

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 18863

(54) Procédé de préparation d'huiles pour vide très poussé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 M 3/10; C 07 C 2/88; F 04 F 9/00; F 16 N 17/06.

(22) Date de dépôt 1^{er} septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 26-3-1982.

(71) Déposant : INSTITUT KHIMICHESKOI KINETIKI I GORENIA SIBIRSKOGO OTDELENIA AKA-
DEMII NAUK SSSR, résidant en URSS.

(72) Invention de : I. I. Kotlyarevsky, N. I. Myakina, M. A. Kamkha, I. M. Ikryanov, et S.A.
Glyadinskaya.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

1

La présente invention concerne la technique du vide, et notamment un procédé de préparation d'huiles pour vide très poussé qu'on utilise à titre de fluide moteur dans les pompes à diffusion à vide très poussé.

5 Un vide très poussé d'un ordre de 1,33 à 0,133 μ Pa est actuellement utilisé dans l'industrie, en particulier dans l'industrie électronique et dans la technique nucléaire. Pour créer ce vide on utilise des pompes à diffusion dans lesquelles on emploie, en tant que fluide moteur, des liquides
10 minéraux et organiques.

Ces fluides moteurs doivent répondre à quatre exigences principales : une propre tension de vapeur basse, une haute stabilité à l'oxydation thermique, une viscosité relativement basse à une température de 10 à 20 °C ; ils doivent également assurer la possibilité de faire un vide limite très
15 poussé, notamment de 2,66 à 6,65 μ Pa dans des systèmes non réchauffés sans recours à des pièges à azote et de 0,266 à 0,665 μ Pa dans des systèmes réchauffés sans utilisation de pièges à azote.

20 On connaît un nombre suffisamment grand de liquides moteurs possédant les propriétés indiquées plus haut. Les meilleurs liquides moteurs sont l'éther allméta-pentaphénylique (convalex) et les huiles de silicone.

Les huiles précitées présentent plusieurs inconvénients
25 sensibles. En effet, l'éther allmeta-pentaphénylique cristallise même à la température de +38 °C ; il est toxique et lors d'un long fonctionnement il se forme, sur les surfaces internes des pompes et des conduites, des dépôts difficiles à éliminer et altérant les qualités d'exploitation des installations à vide.

30 Un inconvénient commun à toutes les huiles pour vide très poussé connues tient à une procédure technologique compliquée de leur préparation et à un coût très élevé de ces huiles.

On connaît un procédé de préparation d'une huile pour vide très poussé par alcoylation de la naphtaline avec des al-
35 pha-oléfines supérieures individuelles en C_{20} - C_{24} par molécule.

On réalise le processus à une température élevée en présence d'argile activée à titre de catalyseur. Ces mono-alcoyloléfines assurent la création dans les pompes à diffusion d'un vide très poussé de 0,373 à 0,64 μ Pa dans des systèmes réchauffés (brevet des USA n° 3563073, cl. C 07 C 15/24 publié en 1971).

Toutefois, vu que l'obtention d'oléfines supérieures individuelles est impossible, on ne peut pas appliquer à l'échelle industrielle le procédé de préparation des huiles pour vide très poussé par alcoylation de la naphtaline avec des alpha-oléfines supérieures individuelles.

En outre, au cours de l'alcoylation de la naphtaline, se déroule avec une vitesse considérable une oligomérisation des oléfines conduisant à la pollution du produit visé avec des dimères et des trimères des oléfines, ce qui altère les propriétés d'exploitation des huiles.

On connaît également un procédé de préparation d'huiles pour vide très poussé par alcoylation de la naphtaline avec des oléfines résultant de la déshydratation des alcools supérieurs de cachalot obtenus par hydrogénation de l'huile de cachalot. L'huile pour vide très poussé s'obtient par alcoylation avec les oléfines indiquées à une température de 20 à 100 °C en présence d'un catalyseur inorganique complexe $2BF_3 \cdot H_3PO_4$. Le produit d'alcoylation est un mélange de mono-alcoylnaphtalines supérieures qui, après purification, assure dans les pompes à diffusion la création d'un vide de 0,266 μ Pa dans des systèmes réchauffés (certificat d'auteur de l'URSS n° 544644, cl. C07 3/52, 1977). Toutefois, à cause d'une chasse aux cachalots très réduite, cette source de matière première est devenue inaccessible, l'huile pour vide très poussé n'étant pas une perspective pour la production industrielle.

Signalons également que bien que l'oligomérisation des oléfines sur le catalyseur $2BF_3 \cdot H_3PO_4$ se déroule plus faiblement que sur les catalyseurs connus, le produit visé est tout de même pollué et sa purification visant à le libérer des

oligomères dans les conditions industrielles présente de grandes difficultés.

On s'est donc proposé dans un procédé de préparation d'huiles pour vide très poussé, de sélectionner un agent alcoylant et un rapport entre les hydrocarbures aromatiques initiaux et l'agent alcoylant tels qu'ils permettent d'élever la pureté du produit visé, d'augmenter son rendement ainsi que d'améliorer ses propriétés d'exploitation.

L'invention a donc pour objet un procédé de préparation d'huiles pour vide très poussé par alcoylation d'hydrocarbures avec un agent alcoylant en élevant la température de 20 à 100 °C et en présence d'un catalyseur inorganique, caractérisé suivant l'invention, en ce qu'on utilise comme agent alcoylant des chlorures d'alcoyle secondaires normaux contenant de 8 à 12 atomes de carbone, ou un mélange de ceux-ci et, à titre de catalyseur inorganique, du chlorure d'aluminium pris à raison de 2 à 15 % molaire par rapport aux chlorures d'alcoyle, les chlorures d'alcoyle et les hydrocarbures aromatiques étant pris dans les rapports molaires de 2,5 à 5/1 respectivement ; on effectue l'alcoylation jusqu'à cessation du dégagement de chlorure d'hydrogène, ensuite on sépare le catalyseur du produit d'alcoylation et on soumet le produit d'alcoylation à une distillation sous vide en prélevant la fraction visée passant entre 220 et 250 °C/26,6-40 Pa (0,2-0,3 torr.).

Afin d'augmenter le rendement en produit visé, on renvoie à l'alcoylation la fraction à point d'ébullition de 170 à 220 °C/26,6-40 Pa qui précède la fraction visée.

On utilise à titre d'hydrocarbures aromatiques, des hydrocarbures aromatiques condensés et non condensés. Afin d'élever la pureté du produit visé et son rendement il est avantageux d'utiliser la naphthaline, le biphenyle, le diphenylméthane ou le benzène.

Les huiles pour vide très poussé obtenues par le procédé suivant l'invention consistent en un mélange de di-, tri- et tétra-alcoyl-naphthalines dont chaque chaîne d'hydrocarbure

renferme de 8 à 12 atomes de carbone et qui assurent la création d'un vide de 4μ Pa dans des systèmes non réchauffés sans pièges à azote et de 0,266 à 0,665 μ Pa dans des systèmes réchauffés sans pièges à azote.

5 Les huiles pour vide très poussé obtenues par le procédé de l'invention présentent plusieurs avantages : un des avantages est un accès facile de la matière première ainsi qu'un bas prix de celle-ci, étant donné la mise en oeuvre, à titre de mélange de départ de chlorures d'alcoyle de poids
10 moléculaires différents (de C_8 à C_{12}). Les chlorures d'alcoyle, à leur tour, peuvent être obtenus par divers procédés, en particulier par chloruration du kérosène, ou encore mieux, par addition de chlorure d'hydrogène à des alpha-oléfinés contenant dans la chaîne de 8 à 12 atomes de carbone que l'on pro-
15 duit à grande échelle.

En outre les huiles pour vide très poussé obtenues par le procédé suivant l'invention possèdent un bas point de figeage et une fluidité relativement élevée à la température ambiante, une basse tension propre de vapeur, à savoir 0,13 μ Pa

20 L'invention est mise en oeuvre comme suit.

On ajoute à un hydrocarbure aromatique 2 à 15 % molaire de chlorure d'aluminium par rapport à la quantité de chlorures d'alcoyle et ensuite on ajoute, sous agitation, à une température de 20 à 30 °C pendant 1 à 2 heures des chloru-
25 res d'alcoyle contenant de 8 à 12 atomes de carbone, ou un mélange des chlorures d'alcoyle indiqués. Les chlorures d'alcoyle et les hydrocarbures aromatiques sont alors pris dans le rapport (molaire) suivant : 2,5 à 5/1.

Après l'addition de la quantité totale de chlorures
30 d'alcoyle, on chauffe le mélange sous agitation continue pendant 1 heure jusqu'à une température de 60 à 100 °C. On juge de la fin de la réaction d'après la cessation du dégagement de chlorure d'hydrogène. A une température de 50-60 °C les produits d'alcoylation sont séparés du complexe de chlorure d'al-
35 uminium liquide insoluble dans ces produits. Ensuite les pro-

duits d'alcoylation subissent une rectification sous vide à 13,3-66,5 Pa , en isolant en tant que produit visé la fraction passant entre 220 et 250 °C/26,6-40 Pa.

Le rendement en produit visé est de 25 à 60 % en poids.

- 5 On atteint le meilleur rendement en produit visé lorsqu'on utilise la naphtaline et le biphényle pour l'alcoylation. Les huiles pour vide très poussé obtenues ont un indice d'iode de 0,6 à 1. Le bas indice d'iode indique la pureté du produit visé et assure son long fonctionnement. La fraction à point d'ébullition de 170 à 220 °C/26,6-40 Pa qui précède la fraction visée est un mélange de mono- et di-alcoylnaphtalines et de mono- et di-alcoylbiphényles. Ce mélange peut être utilisé à titre d'huile pour un vide de l'ordre de 1,33 à 0,133 mPa , ou alcoylé
10 supplémentairement jusqu'à l'obtention du produit visé. De cette façon, le rendement en produit visé peut être augmenté jusqu'à 75-80 % en poids.

- Le résidu de cuve est un liquide visqueux allant de brun clair à brun foncé, constitué par des poly-alcoylnaphtalines ou des poly-alcoylbiphényles à point d'ébullition supérieur à 250 °C/ 26,6 Pa.
20

Le résidu de cuve est totalement utilisé dans de diverses branches de l'industrie. De cette façon, la préparation des huiles pour vide très poussé se fait pratiquement sans déchets.

- 25 On utilise pour la préparation des huiles pour vide très poussé des hydrocarbures aromatiques condensés et non condensés : notamment la naphtaline, le biphényle, le diphenylméthane et le benzène.

- On obtient des huiles "supervacuum" avec les meilleures propriétés lorsqu'on utilise la naphtaline et le biphényle.
30

- Les essais ont démontré que la quantité de AlCl_3 indispensable pour l'obtention d'un produit à haute qualité est tributaire de l'indice d'iode des chlorures d'alcoyle mis en oeuvre. Lorsqu'on utilise des chlorures d'alcoyle de haute
35 qualité (la qualité est déterminée par leur indice d'iode in-

férier à l'unité), la quantité de chlorure d'alcoyle peut être réduite de 2 à 3 fois ce qui diminue sensiblement la quantité de déchets de production.

Les meilleurs résultats s'obtiennent dans le cas de l'utilisation de chlorures d'alcoyle à indice d'iode inférieur à l'unité. On a établi à l'aide d'essais que la meilleure qualité des huiles pour vide très poussé de l'invention est assurée par la mise en oeuvre de chlorures d'alcoyle obtenus par addition de chlorure d'hydrogène à des alpha-oléfines synthétisées par la méthode Ziegler-Natta, par exemple aux alpha-oléfines produites par les Sociétés Mitsubishi ou Gylf Oil.

L'avantage de l'utilisation des chlorures d'alcoyle obtenus par addition du chlorure d'hydrogène à des oléfines consiste en ce que le chlorure d'hydrogène se dégageant lors de l'alcoylation peut être directement utilisé sans purification pour la synthèse des chlorures d'alcoyle par hydrochloruration d'une nouvelle portion d'oléfines.

De cette façon, le chlorure d'hydrogène est utilisé en cycle fermé.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre d'exemples concrets de mise en oeuvre.

EXEMPLE 1

On place dans un réacteur en verre de 100 l (de la firme "Simax", Tchécoslovaquie) équipé d'un agitateur, d'un serpentín et d'un tube d'évacuation du chlorure d'hydrogène, 12,8 kg (140 moles) de naphthaline, 1,2 kg (9 moles) de chlorure d'aluminium et on ajoute successivement sous agitation les chlorures d'alcoyle. La température de la masse réactionnelle est alors de 25 °C. Le chlorure d'hydrogène qui se dégage est directement utilisé pour l'hydrochloruration des oléfines. On poursuit l'addition des chlorures d'alcoyle pendant 1 h 40 min. On ajoute au total 56 kg (240 moles) de chlorures d'alcoyle contenant (en % en poids) les chlorures d'alcoyle à nombre d'a-

tomes de carbone suivants :

	C_8	-	3	
	C_9	-	6	La masse moléculaire moyenne utilisée
	C_{10}	-	13	pour les calculs est de 200 unités.
5	C_{11}	-	40	
	C_{12}	-	23	(l'atome de chlore est en position 2 dans la chaîne)

En outre, les chlorures d'alcoyle renferment 15 % en poids d'alcanes n'entrant pas en réaction. Le rapport des chlorures d'alcoyle à la naphthaline (en moles) est égal à 2,68 et est calculé en tenant compte du poids des alcanes (le poids des alcanes est soustrait du poids total des chlorures d'alcoyle chargés dans le réacteur).

Après l'addition de la quantité totale de chlorures d'alcoyle dans le réacteur on chauffe le mélange jusqu'à la température de 100 °C pendant 1 heure. Le dégagement de chlorure d'hydrogène cesse alors complètement. Ensuite on abandonne le mélange pendant 40 minutes à une température de 80 à 50 °C (la température s'abaisse lentement par la suite d'un refroidissement naturel).

On sépare le mélange d'alcoylnaphtalines formé du complexe de chlorure d'aluminium avec les chlorures d'alcoyle. Pour une élimination complète du complexe de chlorure d'aluminium avec les chlorures d'alcoyle, on brasse le mélange d'alcoylnaphtalines avec 2 kg de silice à une température de 50 à 60 °C et on sépare le gel de silice par centrifugation.

Les alcanes sont séparés du produit de réaction par distillation sous une pression résiduelle de 16.10^2 Pa.

Les alcoylnaphtalines traitées de cette façon sont distillées sous un vide de 40-66,5 Pa . On prélève ensuite trois fractions :

fraction I à point d'ébullition jusqu'à 170 °C/40-66,5 Pa

fraction II à point d'ébullition de 170 à 220 °C/
/ 40 Pa

fraction III, qui est le produit visé, passant entre
220 et 250 °C/ 40 Pa.

Rendement en chaque fraction :

- 5 fraction I - 4 kg,
fraction II - 7 kg,
fraction III - 29 kg,
résidu de cuve - 8 kg.

On calcule le rendement en tenant compte du poids
vrai des chlorures d'alcoyle (le poids des alcanes faisant
10 partie de la composition des chlorures d'alcoyle est soustrait
du poids total des chlorures d'alcoyle entrés en réaction).

La fraction II qui est un mélange de mono- et di-al-
coylnaphtalines est groupée à partir de plusieurs opérations
d'alcoylation et elle subit un alcoylation supplémentaire.

15 Les essais des propriétés sous vide du produit visé
ont démontré que l'utilisation dans les pompes à diffusion de
l'huile pour vide très poussé obtenue permet de faire un vide
sans recours à des pièges à azote ;

- a) dans des systèmes non réchauffés : de 4 μ Pa,
20 b) dans des systèmes réchauffés : de 0,4 μ Pa.

EXEMPLE 2

On charge dans un réacteur analogue à celui décrit ci-
dessus 41 kg de la fraction II réunie de six opérations d'al-
coylation. On y place 0,7 kg de chlorure d'aluminium. On porte
25 le mélange réactionnel à la température de 30 °C et on ajoute
successivement sous agitation 27 kg de chlorures d'alcoyle
pendant 1 heure.

Après l'addition de tous les chlorures d'alcoyle on
porte le mélange à 80 °C pendant 1 heure.

30 Dans ce qui suit, le mélange est traité comme indi-
qué ci-dessus dans l'exemple 1.

On isole la fraction à point d'ébullition de 220 à
250 °C/ 40 Pa par distillation sous vide. Le rendement en
produit visé est de 43 kg (70 % en poids) (le rendement en
35 produit visé est calculé comme dans l'exemple 1).

Le rendement total en produit visé, compte tenu du produit ayant subi une alcoylation supplémentaire, est de 65 % en poids. L'indice d'iode est de 0,6 à 1. Les propriétés sous vide sont analogues à celles du produit décrit dans l'exemple 1.

EXEMPLE 3

Dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur, d'une ampoule compte-gouttes et d'un tube d'évacuation de gaz on place 56 g de naphthaline, 40 ml de décane et 3 g de chlorure d'aluminium.

A la température de 20 °C et sous agitation on ajoute successivement pendant 1 heure, à partir de l'ampoule compte-gouttes, du 2-chlorododécane. On ajoute au total 204 g de 2-chlorododécane.

L'addition de la quantité totale de 2-chlorododécane terminée, on porte le mélange pendant 40 minutes à la température de 60 °C.

Ensuite on traite le mélange réactionnel d'une façon analogue à celle de l'exemple 1.

On prélève par distillation sous un vide de 40-66,5 Pa les fractions suivantes :

fraction I à point d'ébullition jusqu'à 170 °C/40-66,5 Pa

fraction II à point d'ébullition de 170 à 230 °C/40 Pa

fraction III à point d'ébullition de 230 à 250 °C/40 Pa

résidu de cuve à point d'ébullition supérieur à 250 °C/40 Pa.

Rendement en chaque fraction :

fraction I - 8 g

fraction II - 26 g

fraction III - 169 g

résidu de cuve - 18 g

Le rendement en fraction III (produit visé) est de 75 % en poids.

Selon les données de résonance magnétique protonique la quantité de groupes alcoyle par molécule de naphthaline dans la fraction III est de 2,4.

Les propriétés au vide du produit visé sont les mêmes que celles de l'huile obtenue dans l'exemple 1.

EXEMPLE 4

Dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur,
5 d'une ampoule compte-gouttes et d'un tube d'évacuation de gaz on place 123 g (0,8 mole) de diphenyle et 16 g (0,12 mole) de chlorure d'aluminium.

On ajoute sous agitation et à la température de 20 °C pendant 2 heures 420 g (2,1 moles) de chlorures d'alcoyle
10 (composition analogue à celle des chlorures d'alcoyle de l'exemple 1). Après l'addition de la quantité totale de chloroalcanes, on porte le mélange sous agitation pendant 1 heure à la température de 80 °C.

Le mélange subit ultérieurement un traitement analogue à celui décrit dans l'exemple 1 et une distillation.
15

On chasse d'abord les alcanes sous un vide créé par une trompe à eau à une pression résiduelle de 16.10^2 Pa. Le résidu est chassé par distillation sous un vide de 40-66,5 Pa.

On obtient les fractions suivantes :

20 fraction I à point d'ébullition jusqu'à 180 °C/40-66,5 Pa,
fraction II à point d'ébullition de 180 à 220 °C/ 40 Pa,
fraction III à point d'ébullition de 220 à 250 °C/ 40 Pa,
résidu de cuve à point d'ébullition de 250 °C/ 40 Pa.

Le rendement en fractions est suivant :

25 fraction I - 35 g,
fraction II - 90 g,
fraction III - 215 g,
résidu de cuve - 50 g.

Le rendement en fraction III (produit visé) est de
30 53 % en poids. L'indice d'iode est de 0,6 à 1.

Les essais des propriétés au vide du produit visé montrent que l'utilisation de celui-ci dans les pompes à diffusion permet de faire un vide :

sans utilisation de pièges à azote :

a) dans un système non réchauffé de $26,6 \mu\text{Pa}$

b) dans un système réchauffé de $0,665 \mu\text{Pa}$

Avec emploi de pièges à azote dans le système réchauffé, il est de $9,33 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$.

5 EXEMPLE 5

Dans les conditions de l'exemple 1, on prend pour l'alcoylation 75,5 g de naphthaline, 438 g de 2-chloro-octane et 1,3 g de chlorure d'aluminium.

A la suite de la réaction on obtient un mélange d'octylnaphtalines de masse moléculaire moyenne 550. Le rendement en produit visé à point d'ébullition de 220 à 250 °C/ 40 Pa est de 250 g (65 % en poids). L'indice d'iode est de 0,6.

Ce produit de condensation consiste en un noyau de naphthaline ayant, à titre de substituants, en moyenne 3,75 radicaux octyle, c'est-à-dire il est essentiellement constitué de tétra-octylnaphtaline avec comme impureté, de la trioctylnaphtaline.

L'utilisation de ce produit dans les pompes à diffusion permet de faire un vide de $1,33 \mu\text{Pa}$ dans des systèmes non réchauffés sans emploi de pièges à azote.

EXEMPLE 6

Dans un ballon de réaction muni d'un agitateur, on place 123 g (0,8 mole) de biphényle et 25 g (0,16 mole) de chlorure d'aluminium.

On ajoute successivement et sous agitation continue pendant 45 minutes 420 g de chlorures d'alcoyle ayant la composition indiquée dans l'exemple 1. Pour achever la réaction, on chauffe le mélange jusqu'à 80 °C pendant 30 minutes. Après refroidissement et décantation (45 minutes) on sépare le mélange réactionnel de la couche inférieure de complexe de chlorure d'aluminium avec les chlorures d'alcoyle, et on le fait passer à travers une mince couche de gel de silice.

On sépare les alcanes à partir du mélange réactionnel par distillation sous un vide de $(13,3 \text{ à } 16) \cdot 10^2 \text{ Pa}$ et les produits d'alcoylation sont chassés par distillation sous une pression

de 26,6 à 40 Pa.

On prélève au cours de la distillation les fractions suivantes :

- fraction I à point d'ébullition jusqu'à 190 °C/ 40 Pa,
5 fraction II à point d'ébullition de 190-220 °C/ 40 Pa,
fraction III à point d'ébullition de 220-230 °C/ 40 Pa,
fraction IV à point d'ébullition de 230-250 °C/ 40 Pa.

Le rendement en fractions est suivant :

- fraction I - 35 g,
10 fraction II - 65 g,
fraction III - 87 g,
fraction IV - 92 g,
résidu 50 g.

- Les fractions III et IV sont un produit visé dont
15 l'indice d'iode est de 0,5. C'est un liquide visqueux incolore
dont l'utilisation dans les pompes à diffusion permet de faire
un vide de 26,6 μ Pa dans des systèmes non réchauffés sans
emploi de pièges à azote de 0,665 μ Pa dans des systèmes ré-
chauffés sans emploi de pièges à azote et de $9,33 \cdot 10^{-8}$ Pa
20 avec les pièges à azote. Le point de congélation est de -41 °C.

EXEMPLE 7

- On effectue la condensation de 134 g (0,8 mole) de
diphylméthane avec 400 g (1,8 mole) de chlorures d'alcoyle
dans un ballon muni d'un agitateur, en présence de 20 g (0,14
25 mole) de chlorure d'aluminium dans les conditions de l'exemple
1 (les chlorures d'alcoyle ont la même composition que dans
l'exemple 1). Après traitement du mélange réactionnel comme
décrit dans l'exemple 1, on le soumet à une distillation sous
une pression de 26,6 à 40 Pa.

- 30 Au cours de la distillation on prélève les fractions
suivantes :

- fraction I à point d'ébullition jusqu'à 180 °C/ 40 Pa,
fraction II à point d'ébullition de 180 à 220 °C/ 40 Pa,
fraction III à point d'ébullition de 220 à 250 °C/ 40 Pa.
35 Le rendement en fractions est :

fraction I - 86 g,
fraction II - 80 g,
fraction III - 76 g,
résidu de cuve - 35 g.

- 5 La fraction III est une huile pour vide très poussé, dont l'indice d'iode est de 1,3. L'utilisation de cette huile dans les pompes à diffusion permet de faire un vide de 13,3 μ Pa dans un système non réchauffé, ce qui correspond généralement à un vide de 0,133 μ Pa dans un système réchauffé.
- 10 Le point de congélation est de -46 °C.

EXEMPLE 8

- Dans un ballon équipé d'un agitateur, on réalise la condensation de 46,8 g (0,6 mole) de benzène avec 460 g (2,2 moles) de chlorures d'alcoyle obtenus à partir d'alpha-oléfines
- 15 à point d'ébullition de 210-240 °C, en présence de 20 g de chlorure d'aluminium. On effectue la réaction comme dans l'exemple 1.

On chasse par distillation les alcoylbenzènes sous une pression de 26,6 à 66,5 Pa.

- 20 Il en résulte les fractions suivantes :
- fraction I à point d'ébullition de 140 à 195 °C/26,6-66,5 Pa,
fraction II à point d'ébullition de 195 à 215 °C/ 40 Pa,
fraction III à point d'ébullition de 220 à 250 °C/ 40 Pa.

Le rendement en fractions est suivant :

- 25 fraction I - 65 g,
fraction II - 47 g,
fraction III - 86 g.

- La fraction III est le produit visé. Son utilisation à titre de fluide moteur dans les pompes à diffusion assure
- 30 l'obtention d'un vide de 4 μ Pa dans un système réchauffé sans emploi de pièges à azote et avec les pièces à azote de 0,93 μ Pa.

Le point de congélation de l'huile pour vide très poussé est de -52 °C.

EXEMPLE 9

On effectue la synthèse comme dans l'exemple 4. On utilise pour la synthèse 77 g de biphényle, 265 g de 2-chloro-décane, 4 g de chlorure d'aluminium et 75 g de décane.

5 Le décane est chassé par distillation sous le vide d'une trompe à eau à une pression résiduelle de 16.10^2 Pa.

Par distillation sous vide on isole les fractions suivantes :

fraction I à point d'ébullition jusqu'à 180 °C/ 66,5 Pa
10 (15 g),
fraction II à point d'ébullition de 180 à 220 °C/ 33,3 Pa
(29 g),
fraction III à point d'ébullition de 220 à 250 °C/ 33,3 Pa
(218 g),
15 le résidu à point d'ébullition supérieur à 250 °C/ 26,6 Pa
(16 g).

Le rendement en fraction III (produit visé) est de 76 % en poids. L'indice d'iode du produit visé est de 0,6 à 1. Les propriétés du produit visé sont les mêmes que dans l'exem-
20 ple 4.

EXEMPLE 10

On réalise la synthèse comme dans l'exemple 4. On utilise pour la synthèse 77 g (0,5 mole) de biphényle, 340 g (2,3 moles) de 2-chloro-octane, 10 g (0,075 mole) de chlorure
25 d'aluminium et 75 ml de décane.

Le décane est chassé par distillation sous le vide d'une trompe à eau à une pression résiduelle de 16.10^2 Pa.

Par distillation sous vide on isole les fractions suivantes :

30 fraction I à point d'ébullition jusqu'à 170 °C/ 33,3 Pa,
(23 g),
fraction II à point d'ébullition de 170-220 °C/ 33,3 Pa,
(55 g),
fraction III à point d'ébullition de 220-250 °C/ 33,3 Pa
35 (220 g),

15

résidu à point d'ébullition supérieur à 250 °C/26,6 Pa (17 g).

Le rendement en fraction III est de 66 % en poids.
La masse moléculaire moyenne est de 590. Les propriétés du
produit visé sont analogues à celles indiquées dans l'exem-
5 ple 4.

EXEMPLE 11

La synthèse s'effectue comme dans l'exemple 4. On
utilise 77 g (0,5 mole) de biphényle, 225 g (1,25 mole) de
2-chlorododécane, 4 g (0,03 mole) de chlorure d'aluminium et
10 75 ml de décane.

On chasse le décane par distillation sous le vide
créé à l'aide d'une trompe à eau à une pression résiduelle de
16.10² Pa. Par distillation sous vide on isole les fractions
suivantes :

15 fraction I à point d'ébullition jusqu'à 180 °C/26,6 Pa
(17 g),
fraction II à point d'ébullition de 180 - 220 °C/26,6 Pa
(32 g),
fraction III à point d'ébullition de 220 - 250 °C/26,6 Pa
20 (208 g).

Le rendement en fraction III est de 72 % en poids.
Les propriétés du produit visé sont analogues à celles du pro-
duit indiqué dans l'exemple 4.

REVEN DICATIONS

I - Procédé de préparation d'huiles pour vide très poussé par alcoylation d'hydrocarbures aromatiques avec un agent alcoylant en élevant la température de 20 à 100 °C, en
5 présence d'un catalyseur inorganique, caractérisé en ce qu'on utilise, à titre d'agent alcoylant, des chlorures d'alcoyle secondaires normaux contenant de 8 à 12 atomes de carbone ou un mélange de ceux-ci et, en tant que catalyseur inorganique, du chlorure d'aluminium pris à raison de 2 à 15 % molaire par
10 rapport aux chlorures d'alcoyle, les chlorures d'alcoyle et les hydrocarbures aromatiques étant pris dans un rapport molaire de 2,5 à 5/1 respectivement ; on poursuit la réaction d'alcoylation jusqu'à cessation du dégagement de chlorure d'hydrogène puis on sépare le catalyseur du produit d'alcoylation,
15 on soumet le produit d'alcoylation à une distillation sous vide et on prélève la fraction visée ayant un point d'ébullition de 220 à 250 °C/26,6-40 Pa.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on renvoie la fraction à point d'ébullition de 170
20 à 220 °C/26,6-40 Pa, qui précède la fraction visée, à la réaction d'alcoylation afin d'augmenter le rendement en produit visé.

3 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise à titre d'hydrocarbures aromatiques, des
25 hydrocarbures aromatiques condensés et non condensés.

4 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'on utilise à titre d'hydrocarbure aromatique condensé, la naphthaline.

5 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé
30 en ce qu'on utilise, à titre d'hydrocarbure aromatique non condensé, le biphenyle, le diphenyl-méthane ou le benzène.