25 point d'écoulement = -45°C
indice de viscosité = 106,4

La volatilité est très faible : 98,6 % de l'échantillon restent à 194°C et 92,3 % restent à 233°C. La chromatographie en phase liquide indique que le produit 30 de queues se compose de 80,5 % de C_{28} (dimère), 16,7 % de C_{42} (trimère) et seulement de 2,8 % de C_{56} (tétramère).

Exemple 24

Dans un ballon à fond rond de 1000 ml équipé 35 d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'une arrivée

d'azote, et d'un condenseur de Friedrich, on introduit 300 g d'oléfines de pyrolyse en C_{15}/C_{18} ($C_{14} = 2,0 \%$, $C_{15} = 30,0 \%$, $C_{16} = 30,0 \%$, $C_{17} = 28,0 \%$, $C_{18} = 10,0 \%$, $C_{19} = 0,1 \%$) et 30 g de résine échangeuse d'ions NAFION 501 sous la forme H^+ (10,0 % en poids par rapport à l'oléfine introduite). On chauffe le mélange à 150°C en agitant en atmosphère d'azote pendant 5 heures. On élimine le catalyseur par filtration. Les résultats de chromatographie à perméation de gel (chromatographie en phase liquide) montrent un taux de conversion de 66 % (70 %) en dimère et trimère.

Exemple 25

Dans un autoclave, on introduit 325,0 g d'une charge d'alimentation obtenue par le mode opératoire 15 de l'exemple 24 puis 16,3 g de catalyseur Ni 2715 (5,0 % en poids par rapport à l'oléfine introduite). On balaye l'autoclave 3 ou 4 fois avec H_2 . On établit dans l'autoclave une pression de 7000 kPa de H_2 , et on le chauffe à 210°C. On le remet sous pression à 14000 kPa, on le 20 chauffe et l'agite à 210°C pendant 4 heures, en rétablissant la pression si nécessaire. On refroidit et on déverse le produit hydrogéné. Le Ni-2715 est éliminé par filtration.

Exemple 26

25 On rectifie le produit hydrogéné de l'exemple 25 sous un vide poussé (200 kPa) jusqu'à une température de bouilleur de 215°C pour éliminer les matières de départ n'ayant pas réagi. 59 % de la quantité d'oligomère/monomère introduite est recueillie sous forme de 30 dimère/trimère. Le lubrifiant de synthèse obtenu présente les propriétés suivantes :

viscosité à 99°C = 5,63 cs

indice de viscosité = 110,7

point d'écoulement = -40°C

35 propriétés thermiques, 98 % restant à 194°C,

et 92,3 % restant à 233°C.

Exemple 27

On combine un échantillon de 228 g de paraffine en C₁₃/C₁₄ avec 22,8 g d'une oléfine interne en C₁₃/C₁₄ (Shell, 10 % en poids par rapport à la paraffine) dans un ballon à fond rond de 500 ml équipé d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et d'un condenseur de Friedrich. A ce mélange, on ajoute 1,1 g de résine échangeuse d'ions NAFION 501 sous la forme H⁺ (du Pont, 5,0 % en poids par rapport à l'oléfine introduite). On chauffe le mélange réactionnel à 150°C et on l'agit pendant 12 heures en atmosphère d'azote. L'analyse par chromatographie par perméation de gel montre un taux de conversion de 40-50 % de l'oléfine introduite en dimère/trimère.

Exemple 28

Dans un ballon à fond rond de 500 ml équipé d'un agitateur magnétique et d'un thermomètre, on introduit 245 g du mélange obtenu ci-dessus. La paraffine et le monomère sont rectifiés sous un vide de 53 kPa jusqu'à une température de bouilleur de 160°C. L'analyse par chromatographie à perméation de gel des produits de queue montre un rapport dimère/trimère de 94 % de dimère, 6 % de trimère, soit 15,5/1.

Exemple 29

Un mélange d'oléfines en C₁₃/C₁₄ oligomérisé en l'absence de paraffine présente les propriétés suivantes après hydrogénéation et rectification :

viscosité à 99°C, cs = 4,08
 30 indice de viscosité = 90,3
 point d'écoulement = -45°C
 94,6 % de l'échantillon restent à 144°C,
 77,3 % de l'échantillon restent à 233°C.

Exemple 30

35 On agite à 125°C pendant 4 heures sous purge

d'azote un mélange composé de 7-tétradécène (50,0 g) et de NAFION 501 (5,0 g). Par filtration, on obtient 49,3 g (récupération 98,6 %) d'une matière constituée de 16,8 % de matières en C₁₄, 66,8 % de matières en C₂₈ et 5 16,4 % de matières en C-40, sur la base de l'analyse par chromatographie par perméation de gel.

Exemple 31

En répétant l'expérience précédente à 150°C, on obtient une matière présentant la composition suivante :

10 15,6 % de C₁₄ ; 67,4 % de C₂₈ ; 17,0 % de C₄₂ (sur la base de la chromatographie par perméation de gel).

Exemple 32

15 De la même manière, on chauffe 15 g de Δ5-décène et 6,2 g de NAFION à 105°C, température à laquelle on ajoute 55 g de Δ5-décène sur 15 minutes. On agite le mélange obtenu à 150°C pendant 2 heures. Par filtration, on obtient un produit contenant des constituants en C₂₀ 20 (80,2 %) et en C₃₀ (19,8 %) par rapport au produit exempt de monomère.

Exemple 33

25 On combine puis hydrogène à 210°C pendant 4 heures, en présence de 5 % en poids de Ni-2715 comme catalyseur, et sous une pression de 14000 kPa, des produits de réaction bruts préparés en oligomérisant du 7-tétradécène avec 10 à 20 % de poudre de NAFION 501 (forme H⁺) à 125-150°C (4 heures). Par filtration de cette matière puis élimination des fractions légères (monomère), 30 on obtient un lubrifiant présentant les propriétés physiques suivantes :

viscosité K. à 99°C, cst = 4,52

point d'écoulement = -40°C

indice de viscosité = 105

35 Exemple 34

Dans un ballon à fond rond de 1000 ml équipé d'un agitateur mécanique, d'un condenseur, d'une arrivée d'azote, d'un barboteur et d'un thermomètre, on introduit 500 g d'oléfines internes mélangées en C_{13}/C_{14} de Shell 5 contenant 53,4 % de C_{13} , 45,0 % de C_{14} , 0,5 % de C_{15} et 1,1 % d'hydrocarbure et 5,0 g de résine échangeuse d'ions NAFION 501 sous forme H^+ comme catalyseur. Des mélanges 10 d'oléfines analogues sont obtenus par le processus d'isomérisation/dismutation précédemment décrit. On chauffe le mélange réactionnel à 150°C en agitant, pendant 19 heures 3/4. On élimine le catalyseur par filtration. La chromatographie par perméation de gel indique que le taux de conversion en oligomères en C_{26} et à nombre de carbones plus élevé est d'environ 83,6 % ($C_{13}/C_{14} = 16,4 \%$, $C_{26}/C_{27}/C_{28} = 69,1 \%$, $C_{39}/C_{40}/C_{41}/C_{42} = 14,5 \%$). 15

Exemple 35

Dans un autoclave d'acier inoxydable de 1 l, on introduit 300,0 g de l'oligomère préparé à l'exemple 34 et 15,0 g de Ni-2715 sous forme pulvérisée comme catalyseur. On agite le mélange réactionnel à 210°C sous une pression d'hydrogène de 14000 kPa pendant 4 heures. On élimine le catalyseur par filtration. Le fluide limpide, presque incolore présente les propriétés avantageuses suivantes après élimination du monomère par rectification 25 sous vide poussé à une température de bouilleur de 180°C.
viscosité à 99°C, cst = 3,93
indice de viscosité = 92,3
point d'écoulement = -45°C.

Trois hydrogénations sont effectuées sur trois 30 oligomères différents provenant du mélange d'oléfines internes en C_{13}/C_{14} de Shell. Après élimination du monomère, le lubrifiant hydrogéné a une viscosité comprise entre 3,9 et 4,5 cst à 99°C, des indices de viscosité compris entre 90 et 95 et des points d'écoulement de 35 -40 à -45°C. Les volatilités sont également bonnes, 93 à 95 % de l'échantillon restant à 194°C et 74-78 % à 233°C.

Exemple 36

- Dans un ballon à fond rond de 1l, on introduit 189 g d'un mélange de 1-tétradécène, 1-hexadécène, 1-octadécène et 1-eicosène (39,5 % de C₁₄, 27,1 % de C₁₆, 5 19,8 % de C₁₈, 13,6 % de C₂₀, ceci est le rapport pondéral approximatif dans lequel ces oléfines seraient produites dans une installation d'alpha oléfines fonctionnant sous 60 kPa) et 24,0 g de résine échangeuse de cations NAFION 501 sous la forme H⁺ comme catalyseur.
- 10 On agite le mélange réactionnel à 150°C pendant 4 heures. On élimine le catalyseur par filtration. La chromatographie par perméation de gel indique une conversion de 60 % en matières en C₂₈ et plus lourdes.

Exemple 37

- 15 Dans un autoclave en acier inoxydable de 1l, on introduit 189 g de l'oligomère préparé à l'exemple 36 et 9,45 g de catalyseur Ni-2715 sous forme de poudre. On hydrogène le mélange à 210°C pendant 4 heures sous une pression d'hydrogène de 14000 bars. On sépare le catalyseur par filtration et on élimine les monomères par rectification sous vide poussé, sous une pression de 133-20 173 kPa à une température de bouilleur de 222°C (temp. OH d'environ 167°C). La quantité d'oligomère recueilli comme produit de queues est de 73,8 g (soit 51,1 % de 25 la quantité introduite dans l'appareil de rectification). Les propriétés du produit de queue hydrogéné rectifié sont exceptionnelles et sont les suivantes :

- viscosité à 99°C = 5,22 cst
 indice de viscosité = 114,2
 30 point d'écoulement = -40°C
 La volatilité est bonne, 96,9 % de l'échantillon restant à 194°C, et 88,9 % à 233°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'oligomérisation d'une oléfine ayant au moins 10 atomes de carbone en mettant l'oléfine en contact avec un catalyseur, caractérisé en ce que le catalyseur comprend une résine d'acide perfluore-sulfoni-
5 que.
2. Procédé suivant la revendication 1, caracté-
risé en ce que la résine d'acide perfluorosulfonique a un
poids équivalent de 1100 à 1500.
3. Procédé suivant l'une quelconque des reven-
10 ditions 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on hydrogène le
produit oligomérisé.
4. Procédé suivant l'une quelconque des reven-
ditions 1 à 3, caractérisé en ce que l'oléfine est une
alpha oléfine en C_{10} à C_{20} ;
15 une mono-oléfine interne en C_{10} à C_{28} ;
une vinylidène oléfine en C_{10} à C_{32} ;
des alpha-oléfines en C_{10} à C_{20} isolées d'un
mélange obtenu par polymérisation de l'éthylène ;
un mélange en C_{13} à C_{20} obtenu par craquage
20 de paraffines ;
un mélange obtenu en déshydrogénant un mélange
de paraffines linéaires en C_{13} à C_{20} ; ou
des mono-oléfines ayant un nombre pair d'atomes
de carbone compris entre 10 et 18, obtenues en dismutant
25 des alpha-oléfines linéaires ayant jusqu'à 10 atomes de
carbone, isolées d'un mélange résultant de la polymérisa-
tion de l'éthylène.
5. Procédé suivant l'une quelconque des reven-
ditions 1 à 3, caractérisé en ce que :
30 (1) on polymérisé l'éthylène pour donner un
mélange d'alpha-oléfines ;
(2) on isole et oligomérisé des alpha-oléfines
en C_{14} à C_{20} à partir du produit du stade
(1) ;
35 (3) on isomérisé/dismute des oléfines provenant

du stade (1) ayant moins de 14 et plus de 20 atomes de carbone, et

(4) on isole et oligomérisé des alpha-oléfines en C_{14} à C_{20} du produit du stade (3).

5 6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que (5) on isomérisé/dismute des oléfines provenant du stade (4), ayant moins de 14 et plus de 20 atomes de carbone, et en ce qu'on répète les stades (4) et (5) au moins une fois.

10 7. Utilisation d'une oléfine obtenue par un procédé d'oligomérisation suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans une composition lubrifiante.