

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **86401962.5**

(51) Int. Cl.⁴: **C 10 M 159/22**

(22) Date de dépôt: **08.09.86**

(30) Priorité: **17.09.85 FR 8513731**

(43) Date de publication de la demande:
22.04.87 Bulletin 87/17

(84) Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL

(71) Demandeur: **OF IL**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: **Leone, Savino**
Clos des Quatre Saisons 13, Chemin de la Raude
F-69160 Tassin-La-Demi Lune(FR)

(74) Mandataire: **Fabre, Madeleine-France et al,**
RHONE-POULENC INTERSERVICES Service Brevets
Chimie 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

(54) **Nouveaux additifs détergents-dispersants suralcalinisés stables à l'hydrolyse pour huiles lubrifiantes et leur procédé de préparation.**

(57) **Additifs détergents-dispersants pour huiles lubrifiantes à base d'alkylphénates-alkylsalicylates sulfurisés et suralcalinisés, obtenus par:**

neutralisation d'un alkylphénol,
carboxylation de l'alkylphénate formé en alkylsalicylate,
sulfuration et suralcalinisation du mélange obtenu,
filtration.

Compositions lubrifiantes contenant une huile lubrifiante
et 1 à 30 % d'un additif détergent-dispersant ainsi obtenu.

NOUVEAUX ADDITIFS DETERGENTS-DISPERSANTS SURALCALINISES
STABLES A L'HYDROLYSE POUR HUILES LUBRIFIANTES
ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention a pour objet de nouveaux additifs déter-
5 gents-dispersants suralcalinisés stables à l'hydrolyse pour huiles
lubrifiantes et leur procédé de préparation.

Il est bien connu (brevet américain n° 3.036.971) de préparer
des additifs détergents-dispersants à base d'alkylphénates sulfu-
risés de métaux alcalino-terreux de haute basicité par sulfuri-
10 sation d'un alkylphénol, neutralisation de l'alkylphénol sulfurisé
à l'aide d'une base alcalino-terreuse, puis suralcalinisation par
carbonatation de l'alkylphénate sulfurisé ; ce type de produit
présente l'inconvénient d'être peu stable à l'hydrolyse, ce qui
entraîne des risques de colmatage des filtres des moteurs marins,
15 notamment lorsque ce type de produit est fortement suralcalinisé.

Il est également connu (brevet français n° 1.563.557) de prépa-
rer des additifs détergents à base d'alkylsalicylates sulfurisés de
calcium par carboxylation d'un alkylphénate de potassium, échange
avec du chlorure de calcium, puis sulfurisation de l'alkylsalicylate
20 de calcium obtenu par du soufre en présence de chaux, d'un acide
carboxylique et d'un alkylène glycol ou alkyléther d'alkylène
glycol. Un tel procédé présente l'inconvénient de nécessiter une
réaction d'échange.

La présente invention a pour but d'améliorer la stabilité à
25 l'hydrolyse des additifs à base d'alkylphénates sulfurisés sural-
calinisés, dérivés d'alkylphénols portant un ou plusieurs substi-
tuants alkyles en C_8-C_{30} , de préférence en $C_{12}-C_{30}$, afin de prévenir
le colmatage des filtres et de prévenir les pertes de TBN (Total
Basic Number - Norme ASTM D 2896) en présence d'acide sulfurique.

30 Les nouveaux additifs faisant l'objet de l'invention sont
caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par :

1) neutralisation d'un alkylphénol portant un ou plusieurs
substituants alkyles en C_8-C_{30} , de préférence en $C_{12}-C_{30}$ à l'aide
d'une base alcalino-terreuse en présence d'un alcool "vecteur",
35 choisi parmi les monoalcools en C_1-C_3 , les alkylène glycols ou les

- alcoxy alcanols de formule $R(OR')_x OH$ où R est un radical alkyle en C_1-C_4 , R' est un radical alkyle en C_2-C_3 et x est égal à 1 ou 2 et d'un tiers solvant formant un azéotrope avec l'eau réactionnelle choisi parmi les hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques de point
- 5 d'ébullition supérieur à 70°C et les alcools de point d'ébullition supérieur à 120°C et de préférence supérieur à 150°C, ladite opération de neutralisation étant réalisée à une température au moins égale à celle de formation de l'azéotrope, les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondant aux rapports molaires
- 10 suivants :
- . base alcalino-terreuse/alkylphénol allant de 0,5 à 2 et de préférence de 0,6 à 1,6
 - . alcool "vecteur"/alkylphénol allant de 0,05 à 3 et de préférence de 0,1 à 1,5
- 15 2) Distillation sous balayage d'azote du milieu réactionnel obtenu jusqu'à élimination totale de l'alcool "vecteur" et de l'azéotrope
- 3) Carboxylation de l'alkylphénate formé en alkylsalicylate à l'aide de gaz carbonique à une température de 100 à 185°C (de
- 20 préférence 140-185°C) sous une pression d'au moins 5 bar (de préférence jusqu'à 15 bar) pendant au moins 3 heures en présence d'une huile de dilution ou d'un solvant aromatique, la quantité de CO_2 correspondant à celle nécessaire pour obtenir un taux de transformation exprimé en acides de l'alkylphénate en alkylsalicy-
- 25 late compris entre environ 5 et 45 %.
- 4) Sulfurisation-suralcalinisation du mélange alkylphénate-alkylsalicylate obtenu par du soufre élémentaire en présence d'une base alcalino-terreuse, d'un alkylène glycol et d'un tiers solvant
- 30 choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures aliphatiques et les alcools de point d'ébullition supérieur à 120°C et de préférence supérieur à 150°C, à une température de l'ordre de 140 à 230°C, les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondant aux rapports molaires suivants :
- . soufre/alkylphénol de départ allant de 0,7 à 1,5, de préférence
 - 35 de 0,7 à 1,3
 - . base alcalino-terreuse totale/alkylphénol de départ de 1,7 au moins et de préférence allant de 1,7 à 2
 - . base alcalino-terreuse de suralcalinisation/alkylène glycol allant de 1 à 1,6

puis carbonatation du milieu obtenu par du gaz carbonique à une température de 100-185°C et sous une pression voisine de la pression atmosphérique, la quantité de CO₂ utilisée étant comprise entre celle pouvant être complètement absorbée par le milieu réactionnel et un excès de 30% de cette quantité.

5) Hydrolyse éventuelle, puis élimination par distillation de l'alkylène glycol et du tiers solvant après addition d'eau de dilution

Parmi les bases alcalino-terreuses pouvant être mises en oeuvre pour réaliser les différentes étapes de préparation des additifs faisant l'objet de l'invention, on peut citer les oxydes ou hydroxydes de calcium, baryum ou strontium et tout particulièrement ceux de calcium.

Parmi les alcools "vecteurs" pouvant être mis en oeuvre, on peut citer le méthanol, le propanol, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le méthoxy-éthanol, le butoxy-2 éthanol, le butoxy-2 propanol, l'éther méthylique de propylène glycol ; le méthanol et le glycol sont les alcools "vecteurs" préférés.

Parmi les tiers solvants pouvant être mis en oeuvre, on peut citer le xylène, le toluène, le cyclohexane, l'éthyl-2-hexanol, les alcools oxo, l'alcool décylrique, l'alcool tridécylique, le butoxy-2 ethanol, le butoxy-2 propanol, l'éther méthylique du propylène-glycol ; sont tout particulièrement préférés les couples alcool "vecteur"/tiers solvant suivants : glycol/ éthyl-2 hexanol, glycol/cyclohexane, glycol/xylène, méthanol/xylène.

La dernière étape, c'est-à-dire celle de neutralisation de l'alkyl-phénol, est favorablement réalisée à une pression voisine de la pression atmosphérique, à une température au moins égale à celle de formation de l'azéotrope eau-tiers solvant ; lorsque le tiers-solvant choisi est l'éthyl-2 hexanol une température de l'ordre de 160-170°C est préférée ; lorsque celui-ci est du cyclohexane, une température de 70-80°C est bien adaptée ; d'une manière générale l'étape de neutralisation est réalisée à une température de l'ordre de 50 à 200°C ; l'opération dure environ 2 à 5 heures.

La quantité de tiers solvant mis en oeuvre à cette étape correspond à celle nécessaire pour obtenir un milieu fluide, c'est-à-dire de viscosité inférieure à 30 cSt environ dans les conditions réactionnelles.

- 5 Une variante particulièrement favorable de réalisation de l'étape de neutralisation consiste à effectuer cette opération en présence d'un catalyseur ; ce catalyseur peut être des ions halogénures notamment chlorures introduits par l'intermédiaire du chlorure d'ammonium, du chlorure de calcium, du chlorure de
10 zinc..., des ions COOH provenant d'acides carboxyliques tels que l'acide formique, acétique, glycolique... ou des fonctions NH_2 provenant d'amines telles que les polyéthylène amines, la tris(oxa-3 amino-6 hexyl) amine... ; les quantités de catalyseur mises en oeuvre peuvent aller jusqu'à 0,1 mole d'ion halogénure,
15 d'ion COOH ou de fonction NH_2 par mole d'alkylphénol.

- La 2ème étape, celle d'élimination totale de l'alcool "vecteur" et de l'azéotrope eau-tiers solvant peut être réalisée si nécessaire en présence d'une huile de dilution ; cette étape peut être supprimée si le rapport alcool vecteur/alkylphénol est
20 suffisamment bas, par exemple entre 0,05 et 0,15.

Parmi les huiles de dilution pouvant être mises en oeuvre, on peut citer de préférence les huiles paraffiniques telles que l'huile 100 Neutral ; les huiles naphthéniques ou mixtes peuvent également convenir.

- 25 La 3ème étape, celle de carboxylation, est tout particulièrement réalisée sous une pression de l'ordre de 5 à 15 bar ; cette opération dure au moins 3 heures et généralement de 5 à 15 heures. On constate que la transformation du phénate en salicylate n'est pas totale ; les conditions mises en oeuvre permettent d'atteindre
30 un taux de transformation de l'ordre de 5 à 35 %. Un moyen pour augmenter ce taux de transformation consiste à effectuer plusieurs étapes de carboxylation, chaque étape de carboxylation étant précédée d'une étape de neutralisation réalisée dans des conditions semblables à celle de la 1ère étape ci-dessus décrite et d'une
35 étape de distillation semblable à celle de la 2ème étape développée ci-dessus. On peut arriver ainsi à un taux de conversion du phénate en salicylate pouvant atteindre 45 % ; on a constaté qu'il n'est pas nécessaire de dépasser ce taux pour préparer des additifs présentant les améliorations recherchées.

La 4ème étape, celle de sulfuration--suralcalinisation est de préférence réalisée à une température de l'ordre de 140 à 160°C pendant 3 à 6 heures environ ; comme l'étape de neutralisation, elle peut être, si désiré, réalisée en présence d'un catalyseur tel
5 que des ions halogénures, COOH ou des fonctions amines en quantité pouvant aller jusqu'à 0,1 mole d'ion halogénure, COOH ou de fonction amine par mole d'alkylphénol de départ.

Une variante de réalisation de cette quatrième étape consiste à scinder la sulfuration et la suralcalinisation en deux étapes :

10 - une de sulfuration du mélange alkylphénate-alkylsalicylate obtenu par du soufre élémentaire en présence d'un hydroxyde alcalin comme catalyseur à une température comprise entre 140 et 230°C, de préférence entre 140-160°C, et d'un tiers-solvant formant un azéotrope avec l'eau de réaction choisi parmi les hydrocarbures
15 aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques et les alcools de point d'ébullition supérieur à 120°C et de préférence supérieur à 150°C, les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondant aux rapports molaires suivants :

. soufre/alkylphénol de départ allant de 0,7 à 1,5
20 . hydroxyde alcalin/alkylphénol de départ allant de 0,01 à 0,03;

- une de suralcalinisation du mélange alkylphénate sulfurisé-alkylsalicylate sulfurisé par addition d'une base alcalino-terreuse à une température de 50 à 80°C en présence d'un alkylène glycol et
25 d'un tiers solvant formant un azéotrope avec l'eau de réaction choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques et les alcools de point d'ébullition supérieur à 120°C et de préférence supérieur à 150°C, les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondant aux rapports molaires suivants :

30 . base alcalino-terreuse totale/alkylphénol de départ de 1,7 au moins et de préférence de 1,7 à 2 ;
. base alcalino-terreuse de suralcalinisation/alkylène glycol allant de 1 à 1,6

puis, carbonatation du milieu obtenu par du gaz carbonique à une
35 température de 100-185°C et sous une pression voisine de la pression atmosphérique, la quantité de CO₂ utilisée étant comprise entre celle pouvant être complètement absorbée par le milieu réactionnel et un excès de 30% de cette quantité.

On entend par "base alcalino-terreuse totale" la quantité totale de base(s) alcalino-terreuse(s) mise en oeuvre pour réaliser l'ensemble des étapes ; on entend par "base alcalino-terreuse de suralcalinisation" celle intervenant à l'étape de sulfurisation-
5 suralcalinisation.

Selon la variante de réalisation, la sulfurisation est de préférence réalisée en présence de potasse ou de soude comme catalyseur ; cette opération dure généralement de 3 à 6 heures ; la quantité de tiers-solvant mise en oeuvre correspond à celle
10 nécessaire pour obtenir un milieu fluide, c'est-à-dire de viscosité inférieure à 30 cSt environ dans les conditions réactionnelles.

La carbonatation proprement dite est favorablement réalisée à une température de 145-180°C sous une pression de 930 10² à 1010 10².Pa environ.

15 Le produit carbonaté peut éventuellement être hydrolysé par un mélange eau-tiers solvant à une température de l'ordre de 90-110°C afin d'obtenir un milieu fluide, c'est-à-dire de viscosité inférieure à 30 cSt.

Après carbonatation, de l'huile de dilution est introduite en
20 quantité telle que la quantité d'huile contenue dans le produit final représente de 25 à 65 % en poids dudit produit et de préférence de 30 à 50 % en poids dudit produit.

Après élimination de l'alkylène glycol et du tiers solvant les sédiments formés peuvent être éliminés d'une manière classique par
25 filtration.

Les additifs faisant l'objet de l'invention présentent une haute basicité ; le TBN des additifs à base de sels de calcium par exemple atteint facilement 250 à 300.

La quantité d'additif à utiliser pour améliorer les propriétés
30 détergentes-dispersantes des huiles lubrifiantes est fonction de l'utilisation future desdites huiles.

Ainsi pour une huile pour moteurs à essence, la quantité d'additif à ajouter est généralement comprise entre 1 et 3 % en poids ; pour une huile pour moteur diesel, elle est généralement
35 comprise entre 1,5 et 5 % en poids, pour une huile pour moteur marin, celle-ci est généralement comprise entre 10 et 30 %.

Les huiles lubrifiantes que l'on peut ainsi améliorer peuvent être choisies parmi des huiles lubrifiantes très variées, comme les huiles lubrifiantes de base naphténique, de base paraffinique et de
40 base mixte, d'autres, lubrifiants hydrocarbonés, par exemple des

huiles lubrifiantes dérivées de produits de la houille, et des huiles synthétiques, par exemple des polymères d'alkylène, des polymères du type oxyde d'alkylène et leurs dérivés, y compris les polymères d'oxyde d'alkylène préparés en polymérisant de l'oxyde d'alkylène en présence d'eau ou d'alcools, par exemple d'alcool éthylique, les esters d'acides dicarboxyliques, des esters liquides d'acides du phosphore, des alkylbenzènes et des dialkylbenzènes, des polyphényles, des alkylbiphényléthers, des polymères du silicium.

Des additifs supplémentaires peuvent également être présents dans lesdites huiles lubrifiantes à côté des détergents-dispersants obtenus selon le procédé de l'invention ; on peut citer par exemple des additifs anti-oxydants, anti-corrosion, des additifs dispersants sans cendre.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

EXEMPLE 1

Neutralisation

A un mélange constitué de 2 kg de paradodécylphénol (DDP) (7,6 moles) et de 500 kg d'éthyl-2 hexanol (2EH), on ajoute 390 g de chaux Ca(OH)_2 à 52,7 % de calcium (soit 5,15 moles).

Le milieu est porté à 80°C puis on introduit en 2 heures un mélange de 225 g de glycol et 430 g d'éthyl-2 hexanol.

Le milieu réactionnel est chauffé en pied jusqu'à 145°C ; la distillation de l'azéotrope eau-éthyl-2 hexanol démarre environ 30 mn après le début de l'addition du mélange glycol-éthyl-2 hexanol et se poursuit pendant 2 heures environ.

On laisse la réaction se dérouler pendant 4 heures pour déshydrater complètement le milieu.

On récupère 225g de distillat D_1 contenant 76 % en poids d'eau.

En fin de réaction, la température en pied atteint 195°C.

Le produit obtenu est refroidi jusqu'à 150°C environ, puis on ajoute 760 g d'huile 100 Neutral.

L'éthyl-2 hexanol restant et le glycol sont éliminés par distillation à 195°C sous 2666 Pa.

On récupère 3150 g de solution de produit.

Carboxylation

On transfère 2 Kg de la solution obtenue (ce qui correspond à une quantité de DDP de départ de 4,8 moles) dans un autoclave de 3,6 litres. Le mélange est chauffé jusqu'à 140°C tout en balayant le réacteur par de l'azote pendant 5 à 10 minutes, puis en le purgeant par 10 à 15 g de CO₂.

On commence à introduire le CO₂ et on augmente la pression en 5 mn jusqu'à 15 bar.

L'introduction du CO₂ dure 5 heures à 145°C.

La quantité de CO₂ introduite est de 230g.

Le mélange est dégazé sous agitation, la température diminuant progressivement. Le réacteur est purgé par de l'azote en fin de dégazage, puis on soutire le produit vers 100°C.

On récupère alors 2220 g d'un mélange possédant les caractéristiques suivantes :

% calcium : 6,16

% CO₂ : 5,74

ce qui correspond à un taux de transformation de l'alkylphénate exprimé en alkylphénol, en alkylsalicylate exprimé en acide alkylsalicylique de 17 %.

Sulfurisation-suralcalinisation

On transfère 1600 g de la solution obtenue dans un ballon de 5 litres, muni d'un système d'agitation, d'une colonne, d'un réfrigérant, d'un récepteur et de pièges à potasse.

On introduit sous agitation à 65°C :

- 350 g d'éthyl-2-hexanol

- 300 g de Ca(OH)₂ à 52,7 % de Ca

- 118 g de soufre.

L'appareil chargé est mis sous légère dépression (960 10²Pa) et le chauffage est augmenté.

Quand la température atteint 130°C on introduit en 20 minutes 200 g d'éthylène-glycol tout en laissant monter la température.

Vers 150°C débutent la distillation et le barbotage de l'H₂S dans les pièges.

La température est ensuite laissée 1 heure à 155°C ; elle est portée progressivement à 165°C alors que 350 g d'éthyl-2 hexanol sont introduits pour fluidifier le mélange.

La température est maintenue pendant 1 heure à 165 °C.

On récupère 205 g de distillat contenant 40 % d'eau environ.

44 g d' H_2S sont fixés dans les pièges.

Le contenu du ballon est alors carbonaté par barbotage de CO_2 (65 l/heure) pendant 1 heure à 165°C.

84 g de CO_2 sont ainsi fixés sur le produit avec un rendement de carbonatation de 68 %.

Le mélange est ensuite porté à 195°C sous 960 10^2Pa ; une partie de l'éthyl-2 hexanol distille.

On introduit 440 g d'huile 100'Neutral puis 0,8 g d'antimousse et on augmente le vide progressivement.

La distillation est pratiquement terminée lorsque la température atteint 195-200°C sous 27 10^2 - 40 10^2Pa .

Ces conditions sont maintenues encore pendant 1 heure.

On obtient 2370 g de produit dont les caractéristiques sont les suivantes :

sédiments bruts %	: 1,8
Ca total %	: 11
CO_2 %	: 7,3
S %	: 3,1
TBN	: 305

EXEMPLES 2-6

Les produits dont les caractéristiques figurent dans le tableau IV ont été obtenus en réalisant :

- l'étape de neutralisation dans les mêmes conditions de température et de pression que l'exemple 1, en utilisant les quantités de réactifs figurant aux tableaux Ia et Ib ;

- l'étape de carboxylation dans des conditions identiques à celles de l'exemple I (tableau IIa) ;

- l'étape de sulfuration-suralcalinisation dans des conditions identiques à celles de l'exemple I (tableaux IIIa et IIIb).

EXEMPLE 7

On répète toutes les opérations décrites à l'exemple 1, les seules modifications consistant :

- à introduire 56 g de chlorure d'ammonium (1,08 mole) en même temps que les 390 g de chaux à l'étape de neutralisation ;

- à carboxyler pendant 10 heures au lieu de 5 heures.

Les caractéristiques du produit sont données au tableau IVa.

Exemple 8

On répète toutes les opérations décrites à l'exemple 1, la seule modification consistant à remplacer les 390 g de chaux par 293 g de CaO, l'opération de sulfuration-suralcalinisation étant réalisée avec de la chaux.

Les caractéristiques du produit sont données au tableau IVa.

Exemple 9Neutralisation

On réalise l'étape de neutralisation décrite à l'exemple 1 dans les mêmes conditions de température et de pression et en utilisant les réactifs suivants :

- un mélange de 1375 g de paradodécylphénol (5,25 moles) et de 593 g d'un alkylphénol linéaire de masse moléculaire d'environ 430 (1,38 mole) ;

- 351 g de chaux
- 500 + 320 g d'éthyl-2 hexanol
- 200 g de glycol
- 660 g d'huile

On récupère 2917 g de solution de produit.

Carboxylation

L'opération de carboxylation est réalisée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, la seule modification consistant à carboxyler pendant 10 heures au lieu de 5 heures.

Sulfuration-suralcalinisation

On transfère 2100 g de la solution obtenue dans un ballon ; on y ajoute sous agitation à 65°C :

- 350 g d'éthyl-2 hexanol
- 314 g de CaCO_3 à 52,7 % de calcium
- 120 g de soufre.

L'appareil chargé est mis sous légère dépression (960 A0²Pa). Le chauffage est augmenté. A 155°C on additionne 200 g de glycol en 30 minutes alors que la température continue de monter. Le mélange devient plus visqueux et après 1 heure à 155°C la température est progressivement portée à 165°C et 350 g d'éthyl-2 hexanol sont introduits.

On récupère 220 g de distillat contenant 128 g d'eau ; 40 g d' H_2S sont piégés.

Le mélange est ensuite carbonaté à 165°C pendant 75 minutes et 68 g de CO_2 sont fixés.

Après distillation du solvant on obtient 2400 g de produit aux caractéristiques suivantes :

- sédiment brut % : 2,2
- calcium total % : 10,47
- 5 - TBN : 283
- CO₂ % : 6,58
- S % : 2,63.

EXEMPLE 10

Neutralisation

- 10 A un mélange constitué de 2 kg de dodécylphénol (7,6 moles) et de 825 g de cyclohexane, on ajoute 390 g (5,15 moles) de chaux et 225 g de glycol.

Le milieu réactionnel est chauffé à 95°C en pied jusqu'au début de la distillation eau/cyclohexane.

- 15 Pendant toute la période de neutralisation (7 heures) on maintient la température légèrement au-dessus de la température d'ébullition du cyclohexane.

On récupère 146 g de distillat.

On rajoute au milieu 760 g d'huile 100 Neutral.

- 20 Le cyclohexane et le glycol sont éliminés par distillation à 195°C sous 2666 Pa.

On récupère 3035 g de solution de produit.

Carboxylation

L'étape de carboxylation est identique à celle de l'exemple 1.

- 25 Sulfurisation-suralcalinisation

L'étape de sulfurisation-suralcalinisation est identique à celle de l'exemple 1, le solvant utilisé étant le même à savoir l'éthyl-2 hexanol.

Les caractéristiques du produit obtenu figurent au tableau IVa.

- 30 EXEMPLE 11

Neutralisation

A un mélange constitué de 2 kg de dodécylphénol (7,6 moles) et de 825 g de xylène, on ajoute 390 g de chaux (5,15 moles) et 225 g de glycol.

- 35 Le milieu réactionnel est chauffé en pied jusqu'à 120°C, température à laquelle démarre la distillation de l'azéotrope eau/xylène. Après 6 Heures de réaction on récupère 178 g de distillat, la température en pied atteint alors 157°C.

Le xylène et le glycol sont éliminés par distillation à 195°C sous 2666 Pa.

5 Carboxylation

Sulfurisation-suralcalinisation

L'étape de sulfuration-suralcalinisation est identique à celle de l'exemple 1, le solvant utilisé étant le même à savoir l'éthyl-2
10 hexanol.

EXAMPLE 12

Dans une solution de 298 g de CaO dans 1143 g de xylène, on ajoute 170 g de méthanol. Cette solution est laissée à reflux (68°C) pendant 3 heures. Un mélange contenant 2000 g de DDP et 380 g de xylène y est ajouté en 2 heures.

Les solvants sont alors distillés de la manière suivante :

20 - 1ère fraction jusqu'à 100°C en tête : essentiellement du méthanol

- 2ème fraction jusqu'à 127°C en tête : essentiellement du xylène.

On laisse dans le milieu 760 g environ de xylène.

25 Carboxylation

La carboxylation est identique à celle de l'exemple 1.

On récupère un produit aux caractéristiques suivantes :

- % Ca : 5,85

- % CO₂ : 1,92

30 - taux de transformation du DDP 17 %.

Sulfurisation-suralcalinisation

Cette étape est réalisée comme à l'exemple 1 à partir de 1600 g de solution obtenue.

Les caractéristiques du produit figurent au tableau IVa.

35 EXAMPLE 13

Neutralisation

On réalise l'étape de neutralisation dans les conditions de l'exemple 6.

Carboxylation

On transfère 2 kg de la solution obtenue dans un ballon. Le mélange est chauffé jusqu'à 140°C tout en balayant le réacteur par de l'azote pendant 5 à 10 minutes puis en le purgeant par 10 à 15 g de CO₂.

On commence à introduire le CO₂ et on augmente la pression en 5 minutes jusqu'à 5 bar.

L'introduction du CO₂ dure 5 Heures à 142°C.

La quantité de CO₂ introduite est de 100 g.

Après dégazage du mélange et purge du réacteur, on récupère 2115 g d'un mélange possédant les caractéristiques suivantes :

- % calcium : 6,2
- % CO₂ : 2,7
- taux de transformation du DDP : 6 %

Sulfurisation-suralcalinisation

L'étape de sulfurisation-suralcalinisation est identique à celle de l'exemple 1.

Les caractéristiques du produit obtenu figurent au tableau IVa.

EXEMPLE 14Neutralisation

On réalise l'étape de neutralisation dans les conditions de l'exemple 6.

Carboxylation

On transfère 2 kg de la solution obtenue dans un ballon ; le mélange est chauffé jusqu'à 140°C tout en balayant le réacteur par de l'azote pendant 5 à 10 minutes puis en le purgeant par 10 à 15 g de CO₂.

On commence à introduire le CO₂ et on augmente la pression en 5 minutes jusqu'à 10 bar.

L'introduction du CO₂ dure 5 heures à 140°C.

La quantité de CO₂ introduite est de 140 g.

Après dégazage du mélange et purge du réacteur, on récupère 2140 g d'un mélange possédant les caractéristiques suivantes :

- % calcium : 6,15
- % CO₂ : 3,11
- taux de transformation du DDP : 11 %.

Sulfurisation-suralcalinisation

L'étape de sulfurisation-suralcalinisation est identique à celle de l'exemple 1.

Les caractéristiques du produit obtenu figurent au tableau IVa.

EXEMPLE 15

Neutralisation

On réalise l'étape de neutralisation dans les conditions de l'exemple 8 (emploi de CaO).

5 Carboxylation

On transfère 2 kg de la solution obtenue dans un ballon ; le mélange est chauffé jusqu'à 170°C tout en balayant le réacteur par de l'azote pendant 5 à 10 minutes puis en le purgeant par 10 à 15 g de CO₂.

10 On commence à introduire le CO₂ et on augmente la pression en 5 minutes jusqu'à 15 bar.

L'introduction du CO₂ dure 7 heures à 170°C.

La quantité de CO₂ introduit est de 235 g.

15 Après dégazage du mélange et purge du réacteur, on récupère 2230 g d'un mélange possédant les caractéristiques suivantes :

- % calcium : 5,95

- % CO₂ : 4,22

- taux de transformation du DDP : 34 %

Sulfurisation-suralcalinisation

20 L'étape de sulfurisation-suralcalinisation est identique à celle de l'exemple 1.

Les caractéristiques du produit obtenu figurent au tableau IVb.

EXEMPLE 16

Neutralisation-carboxylation

25 A un mélange constitué de 400 g de DDP (1,5 moles) et de 165 g de xylène on ajoute 112 g de chaux (1,5 moles) et 46,5 g de glycol. Le milieu est chauffé jusqu'à la température de reflux du xylène de manière à permettre la distillation de l'azéotrope eau/xylène. La fraction décantée au cours de la distillation azéotropique

30 représente 42 g. On laisse ainsi à reflux pendant 6 heures de manière à avoir une déshydratation complète. En fin de réaction, la température en pied atteint 157°C.

Les solvants sont alors distillés (150°C en pied sous 107 10²Pa). Le distillat représente 165 g. Le milieu réactionnel est

35 refroidi jusqu'à 150°C et on rajoute 150 g de xylène.

On récupère 665 g de produit qui est carboxylé comme à l'exemple 1 dans les conditions suivantes :

0219382

- pression de CO_2 : 15 bar
- température : 140°C
- temps : 5 heures.

Le produit obtenu possède les caractéristiques suivantes :

- 5
- taux de transformation du DDP : 8,7 %
 - % Ca : 8.

10 Au produit ainsi obtenu on rajoute 45 g de chaux (0,6 mole) et 20 g de glycol. Le milieu est chauffé jusqu'à la température de reflux du xylène de manière à permettre la distillation de l'azéotrope eau/xylène. La fraction décantée représente 16,6 g. On laisse à reflux pendant 4 heures de manière à avoir une déshydratation complète. En fin de réaction la température en pied atteint 145°C .

15 Les solvants sont alors distillés (248 g). Le milieu réactionnel est refroidi et on rajoute 150 g de xylène.

On récupère 532 g de produit qui est carboxylé dans les mêmes conditions que précédemment.

La quantité totale de CO_2 introduite au cours de la double carboxylation est de 113 g.

20 Le produit obtenu possède les caractéristiques suivantes :

- taux de transformation du DDP : 11,2 %
- % Ca : 11 %
- % CO_2 : 7,5 %.

Sulfurisation-suralcalinisation

25 Cette étape est réalisée dans les conditions décrites à l'exemple 3 à partir de 530 g de solution.

Les caractéristiques du produit figurent au tableau IVb.

EXEMPLE 17

Neutralisation

30 on réalise l'étape de neutralisation dans les conditions identiques à celles de l'exemple 1.

Carboxylation

On réalise l'étape de carboxylation dans les conditions identiques à celles de l'exemple 1.

35 Sulfurisation-suralcalinisation

On transfère 1604 g de solution obtenue dans un ballon.

On introduit sous agitation à 65°C :

- 350 g d'éthyl-2 hexanol

0219382

- 300 g de Ca(OH)_2
- 118 g de soufre
- et 23 g de CaCl_2 .

5 L'appareil chargé est mis sous légère dépression ($960 \cdot 10^2 \text{Pa}$) et le chauffage est augmenté.

Quand la température atteint 130°C , 170 g d'éthylène glycol sont introduits en 20 minutes en laissant monter la température.

Vers 150°C débutent la distillation et le barbotage de H_2S dans les pièges.

10 La température est ensuite laissée 1 heure à 155°C ; elle est portée progressivement à 165°C alors que 350 g d'éthyl-2 hexanol sont introduits pour fluidifier le mélange.

La température est maintenue pendant 1 heure à 165°C et on récupère le distillat.

15 La carbonatation est effectuée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

Le produit récupéré présente les caractéristiques suivantes :

- sédiments bruts % : 2
- Ca total % : 10,6
- 20 - CO_2 % : 7
- S % : 2,6
- TBN : 2,98

EXEMPLE 18

Neutralisation

25 On réalise l'étape de neutralisation dans les conditions décrites à l'exemple 6, la seule modification consistant à introduire 56 g de chlorure d'ammonium en même temps que les 390 g de chaux.

Carboxylation

30 L'opération de carboxylation est réalisée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

Sulfurisation-suralcalinisation

On transfère 1562 g de solution obtenue dans un ballon.

On introduit sous agitation à 65°C :

- 35 - 350 g d'éthyl-2 hexanol
- 280 g de chaux
- 82 g de soufre.

L'appareil chargé est mis sous une légère dépression ($960 \cdot 10^2 \text{Pa}$) et le chauffage est augmenté.

0219382

Quand la température atteint 130°C, 200 g d'éthylène glycol sont lentement additionnés en 20 minutes alors que la température continue de monter.

Vers 150°C débutent la distillation et le barbotage de l'H₂S dans les pièges, puis la température est régulée à 155°C. Le mélange devient plus visqueux et après une heure à 155°C la température est progressivement portée à 165°C alors que 350 g d'éthyl-2 hexanol supplémentaires sont introduits afin de refluïdifier le mélange.

La température est maintenue 30 minutes à 165°C.

Au bout d'1 heure 30 de sulfuration, on récupère 200 g de distillat contenant 40 % d'eau.

La carbonatation est effectuée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

Le produit récupéré présente les caractéristiques suivantes :

- sédiments bruts % : 2,3
- Ca total % : 10,5
- CO₂ % : 7,3
- S % : 2,3
- TBN : 284.

EXEMPLE 19

Neutralisation

On réalise l'étape de neutralisation dans des conditions identiques à celles de l'exemple 18.

Carboxylation

On réalise l'étape de carboxylation dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

Sulfuration-suralcalinisation

On transfère 1570 g de solution obtenue dans un ballon.

On introduit sous agitation à 65°C :

- 300 g d'éthyl-2 hexanol
- 280 g de Ca(OH)₂ à 52,7 % de calcium
- 94,5 g de soufre
- 22 g de NH₄Cl.

L'appareil chargé est mis sous légère dépression (960 10²Pa) et le chauffage est augmenté. Quand la température atteint 150°C on additionne 170 g d'éthylène glycol en 30 minutes.

Le mélange devient plus visqueux et après 1 heure à 155°C la température est progressivement portée à 165°C alors que 400 g d'éthyl-2 hexanol sont introduits pour refluïdifier le mélange.

La température est maintenue 1 heure à 165°C. Au bout de 2 heures de sulfurisation 195 g de solvant sont distillés dont 75 g d'eau ; 28 g d'H₂S sont piégés.

5 Le contenu du ballon est alors carbonaté par barbotage de CO₂ (65 l/h). La température étant maintenue à 165°C. Au bout d'une heure 91 g de CO₂ sont fixés avec un rendement de 86 %. On ajoute alors 403 g d'huile et les solvants sont distillés. On obtient 2348 g de produit qui possède les caractéristiques suivantes :

	- sédiments bruts %	: 1,8
10	- Ca total %	: 10,4
	- CO ₂ %	: 5,6
	- S %	: 2,6
	- TBN	: 284.

EXEMPLE 20

15 Neutralisation

L'étape de neutralisation est réalisée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

Carboxylation

20 L'étape de carboxylation est réalisée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

Sulfurisation-suralcalinisation

On transfère 1568 g de solution obtenue dans un ballon.

On introduit sous agitation à 65°C :

	- 350 g d'éthyl-2 hexanol
25	- 285 g de chaux à 52,7 % de calcium
	- 136 g de soufre.

30 L'appareil chargé est mis sous légère dépression (960 10²Pa) et le chauffage est augmenté. Quand la température atteint 130°C on additionne 200 g d'éthylène glycol en 20 minutes alors que la température continue de monter.

Vers 150°C débutent la distillation et le barbotage de l'H₂S dans les pièges puis la température est régulée à 155°C.

35 Le mélange devient plus visqueux et après 1 heure 30 à 155°C la température est progressivement portée à 165°C alors que 350 g d'éthyl-2 hexanol supplémentaires sont introduits pour refluidifier le mélange.

La température est maintenue 1 heure 30 à 165°C. Au bout de 3 heures de sulfurisation on récupère 215 g de distillat contenant 95 g d'eau. 55 g d'H₂S sont fixés dans les pièges.

La carbonatation est effectuée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

Le produit récupéré présente les caractéristiques suivantes :

- sédiments bruts % : 1,7
- 5 - Ca total % : 10,8
- CO₂ % : 7,1
- S % : 4
- TBN : 291.

EXEMPLE 21

10 Neutralisation

L'étape de neutralisation est identique à celle de l'exemple 6.

Carboxylation

L'étape de carboxylation est identique à celle de l'exemple 1.

Sulfurisation-suralcalinisation

15 On transfère 2000 g de solution obtenue dans un ballon.

On introduit sous agitation à 65°C :

- 300 g de Ca(OH)₂
- 103 g de soufre
- 350 g d'éthyl-2 hexanol en 30 minutes.

20 L'appareil chargé est mis sous légère dépression (960 10²Pa) et le chauffage est augmenté. Quand la température atteint 150°C on additionne 250 g d'éthylène glycol en 30 minutes.

La température est réglée à 155°C.

25 Le mélange devient plus visqueux et après 1 heure à 155°C la température est progressivement portée à 165°C alors que 350 g d'éthyl-2 hexanol supplémentaires sont introduits pour refluidifier le mélange.

30 La température est maintenue 1 heure à 165°C. Au bout de ces 2 heures de sulfurisation, on récupère 247 g de distillat contenant 98 g d'eau.

Le contenu du ballon est alors carbonaté par barbotage de CO₂ (65 l/h), la température étant maintenue à 165°C, 92 g de CO₂ sont fixés avec un rendement de 68 %.

35 Les solvants sont partiellement distillés (460 g d'éthyl-2 hexanol distillés).

Le ballon est refroidi en dessous de 100°C et 75 g d'eau sont rajoutés sous forte agitation en même temps que l'éthyl-2 hexanol.

Après distillation finale sous 2700 Pa, le produit a les caractéristiques suivantes :

- sédiments bruts % : 2
- CO₂ % : 7
- Ca total % : 11
- S % : 2,6
- TBN : 310.

5

EXEMPLE 22

On réalise les étapes de neutralisation et de carboxylation telles que décrites à l'exemple 1.

Sulfurisation

10

On transfère 1600 g de la solution obtenue dans un ballon de 5 litres, muni d'un système d'agitation, d'une colonne, d'un réfrigérant, d'un récepteur et de pièges à potasse.

On introduit sous agitation à 50°C :

15

- 350 g d'éthyl-2 hexanol

- 6,5 g de potasse.

On monte progressivement la température jusqu'à 130°C puis on coule 118 g de soufre en 20 minutes.

La température monte jusqu'à 180°C ; on laisse le milieu à cette température pendant 2 heures 30 mn.

20

On rajoute ensuite 220 g d'huile ; la température s'abaisse à 90°C.

Suralcalinisation

On rajoute 300 g de chaux et on chauffe.

25

Quand la température atteint 130°C on introduit en 20 minutes 200 g d'éthylène glycol tout en laissant monter la température.

La température est ensuite laissée 1 heure à 155°C ; elle est portée progressivement à 165°C alors que 350 g d'éthyl-2 hexanol sont introduits pour fluidifier le mélange.

La température est maintenue pendant 1 heure à 165°C.

30

On récupère 205 g de distillat contenant 40 % d'eau environ.

Le contenu du ballon est alors carbonaté par barbotage de CO₂ (65 l/heure) pendant 1 heure à 165°C.

84 g de CO₂ sont ainsi fixés sur le produit avec un rendement de carbonatation de 68 %.

35

Le mélange est ensuite porté à 195°C sous 960 10²Pa ; une partie de l'éthyl-2 hexanol distille.

On introduit 220 g d'huile 100 Neutral puis 0,8 g d'antimousse et on augmente le vide progressivement.

0219382

La distillation est pratiquement terminée lorsque la température atteint 195-200°C sous $27 \cdot 10^2$ - $40 \cdot 10^2$ Pa.

Ces conditions sont maintenues encore pendant 1 heure.

On obtient 2360 g de produit dont les caractéristiques sont les suivantes :

- 5 - sédiments bruts % : 2
- Ca total % : 10,8
- CO₂ % : 7
- S % : 3
- TBN : 296.

10 EXEMPLE 23

Le produit dont les caractéristiques figurent au tableau IV a été obtenu en réalisant :

- 15 - l'étape de neutralisation dans les mêmes conditions de température et de pression que l'exemple 1, en utilisant les quantités de réactifs figurant au tableau If.

 - l'étape de carboxylation à 180°C sous 5 bar de pression (tableau IIc)

 - l'étape de sulfurisation-carboxylation dans les conditions de l'exemple 1 avec les quantités de produit figurant au tableau IIIg.

TABLEAU Ia (neutralisation)

EXEMPLE	1	2	3	4
DDP g	2000	2000	2000	2000
DDP + AP g				
2 EH g	500+430	500+430	500+430	500+430
Cyclohexane g				
Xylène g				
Ca(OH) ₂ g	390	340	844	390
CaO g				
Ca/DDP(+ AP) mol.	0,7	0,6	1,5	0,7
Glycol g	225	236	235	470
méthanol g				
glycol/DDP (+ AP) mol.	0,5	0,5	0,5	1
méthanol/DDP (+ AP) mol.				
NH ₄ Cl g				
Distillat D ₁ g	225	180	242	235
Eau dans D ₁ g	76	76	89	75
Huile g	760	760	1520	760
Produit obtenu g	3150	3080	3576	3080

AP signifie alkylphénol

TABLEAU Ib (neutralisation)

5	EXEMPLE	5	6	7	8
	DDP g	2000	2000	2000	2000
	DDP + AP g				
10	2 EH g	500+430	500+430	500+430	500+430
	Cyclohexane g				
	Xylène g				
	Ca(OH) ₂ g	390	390	390	
15	CaO g				293
	Ca/DDP(+ AP) mol.	0,7	0,7	0,7	0,7
	Glycol g	710	115	225	225
	méthanol g				
20	glycol/DDP (+ AP) mol.	1,5	0,25	0,5	0,5
	méthanol/DDP (+ AP) mol.				
	NH ₄ Cl g			56	
	Distillat D ₁ g	278	160	235	215
	Eau dans D ₁ g	73	94	87	75
	Huile g	760	760	760	760
	Produit obtenu g	3125	3160	3180	3125

30 AP signifie alkylphénol

TABLEAU Ic (neutralisation)

EXEMPLE	9	10	11	12
DDP g		2000	2000	2000
DDP + AP g	1375+593			
2 EH g	500+320			
Cyclohexane g		825		
Xylène g			825	1143+380
Ca(OH) ₂ g	351	390	390	
CaO g				298
Ca/DDP(+ AP) mol.	0,68	0,7	0,7	
Glycol g	200	225	225	
méthanol g				170
glycol/DDP (+ AP) mol.	0,46	0,5	0,5	
méthanol/DDP (+ AP) mol.				
NH ₄ Cl g				38
Distillat D ₁ g	200	146	178	
Eau dans D ₁ g	61	50	60	
Huile g	660	760	760	760
Produit obtenu g	2917	3035	3060	3060

AP signifie alkylphénol

TABLEAU Id (neutralisation)

EXEMPLE	13	14	15	17
DDP g	2000	2000	2000	2000
DDP + AP g				
2 EH g	500+430	500+430	500+430	500+430
Cyclohexane g				
Xylène g				
Ca(OH) ₂ g	390	390		390
CaO g			293	
Ca/DDP(+ AP) mol.	0,7	0,7	0,7	0,7
Glycol g	115	115	225	225
méthanol g				
glycol/DDP (+ AP) mol.	0,25	0,25	0,5	0,5
méthanol/DDP (+ AP) mol.				
NH ₄ Cl g				
Distillat D ₁ g	160	160	215	225
Eau dans D ₁ g	94	94	75	76
Huile g	760	760	760	760
Produit obtenu g	3160	3160	3125	3150

AP signifie alkylphénol

TABLEAU Ie (neutralisation)

EXEMPLE	18	19	20	21
DDP g	2000	2000	2000	2000
DDP + AP g				
2 EH g	500+430	500+430	500+430	500+430
Cyclohexane g				
Xylène g				
Ca(OH) ₂ g	390	390	390	390
CaO g				
Ca/DDP(+ AP) mol.	0,7	0,7	0,7	0,7
Glycol g	115	115	225	115
méthanol g				
glycol/DDP (+ AP) mol.	0,25	0,25	0,5	0,25
méthanol/DDP (+ AP) mol.				
NH ₄ Cl g	56	56		
Distillat D ₁ g	180	180	225	160
Eau dans D ₁ g	105	105	76	94
Huile g	760	760	760	760
Produit obtenu g	3200	3200	3150	3160

AP signifie alkylphénol

TABLEAU If (neutralisation)

EXEMPLE	23
DDP g	2 000
DDP + AP g	
2 EH g	500 + 430
Cyclohexane g	
Xylène g	
Ca(OH) ₂ g	390
CaO g	
Ca/DDP(+ AP) mol.	0,7
Glycol g	56
Méthanol g	
Glycol/DDP(+AP)mol.	0,12
Méthanol/DDP(+AP)mol.	
NH ₄ Cl g	
Distillat D ₁ g	150
Eau dans D ₁ g	85
Huile g	760
Produit obtenu g	3 090

TABLEAU IIa (Carboxylation)

EXEMPLE	1	2	3	4	5	6	7	8
Produit à carboxyler g	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Température °C	145	145	145	145	145	145	145	145
Pression CO ₂ bar	15	15	15	15	15	15	15	15
CO ₂ introduit g	230	230	230	230	230	230	230	230
Durée h	5	5	5	5	5	5	10	5
% Ca	6,16	5,42	11	6,2	5,95	6,2	6,13	5,9
% CO ₂	5,74	5,1	8,5	6,83	7,65	4,1	3,4	6,2
TT du DDP (+AP) %	17	16	17	14,5	9	14	16	16,1

TT signifie taux de transformation

TABLEAU IIb (Carboxylation)

EXEMPLE	9	10	11	12	13	14	15	17
Produit à carboxyler g	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Température °C	145	145	145	145	142	140	170	145
Pression CO ₂ bar	15	15	15	15	5	10	15	15
CO ₂ introduit g	230	230	230	230	100	140	235	230
Durée h	10	5	5	5	5	5	7	5
% Ca	5,75	6,6	6,2	5,85	6,2	6,15	5,95	6,16
% CO ₂	5,8	4,5	6,7	1,92	2,7	3,11	4,22	5,74
TT du DDP (+AP) %	16,5	11	11,7	17	6	11	34	17

TT signifie taux de transformation

0219382

TABLEAU IIc (Carboxylation)

EXEMPLE	18	19	20	21	22	23
Produit à carboxyler g	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Température °C	145	145	145	145	145	180
Pression CO ₂ bar	15	15	15	15	15	5
CO ₂ introduit g	230	230	230	230	230	230
Durée h	5	5	5	5	5	7
% Ca	6,2	6,2	6,16	6,2	6,16	6,6
% CO ₂	2,8	2,8	5,74	4,1	5,74	1,7
TT du DDP (+AP)%	17	17	17	14	17	25,7

TT signifie taux de transformation

TABLEAU IIIa (Sulfurisation - suralcalinisation)

EXEMPLE	1	2	3
Produit à sulfuriser g	1600	1600	1600
2 EH g	350+350	350+350	350+350
Glycol g	200	200	60
Chaux g	300	300	81
CaCl ₂ g			
NH ₄ Cl g			
S g	118	188	104
Chaux t./DDP (+AP) mol.	1,81	1,73	1,85
Chaux s./DDP (+AP) mol.	1,13	1,14	0,36
Chaux s./Glycol s. mol.	1,26	1,26	1,13
S/DDP (+AP) mol.	1,06	1,06	1,06
CO ₂ fixé g	84	83	25
Huile g	440	440	440

Chaux t. = chaux totale

Chaux s. = chaux de suralcalinisation

glycol s. = glycol de suralcalinisation

TABLEAU IIIb (Sulfurisation - suralcalinisation)

EXEMPLE	4	5	6
Produit à sulfuriser g	1600	1600	1600
2 EH g	350+350	350+350	350+350
Glycol g	200	200	200
Chaux g	300	300	300
CaCl ₂ g			
NH ₄ Cl g			
S g	118	118	118
Chaux t./DDP (+AP) mol.	1,81	1,81	1,81
Chaux s./DDP (+AP) mol.	1,13	1,13	1,13
Chaux s./Glycol s. mol.	1,26	1,26	1,26
S/DDP (+AP) mol.	1,06	1,06	1,06
CO ₂ fixé g	85	84	83
Huile g	440	440	440

Chaux t. = chaux totale
 Chaux s. = chaux de suralcalinisation
 glycol s. = glycol de suralcalinisation

TABLEAU IIIc (Sulfurisation - suralcalinisation)

EXEMPLE	7	8	9
Produit à sulfuriser g	1600	1600	2100
2 EH g	350+350	350+350	350+350
Glycol g	200	200	200
Chaux g	300	300	314
CaCl ₂ g			
NH ₄ Cl g			
S g	118	118	120
Chaux t./DDP (+AP) mol.	1,85	1,85	1,7
Chaux s./DDP (+AP) mol.	1,13	1,13	1
Chaux s./Glycol s. mol.	1,26	1,26	1,31
S/DDP (+AP) mol.	1,06	1,06	0,87
CO ₂ fixé g	87	85	68
Huile g	440	440	440

Chaux t. = chaux totale

Chaux s. = chaux de suralcalinisation

glycol s. = glycol de suralcalinisation

TABLEAU IIIId (Sulfurisation - suralcalinisation)

EXEMPLE	10	11	12
Produit à sulfuriser g	1600	1600	1600
2 EH g	350+350	350+350	350+350
Glycol g	200	200	200
Chaux g	300	300	300
CaCl ₂ g			
NH ₄ Cl g			
S g	118	118	118
Chaux t./DDP (+AP) mol.	1,81	1,81	1,81
Chaux s./DDP (+AP) mol.	1,13	1,13	1,13
Chaux s./Glycol s. mol.	1,26	1,26	1,26
S/DDP (+AP) mol.	1,03	1,03	1,03
CO ₂ fixé g	88	91	75
Huile g	440	440	440

Chaux t. = chaux totale

Chaux s. = chaux de suralcalinisation

glycol s. = glycol de suralcalinisation

TABLEAU IIIe (Sulfurisation - suralcalinisation)

EXEMPLE	13	14	15	16
Produit à sulfuriser	1600	1600	1600	530
2 EH g	350+350	350+350	350+350	60
Glycol g	200	200	200	33
Chaux g	300	300	300	43
CaCl ₂ g				
NH ₄ Cl g				
S g	118	118	118	51
Chaux t./DDP (+AP) mol.	1,81	1,81	1,81	1,8
Chaux s./DDP (+AP) mol.	1,13	1,13	1,13	0,38
chaux s./glycol s. mol.	1,26	1,26	1,26	1,1
S/DDP (+AP) mol.	1,06	1,06	1,06	1,06
CO ₂ fixé g	83	80	82	20
Huile g	440	440	440	440

Chaux t. = chaux totale

Chaux s. = chaux de suralcalinisation

glycol s. = glycol de suralcalinisation

TABLEAU IIIif (Sulfurisation - suralcalinisation)

EXEMPLE	17	18	19
Produit à sulfuriser g	1600	1562	1570
2 EH g	350+350	350+350	300+400
Glycol g	170	200	170
Chaux g	300	280	280
CaCl ₂ g	23		
NH ₄ Cl g			22
S g	118	82	94,5
Chaux t./DDP (+AP) mol.	1,81	1,83	1,83
Chaux s./DDP (+AP) mol.	1,13	1,13	1,13
Chaux s./Glycol s. mol.	1,48	1,17	1,38
S/DDP (+AP) mol.	1,06	0,77	0,85
CO ₂ fixé g	89	90	91
Huile g	440	440	403

Chaux t. = chaux totale

Chaux s. = chaux de suralcalinisation

glycol s. = glycol de suralcalinisation

TABLEAU IIIg (Sulfurisation - suralcalinisation)

5	EXEMPLE	20	21	23
	Produit à sulfuriser g	1568	2000	1600
	2 EH g	350 + 350	350 + 350	350 + 350
	Glycol g	200	250	240
10	Chaux g	285	300	300
	CaCl ₂ g			
	NH ₄ Cl g			
	S g	136	103	118
	Chaux t./DDP (+AP) mol.	1,82	1,81	1,81
15	Chaux s./DDP (+AP) mol.	1,13	1,13	1,13
	Chaux s./glycol s. mol.	1,2	1	1,05
	S/DDP (+AP) mol.	1,25	0,74	1,03
	CO ₂ fixé g	77	92	106
20	Huile g	440	440	440

Chaux t. = chaux totale

Chaux s. = chaux de suralcalinisation

Glycol s. = glycol de suralcalinisation

TABLEAU IVa (Caractéristiques du produit final)

EXEMPLE	1	2	3	4	5	6	7
Sédiments bruts %	1,8	1,7	2	2	2,5	1,8	1,7
Ca total %	11	10,5	10,8	10,7	10,7	10,6	10,7
CO ₂ %	7,3	7	6,9	7,6	8,7	6,1	5,8
S %	3,1	3	3	3	3	3,1	3,1
TBN	305	293	295	301	297	297	300

EXEMPLE	8	9	10	11	12	13	14
Sédiments bruts %	1,9	2,2	1,9	2	1,9	1,9	2
Ca total %	10,5	10,47	10,75	10,7	10,7	10,9	10,8
CO ₂ %	7,4	6,58	6,4	7,4	5	5,5	5,2
S %	3	2,63	3	3	3	3	3
TBN	297	283	300	296	297	306	305

TABLEAU IVb (Caractéristiques du produit final)

EXEMPLE	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Sédiments bruts %	1,9	2,2	2	2,3	1,8	1,7	2	2	2,1
Ca total %	10,6	10,8	10,6	10,5	10,4	10,8	11	10,8	10,1
CO ₂ %	6,2	7,1	7	7,3	5,6	7,1	7	7	6,2
S %	2,9	2,9	2,6	2,3	2,6	4	2,6	3	2,9
TBN	297	289	298	284	284	291	310	296	284

REVENDECATIONS

1) Additifs détergents-dispersants suralcalinisés pour huiles lubrifiantes, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par :

5 a) neutralisation d'un alkylphénol portant un ou plusieurs substituants alkyles en C_8-C_{30} , à l'aide d'une base alcalino-terreuse en présence d'un alcool "vecteur", choisi parmi les monoalcools en C_1-C_3 , les alkylène glycols ou les alcoxy alcanols de formule $R(OR')_xOH$ où R est un radical alkyle en C_1-C_4 , R' est un radical alkyle en C_2-C_3 et x est égal à 1 ou 2 et d'un
10 tiers solvant formant un azéotrope avec l'eau réactionnelle choisi parmi les hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques de point d'ébullition supérieur à $70^\circ C$ et les alcools de point d'ébullition supérieur à $120^\circ C$, ladite opération de neutralisation étant réalisée à une température au moins égale à celle de formation de
15 l'azéotrope, les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondant aux rapports molaires suivants :

. base alcalino-terreuse/alkylphénol allant de 0,5 à 2

. alcool "vecteur"/alkylphénol allant de 0,05 à 3

20 b) distillation sous balayage d'azote du milieu réactionnel obtenu jusqu'à élimination total de l'alcool "vecteur" et de l'azéotrope.

25 c) carboxylation de l'alkylphénate formé en alkylsalicylate à l'aide de gaz carbonique à une température de 100 à $185^\circ C$ sous une pression d'au moins 5 bar pendant au moins 3 heures en présence d'une huile de dilution ou d'un solvant aromatique, la quantité de CO_2 correspondant à celle nécessaire pour obtenir un taux de transformation exprimé en acides de l'alkylphénate en alkylsalicylate compris entre environ 5 et 45 %.

30 d) sulfurisation-suralcalinisation du mélange alkylphénate-alkylsalicylate obtenu par du soufre élémentaire en présence d'une base alcalino-terreuse, d'un alkylène glycol et d'un tiers solvant choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures aliphatiques et les alcools de point d'ébullition supérieur à $120^\circ C$, à une température de l'ordre de 140 à $230^\circ C$, les quantités de réactifs
35 mises en oeuvre correspondant aux rapports molaires suivants :

. soufre/alkylphénol de départ allant de 0,7 à 1,5

. base alcalino-terreuse totale/alkylphénol de départ de 1,7 au moins

. base alcalino-terreuse de suralcalinisation/alkylène glycol allant de 1 à 1,6 ;

puis carbonatation du milieu obtenu par du gaz carbonique à une température de 100-185°C et sous une pression voisine de la pression atmosphérique, la quantité de CO₂ utilisée étant comprise entre celle pouvant être complètement absorbée par le milieu réactionnel et un excès de 30 % de cette quantité.

e) hydrolyse éventuelle, puis élimination par distillation de l'alkylène glycol et du tiers solvant après addition d'huile de dilution ;

2) Additifs selon la revendication 1 caractérisés en ce que les quantités de réactifs mises en oeuvre à l'étape de neutralisation correspondent aux rapports molaires suivants :

. base alcalino-terreuse/alkylphénol allant de 0,6 à 1,6

. alcool "vecteur"/alkylphénol allant de 0,1 à 1,5.

3) Additifs selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que l'opération de carboxylation est réalisée en présence d'une quantité de CO₂ correspondant à celle nécessaire pour obtenir un taux de transformation exprimé en acides de l'alkylphénate en alkylsalicylate compris entre environ 5 et 35%.

4) Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce que l'étape de sulfuration-suralcalinisation est scindée en deux étapes :

- une de sulfuration du mélange alkylphénate-alkylsalicylate obtenu par du soufre élémentaire en présence d'un hydroxyde alcalin comme catalyseur à une température comprise entre 140 et 230°C, et d'un tiers-solvant formant un azéotrope avec l'eau de réaction choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques et les alcools de point d'ébullition supérieur à 120°C, les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondant aux rapports molaires suivants :

. soufre/alkylphénol de départ allant de 0,7 à 1,5

. hydroxyde alcalin/alkylphénol de départ allant de 0,01 à 0,03 ;

- une de suralcalinisation du mélange alkylphénate sulfurisé-alkylsalicylate sulfurisé par addition d'une base alcalino-terreuse à une température de 50 à 80°C en présence d'un alkylèneglycol et d'un tiers solvant formant un azéotrope avec l'eau de réaction choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, les

hydrocarbures aromatiques et les alcools de point d'ébullition supérieur à 120°C, les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondant aux rapports molaires suivants :

5 . base alcalino-terreuse totale/alkylphénol de départ de 1,7 au moins

 . base alcalino-terreuse de suralcalinisation/alkylène glycol allant de 1 à 1,6

10 puis carbonatation du milieu obtenu par du gaz carbonique à une température de 100-185°C et sous une pression voisine de la pression atmosphérique, la quantité de CO₂ utilisée étant comprise entre celle pouvant être complètement absorbée par le milieu réactionnel et un excès de 30 % de cette quantité.

15 5) Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les quantités de réactifs mises en oeuvre à l'étape de sulfuration-neutralisation correspondent aux rapports molaires suivants :

 . soufre/alkylphénol de départ allant de 0,7 à 1,3

 . base alcalino-terreuse totale/alkylphénol de départ allant de 1,7 à 2.

20 6) Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la base alcalino-terreuse est de l'hydroxyde ou de l'oxyde de calcium.

25 7) Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'alcool "vecteur" est du méthanol ou du glycol.

 8) Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le tiers solvant est de l'éthyl-2 hexanol, du cyclohexane ou du xylène.

30 9) Additifs selon la revendication 3, caractérisés en ce que l'hydroxyde alcalin mis en oeuvre à l'étape de sulfuration est de la potasse ou de la soude.

35 10) Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'étape de neutralisation et l'étape de suralcalinisation sont réalisées en présence d'ions halogénures, COOH⁻ ou de fonction amino par mole d'alkylphénol de départ.

40 11) Compositions lubrifiantes contenant une huile lubrifiante de viscosité appropriée et de 1 à 30 % d'un des additifs détergents-dispersants suralcalinisés faisant l'objet de l'une quelconque des revendications précédentes.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0219382

Numero de la demande

EP 86 40 1962

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
D, A	FR-A-1 563 557 (LUBRIZOL) * Résumé, point 1; page 5, ligne 37 - page 6, ligne 1; page 6, exemple 1 *	1, 3	C 10 M 159/22
A	FR-A-1 500 535 (THE DISTILLERS CO. LTD.) * Résumé, points A, 1-4 *	4, 9	
A	EP-A-0 102 255 (OROGIL) * Revendications 1-10, 14 *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 10 M
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12-12-1986	Examineur RO TSAERT L.D.C.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	