



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208696

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 12 03 74
(21) (PV 1794-74)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 12 03 73
(21457 A/73) Itálie

(51) Int. Cl.³
C 10 G 37/08
C 10 G 47/10

57/02 opnara

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 15 03 84

(72) Autor vynálezu

GIROTTI PIERLEONE dr., TESEI RENATO dr. a FLORIS TELEMACO dr.,
SAN DONATO MILANESE (ITÁLIE)

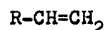
(73) Majitel patentu

SNAM PROGETTI S. p. A., MILÁN (ITÁLIE)

(54) Způsob výroby syntetických mazacích olejů

Vynález se týká způsobu výroby syntetických mazacích olejů. Podrobněji se vynález týká způsobu výroby syntetických mazacích olejů o viskozitním indexu 128 až 149, měřeno podle ASTM 2270/A, bodu tuhnutí -50°C , absolutní viskozitě $5,9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ při -18°C , kinematické viskozitě $19,2$ až $20,1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $98,9^{\circ}\text{C}$ a $152 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $37,8^{\circ}\text{C}$, tepelné stabilitě odpovídající viskozitní odchylce $0,1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $98,9^{\circ}\text{C}$ a viskozitní odchylce $3,0 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $37,8^{\circ}\text{C}$, odolnosti vůči depolymerizaci odpovídající viskozitní odchylce $0,1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $98,9^{\circ}\text{C}$ a viskozitní odchylce $1,0 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $37,8^{\circ}\text{C}$, bodu vzplanutí 245°C a uhlíkatém zbytku $0,008$ hmotnostních %.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že se polymery připravené z n-alfa-olefinů obecného vzorce



ve kterém R značí alkylový zbytek s 2 až 16 atomy uhlíku, o bodu varu vyšším než 175°C a viskozitách 305 až $5\,330 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, podrobí tepelnému krakování při atmosférickém tlaku a teplotě 300 až 420°C , době zdržení 5 minut až 4 hodiny, přičemž se produkt následně destiluje ve vakuu do maximální teploty, vztažené na atmosférický tlak, 400°C a zbytek o bodu varu vyšším než 400°C se podrobí katalytické hydrogenaci při použití katalyzátoru, obsahujícího $0,3$ hmotnostního % palladia na kysličníku hlinitém, při teplotě 200°C , počátečním tlaku vodíku 10 MPa a době zdržení v autoklávu 5 hodin.

Druhá fáze způsobu podle vynálezu se provádí za účelem molekulové hmotnosti polymerů a získání olejů o požadované viskozitě.

Vlastnosti získaných produktů jsou určovány volbou reakčních podmínek, jako je teplota a doba styku. Vhodné teplotní rozmezí se pohybuje od 300 do 420 °C. Doba styku se pohybuje od 5 minut do 4 hodin.

Tepelné zpracování se provádí tak, že se polymer o vysoké viskozitě, získaný v první fázi, ponechá stanovenou rychlostí protékat trubkami, udržovanými na stanovené teplotě. Produkt vycházející z takového zpracování je frakcionován za sníženého tlaku do teploty, vztahené na atmosférický tlak, 400 °C, přičemž zbytek s bodem varu vyšším než 400 °C tvoří mazací olej. Výtěžek oleje je udáván ve hmotnostních % vzhledem k polymeru o bodu varu vyšším než 175 °C.

V závislosti na viskozitě přiváděných polymerů v požadovaném rozmezí od 305 do 5 330 mm².s⁻¹ při 98,9 °C se výtěžky tepelného zpracování pohybují v rozmezí od 79 do 71 hmotnostních % u produktů s požadovanou viskozitou při 98,9 °C asi 20 mm².s⁻¹ a od 85 do 80 hmotnostních % při požadované viskozitě 30 mm².s⁻¹ při 98,9 °C.

Olej, vykazující bod varu vyšší než 400 °C, získaný tepelným zpracováním podle vynálezu je následně vystaven hydrogenaci za účelem eliminace nenasycených vazeb, obsažených v množství asi jedné dvojnásobné vazby na molekulu.

Hydrogenace může být prováděna o sobě známým způsobem. V daném případě byla prováděna v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího 0,3 hmotnostního % Pd na kysličníku hlinitém, při teplotě 200 °C, počátečním tlaku 10 MPa a po dobu 5 hodin v autoklávu.

Hydrogenační produkt o bodu varu vyšším než 400 °C tvoří syntetický mazací olej vysoké kvality.

Hydrogenovaný olej podle vynálezu o viskozitě při 98,9 °C 20 mm².s⁻¹ vykazuje viskozitní index 128. Tato hodnota byla stanovena postupem podle ASTM D 2270/B. Olej dále vykazuje bod tuhnutí -50 °C, značnou odolnost vůči depolymerizaci, vysokou tepelnou stálost, velmi nízký uhlíkatý zbytek a bod vzplanutí 250 °C.

Vynález bude dále dokreslen formou příkladů praktického provedení, které vlastní podstatu vynálezu nijak neomezují.

V příkladech jsou hodnoty kinematické viskozity stanoveny postupem podle ASTM D 445.

U viskozity jsou uvedeny dvě hodnoty, z nichž jedna byla získána pomocí postupu ASTM D 2270/A a druhá podle ASTM D 2270/B, která poskytuje přesnější výsledky pro hodnoty viskozity vyšší než 100. Bod tuhnutí byl stanoven postupem podle ASTM D 97. Jodové číslo bylo stanoveno postupem podle IP 84.

P ř í k l a d 1

Polymer o bodu varu vyšším než 175 °C, získaný polymerizací alfa-olefinů C₈-C₁₀ s křakování vosku o viskozitě 305 mm².s⁻¹ při 98,9 °C, byl tepelně zpracován za účelem snížení jeho viskozity pro použití jako mazací olej.

Zpracování bylo provedeno tak, že polymer byl ponechán protékat regulovanou rychlostí ocelovými trubkami, umístěnými v roztavené solné lázni, udržované na požadované teplotě. Průměr trubek činil 12 mm a délka ponořené části dva metry. Testy byly prováděny za atmosférického tlaku.

Produkty, získané při různých hodnotách teploty a doby zdržení, byly destilovány za sníženého tlaku do teploty, vztahené na atmosférický tlak, 400 °C.

Zbytek o bodu varu vyšším než 400 °C tvořil syntetický mazací olej.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

T a b u l k a 1

Olej o bodu varu vyšším než 400 °C

Test	doba zdržení hodin	teplota °C	výtěžek % hmot.	viskozita	viskozita	viskozitní		bod tuhnutí °C	jodové číslo
				$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 98,9 °C	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 37,8 °C	ASTM A	ASTM B		
1	2	350	89	45,3	416	128	174		
2	2	360	83	26,5	222	130	162		
3	2	370	76	16,1	119	132	155		29
4	1	360	87	38,4	343	128	171		25
5	1	370	82	23,6	189	131	163		
6	1	380	74	14,8	107	132	153	-52	
7	1/2	370	87	36,2	316	129	171		
8	1/2	380	82	23,7	189	131	163		
9	1/2	390	74	16,9	126	132	155	-52	
10	1/4	380	89	38,4	339	129	172		
11	1/4	390	82	25,8	211	130	164		
12	1/4	400	76	17,6	131	132	158	-50	30

Z uvedených výsledků je zřejmé, že změnou teploty a doby zdržení se získají oleje o požadované viskozitě a velmi nízkých bodech tuhnutí.

Výtěžky oleje o bodu varu vyšším než 400 °C vzhledem k výchozímu polymeru a stejných viskozitách byly přibližně konstantní. Tak vyplývá například z tabulky výtěžku a hodnot viskozity, že oleje o stejné viskozitě $20 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 98,9 °C, získané při různých podmínkách, odpovídaly výtěžku 78 až 79 hmotnostních %.

P ř í k l a d 2

Tepelné zpracování bylo provedeno při použití výchozí sloučeniny ve formě polymeru o bodu varu vyšším než 175 °C, získaného polymerizací olefinů $\text{C}_8\text{--C}_{10}$ z krakování vosku a vykazujícího viskozitu při 98,9 °C $660 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Zařízení k provádění způsobu bylo podobné jako v příkladu 1.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Olej o bodu varu vyšším než 400 °C

Test	doba zdržení hodin	teplota °C	výtěžek hmot. %	viskozita	viskozita	viskozitní index		bod tuhnutí °C	jodové číslo
				$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 98,9 °C	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 37,8 °C	ASTM A	ASTM B		
1	2	350	87	49,7	460	128	178		
2	2	360	84	29,6	256	129	163		
3	2	370	75	18,8	150	129	151		
4	2	380	57	10,1	68,4	130	143		
5	1	350	92	69,4	678	126	186		
6	1	360	88	42,1	384	128	172		
7	1	370	81	25,1	209	130	160		
8	1	380	73	15,8	118	131	152	-50	29
9	1	390	55	8,76	56,4	131	143		
10	1/2	360	91	59,5	579	126	180		
11	1/2	370	87	35,4	314	129	168		
12	1/2	380	81	25,8	214	130	162		
13	1/2	390	71	15,9	120	130	151	-51	30
14	1/2	400	63	11,5	79	132	148		
15	1/4	380	87	44,3	403	128	175		
16	1/4	390	83	27,8	226	131	169		
17	1/4	400	77	18,6	144	130	155	-59	29
18	1/4	410	72	14,0	122	131	123		

Jak je patrné z uvedené tabulky 2, vykazovaly oleje o bodu varu vyšším než 400 °C, získané z polymerů o viskozitě $660 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 98,9 °C, vysokou hodnotu viskozitního indexu a velmi nízké body tuhnutí. Výtěžky byly vysoké a při stejných hodnotách viskozity přibližně totožné. Tak je možno například odvodit ze závislosti výtěžek-viskozita, že oleje o viskozitě $20 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 98,9 °C byly při různých podmínkách získány ve výtěžku asi 76 až 78 hmotnostních %.

Příklad 3

Tepelné zpracování bylo prováděno při použití výchozí sloučeniny ve formě polymeru o bodu varu vyšším než 175 °C, získaného polymerizací alfa-olefinů $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ z krakování vosku a vykazujícího viskozitu při 98,9 °C $160 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Zařízení k provádění postupu bylo analogické jako v příkladu 1. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Olej o bodu varu vyšším než 400 °C

Test	doba zdržení hodin	teplota °C	výtěžek hmot. %	viskozita	viskozita	viskozitní index		bod tuhnutí °C	jodové číslo
				$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 98,9 °C	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 37,8 °C	ASTM A	ASTM B		
1	2	360	86	39,5	344	129	175		
2	2	370	77	21,7	174	130	158		
3	2	380	64	11,6	79	132	150		
4	1	360	90	60,3	341	125	166		
5	1	370	84	36,5	362	125	165		

Test	dobu zdržení hodin	teplota °C	výtěžek hmot. %	viskozita mm ² .s ⁻¹ 98,9 °C	viskozita mm ² .s ⁻¹ 37,8 °C	viskozitní index ASTM A ASTM B		bod tuhnutí °C	jodové číslo
6	1	380	74	19,2	154	129	154	-52	30
7	1	390	59	11,3	77	132	149		
8	1/2	380	84	33,5	290	129	169		
9	1/2	390	76	20,6	157	132	163	-50	31
10	1/2	400	64	12,2	83	133	153		
11	1/4	380	89	59,1	570	127	180		
12	1/4	390	84	34,2	293	129	171		
13	1/4	400	77	21,4	169	131	160	-50	30
14	1/4	410	70	14,5	104	132	154		

Z uvedených výsledků je patrné, že při použití polymeru při viskozitě 1 160 mm².s⁻¹ při 98,9 °C jsou získány oleje o požadované viskozitě a velmi nízkých bodech tuhnutí. Výtěžky olejů o bodu varu vyšším než 400 °C byly vysoké a při stejné viskozitě téměř ekvivalentní. Z hodnot výtěžků a viskozity je zřejmé, že oleje o stejné viskozitě při 98,9 °C 20 mm².s⁻¹ poskytly výtěžky 75 až 76 hmotnostních %. Tyto hodnoty byly poněkud nižší než v předchozích příkladech, při kterých byly použity polymery o nižší viskozitě.

P ř í k l a d 4

Tepelné zpracování bylo provedeno při použití polymeru o bodu varu vyšším než 175 °C, získaného polymerizací alfa-olefinů C₈-C₁₀ z krakování vosku a vykazujícího viskozitu při 98,9 °C 5 330 mm².s⁻¹. Použité zařízení bylo obdobné jako v příkladu 1.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

T a b u l k a 4

Olej o bodu varu vyšším než 400 °C

Test	dobu zdržení hodin	teplota °C	výtěžek hmot. %	viskozita mm ² .s ⁻¹ 98,9 °C	viskozita mm ² .s ⁻¹ 37,8 °C	viskozitní index ASTM A ASTM B		bod tuhnutí °C	jodové číslo
1	2	360	84	48,2	463	127	172		
2	2	380	82	12,6	90	130	147		
3	2	400	38	2,97	11,27	134	132		
4	1	360	90	84,9	889	125	187		
5	1	370	86	47,2	442	128	174		
6	1	380	75	24,9	211	129	157	-50	32
7	1	390	83	13,0	93	130	148		
8	1/2	370	89	74,8	788	125	181		
9	1/2	380	83	39,4	357	128	170		
10	1/2	390	74	23,4	192	130	159	-50	32
11	1/2	400	61	14,4	101	132	152		
12	1/4	380	89	72,2	676	127	193		
13	1/4	390	82	42,5	385	128	173		
14	1/4	400	74	23,6	197	129	155	-49	33
15	1/4	410	65	14,9	109	131	152		

Z uvedených výsledků je zřejmé, že rovněž při použití výchozích sloučenin ve formě polymerů o viskozitě 5 330 mm².s⁻¹ při 98,9 °C byly získány oleje o požadované viskozitě, vykazující vysoké hodnoty viskozitního indexu a velmi nízké hodnoty tuhnutí. Výtěžky olejů

o bodu varu vyšším než 400 °C byly vysoké a při stejných hodnotách viskozity téměř ekvivalentní.

Ze závislosti výtěžku na viskozitě je patrné, že oleje o stejné viskozitě 20 mm².s⁻¹ při 98,9 °C byly získány při výtěžcích asi 71 až 72 hmotnostní %. Hodnoty výtěžků byly poněkud nižší ve srovnání s předchozími příklady, vzhledem k tomu, že bylo ve formě výchozích látek použito polymerů o nižších hodnotách viskozity.

Z porovnání všech variant zpracování polymerů o viskozitách při 98,9 °C od 305 do 5 330 mm².s⁻¹ je zřejmé, že postupem podle vynálezu bylo při proměnných reakčních podmínkách možno vždy získat oleje o požadované viskozitě.

Při použití viskóznějšího výchozího polymeru bylo nutno použít vyšší teploty nebo delší dobu zdržení a vzhledem k těmto podmínkám bylo dosahováno nižších výtěžků. Například oleje o viskozitě 20 mm².s⁻¹ při 98,9 °C byly získány při výtěžcích 78 až 79 hmotnostních % při použití výchozího polymeru o viskozitě 305 mm².s⁻¹ při 98,9 °C a při výtěžcích 71 až 72 hmotnostní % v případě viskozity výchozího polymeru 5 330 mm².s⁻¹ při 98,9 °C. Střední výtěžky olejů byly získány z výchozích polymerů o středních hodnotách viskozity.

Viskozitní indexy získaných olejů byly v každém případě vysoké a body tuhnutí velmi nízké.

Získané oleje nebyly nasycené, jak je patrné z hodnot jejich jodových čísel. Proto bylo nutno oleje hydrogenovat.

Příklad 5

Syntetický olej o bodu varu vyšším než 400 °C, získaný z testu 6 v příkladu 3 (viz tabulka 3), byl hydrogenován za účelem úplného nasycení dvojných olefinických vazeb.

Postup byl prováděn v autoklávu v přítomnosti 5 hmotnostních % katalyzátoru, obsahujícího 0,3 hmotnostního % Pd na kysličníku hlinitém, při teplotě 200 °C, tlaku vodíku 10 MPa a době zdržení 5 hodin.

Vlastnosti oleje před hydrogenací a po ní jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

Vlastnosti oleje podle testu 6 před a po hydrogenaci

	Postup měření	nehydrogenovaný olej	hydrogenovaný olej
specifická hmotnost při 20 °C	ASTM D 1481	0,843	0,843
viskozita při 98,9 °C, mm ² .s ⁻¹	ASTM D 445	19,2	20,1
viskozita při 37,8 °C, mm ² .s ⁻¹	ASTM D 445	154	167
viskozitní index	ASTM D 2270/A	129	128
viskozita při -18 °C, Pa.s	ASTM D 2602	5,8	5,9
bod tuhnutí, °C	ASTM D 97	-52	-50
obsah uhlíku, hmot. % (zbytkový)	ASTM D 524	-	0,006
bod vzplanutí, °C	ASTM D 92	-	250
molekulová hmotnost	osmometricky	-	690
jodové číslo, g/100 g	IP 84	30	2

Z uvedených výsledků je patrné, že hydrogenace podstatně nezměnila vlastnosti oleje, které zůstaly velmi dobré.

Z hodnoty viskozity při 98,9 °C a při -18 °C a z bodů tuhnutí je zřejmé, že oleje podle vynálezu vykazovaly nízký uhlíkatý zbytek a vysoký bod vzplanutí.

Příklad 6

Hydrogenovaný olej podle příkladu 5 byl vystaven testu stálosti a testu stálosti ve smyku, pomocí sonického oscilátoru po dobu 15 minut, při teplotě 37,8 °C (ASTM D 2603-70).

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

Hydrogenovaný olej podle příkladu 5

	před testem	po testu
kinematická viskozita při 98,9 °C, mm ² .s ⁻¹	20,1	290
kinematická viskozita při 37,8 °C, mm ² .s ⁻¹	167	166

Porovnáním uvedených výsledků je možno odvodit, že hydrogenovaný olej získaný postupem podle vynálezu byl odolný vůči sonické depolymerizaci.

Příklad 7

Hydrogenovaný olej podle příkladu 5 byl vystaven testu tepelné stálosti, který spočíval v udržování teploty 206 °C po dobu 24 hodin.

20 ml oleje, předem zbaveného plynů, bylo po dobu testu ve skleněné trubičce, zatavené plamenem.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7

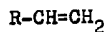
Hydrogenovaný olej podle příkladu 5

	před testem	po testu
kinematická viskozita při 98,9 °C, mm ² .s ⁻¹	20,1	20,0
kinematická viskozita při 37,8 °C, mm ² .s ⁻¹	167	166

Z uvedených výsledků je zřejmé, že hydrogenovaný olej získaný postupem podle vynálezu je tepelně stálý.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby syntetických mazacích olejů o viskozitním indexu 128 až 149, měřeno podle ASTM 2270/A, bodu tuhnutí -50°C , absolutní viskozitě $5,9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ při -18°C , kinematické viskozitě $19,2$ až $20,1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $98,9^{\circ}\text{C}$ a $152 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $37,8^{\circ}\text{C}$, tepelné stabilitě odpovídající viskozitní odchylce $0,1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $98,9^{\circ}\text{C}$ a viskozitní odchylce $3,0 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $37,8^{\circ}\text{C}$, odolnosti vůči depolymerizaci odpovídající viskozitní odchylce $0,1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $98,9^{\circ}\text{C}$ a viskozitní odchylce $1,0 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $37,8^{\circ}\text{C}$, bodu vzplanutí 245°C a uhlíkatém zbytku $0,008$ hmotnostních %, vyznačený tím, že se polymery připravené z n-alfa-olefinů obecného vzorce



ve kterém R značí alkylový zbytek s 2 až 16 atomy uhlíku, o bodu varu vyšším než 175°C a viskozitách 305 až $5\,330 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $98,9^{\circ}\text{C}$ podrobí tepelnému krakování při atmosférickém tlaku a teplotě 300 až 420°C , době zdržení 5 minut až 4 hodiny, přičemž se produkt následně destiluje ve vakuu do maximální teploty, vztahené na atmosférický tlak, 400°C a zbytek o bodu varu vyšším než 400°C se podrobí katalytické hydrogenaci při použití katalyzátoru, obsahujícího $0,3$ hmotnostního % palládia na kysličníku hlinitém, při teplotě 200°C , počátečním tlaku vodíku 10 MPa a době zdržení v autoklávu 5 hodin.