



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208698

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 37/00

- (22) Přihlášeno 12 03 74
(21) (PV 1796-74)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 12 03 73
(21459 A/73) Itálie
(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)

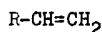
(54) Způsob výroby syntetických mazacích olejů

1

Vynález se týká způsobu výroby syntetických mazacích olejů o viskozitním indexu 129 až 136, měřeno podle postupu ASTM 2 270/A, bodu tuhnutí -50°C , absolutní viskozitě $5,9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ při -18°C , kinematické viskozitě $19,2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 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 246°C a uhlíkatém zbytku $0,008$ hmotnostního %.

Způsob podle vynálezu se skládá ze dvou následných fází.

První fáze se týká výroby polymerů o značně vysoké molekulové hmotnosti a širokém rozsahu viskozity od 660 do $150 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při $98,9^{\circ}\text{C}$. Tyto polymery se získají ve vysokém výtěžku polymerizací směsi normálních alfa-olefinů z krakování vosku nebo jednotlivých normálních alfa-olefinů obecného vzorce



ve kterém

R značí alkylový zbytek se 2 až 16 atomy uhlíku, v přítomnosti katalyzátoru, tvořeného komplexem chloridu titaničitého na polyiminoalanu, v inertní atmosféře nebo v atmosféře alespoň částečně substituované vodíkem do tlaku vodíku nepřevyšujícího $0,1 \text{ MPa}$ a následně destilací polymerizačního produktu při teplotě v hlavě kolony 175°C .

Druhá fáze způsobu podle vynálezu spočívá ve vystavení polymeru katalytickému krakování na katalyzátorech tvořených kysličníky nebo sirníky kovů VI. až VII. skupiny periodického systému podle Lewise, na slabě kyselém nosiči při atmosférickém tlaku, teplotě 250 až 300 °C a objemu kapaliny na objem katalyzátoru za hodinu 0,1 až 5, s výhodou 0,5 až 2, přičemž se získaný produkt destiluje ve vakuu do teploty v hlavě kolony, vztaženo na atmosférický tlak, 400 °C a získaný zbytek s bodem varu vyšším než 400 °C se podrobí katalytické hydrogenaci při použití katalyzátoru obsahujícího 0,3 hmotnostního % paládía na kysličníku hlinitém, při teplotě 200 °C, počátečním tlaku vodíku 10 MPa a době zdržení v autoklávu 5 hodin.

Zpracování pomocí katalytického krakování bylo provedeno takovým způsobem, že byl polymer o velmi vysoké viskozitě, získaný v první fázi, ponechán protékat při atmosférickém tlaku elektricky vyhřívaným válcovitým reaktorem, obsahujícím katalyzátor.

Takto získaný produkt byl frakcionován za sníženého tlaku do teploty v hlavě kolony, vztaženo na atmosférický tlak, 400 °C. Zbytek, vykazující bod varu vyšší než 400 °C, tvoří syntetický mazací olej, jehož výtěžek je uváděn v hmotnostních procentech, vztaženo na polymer s bodem varu vyšším než 175 °C, použitý jako náplň.

V závislosti na viskozitě přiváděných polymerů v rozmezí od 660 do 1 150 mm² .s⁻¹ se pohybuje výtěžek v rozmezí od 61 do 57 hmotnostních % v případě výroby olejů o viskozitě 18 mm² .s⁻¹ při 98,9 °C a od 72 do 67 hmotnostních % v případě olejů o viskozitě asi 30 mm² .s⁻¹.

Olej o bodu varu vyšším než 400 °C, získaný uvedeným postupem, se následně vystaví hydrogenaci za účelem nasycení přítomných nenasycených vazeb.

Hydrogenace může být prováděna o sobě známými postupy. V konkrétním případě se provádí v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího 0,3 hmotnostního % paládía na kysličníku hlinitém, při teplotě 200 °C, výchozím tlaku vodíku 10 MPa a celkové reakční době 5 hodin.

Získaný hydrogenovaný olej o bodu varu vyšším než 400 °C představuje syntetický mazací olej vynikající kvality.

Hydrogenovaný olej podle vynálezu vykazuje viskozitní index 129 až 136, měřeno podle ASTM 2 270/A, bod tuhnutí -50 °C, absolutní viskozitu 5,9 Pa.s při -18 °C, kinematickou viskozitu 19,2 mm² .s⁻¹ při 98,9 °C a 152 mm² .s⁻¹ při 37,8 °C, tepelnou stabilitu odpovídající viskozitní odchylce 0,1 mm² .s⁻¹ při 98,9 °C a viskozitní odchylce 3,0 mm² .s⁻¹ při 37,8 °C, odolnost vůči depolymerizaci odpovídající viskozitní odchylce 0,1 mm² .s⁻¹ při 98,9 °C a viskozitní odchylce 1,0 mm² .s⁻¹ při 37,8 °C, bod vzplanutí 246 °C a uhlíkatý zbytek 0,008 hmotnostních procent.

Následující příklady slouží k bližšímu dokreslení způsobu zpracování podle vynálezu, aniž jeho podstatu nějak omezují.

V příkladech byla kinematická viskozita stanovena postupem podle ASTM D 445. U kinematické viskozity jsou uvedeny dvě hodnoty; jedna počítaná podle ASTM D 2 270/A a pro viskozitní index vyšší než 100 bylo použito přesnějšího postupu podle ASTM 2 270/B. Bod tuhnutí byl stanoven postupem podle D 97. Jodové číslo bylo stanoveno postupem IP 84.

P ř í k l a d 1

Polymer o bodu vyšším než 175 °C, získaný polymerizací alfa-olefinů C₈-C₁₀ z krakování vosku, o viskozitě při 98,9 °C 660 mm² .s⁻¹, byl vystaven testům katalytického krakování za účelem snížení jeho viskozity a získání mazacích olejů.

Polymer byl ponechán protékat při atmosférickém tlaku a regulované rychlosti válcovitým ocelovým reaktorem o průměru 40 mm, elektricky vyhřívaným a obsahujícím katalytické lože, tvořené 200 ml aktivovaného kysličníku hlinitého o obsahu 99 % Al_2O_3 o velikosti tablet 1/8".

Produkty, získané v různých testech, byly destilovány ve vakuu do teploty v hlavě kolony, přepočtené na atmosférický tlak, 400 °C. Zbytek o bodu varu vyšším než 400 °C tvořil syntetický mazací olej.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Uvedený příklad dokazuje, že při katalytickém krakování polymeru o viskozitě $660 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 98,9 °C je možno při výrobě mazacích olejů použít relativně nízkých teplot. Z tabulky je možno odvodit, že výtěžek oleje o viskozitě $18 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 98,9 °C by činil 61 hmotnostních %, při teplotě 268 °C a prostorové rychlosti 1.

T a b u l k a I

Olej o bodu varu vyšším než 400 °C

Test č.	prostorová rychlost/h	teplota °C	výtěžek % hmot.	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 98,9 °C	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 37,8 °C	viskozitní index	
						ASTM D 2270/A	ASTM D 2270/B
1	1	250	78	37,4	324	129	173
2	1	270	60	16,9	125	132	157
3	1	290	51	8,04	47,9	136	151

Test č.	bod tuhnutí	jodové číslo
1	-	-
2	-49	42
3	-	-

P ř í k l a d 2

Pro katalytické zpracování bylo použito jako výchozí suroviny polymeru o bodu varu vyšším než 175 °C, získaného polymerizací $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ olefinů z krakování vosku, o viskozitě $160 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 98,9 °C.

Katalyzátor byl obdobný jako v příkladu 1 (200 cm^3 aktivovaného kysličníku hlinitého, obsahujícího 99 % Al_2O_3 - tablety 1/8"). Použité zařízení je obdobné jako v příkladu 1.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce II. Z výsledků je patrné, že se při zpracování polymeru o viskozitě $160 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 98,9 °C získají mazací oleje při poměrně nízké teplotě krakování.

Z tabulky lze odvodit, že výtěžek oleje o viskozitě $18 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 98,9 °C by činil 57 hmotnostních %, při prostorové rychlosti 1 a teplotě 270 °C.

T a b u l k a II

Olej o bodu varu vyšším než 400 °C

Test

č.	prostorová rychlost	teplota °C	výtěžek hmot. %	mm ² .s ⁻¹ 98,9 °C	mm ² .s ⁻¹ 37,8 °C	index viskozity ASTM D 2270/A ASTM D 2270/B		bod tuhnutí	jod. čís.
1	1	250	81	50,1	443	129	184		
2	1	270	57	18,2	139	131	156	-50	40
3	1	290	48	8,5	52,4	134	149		

P ř í k l a d 3

Syntetický olej o bodu varu vyšším než 400 °C, získaný v testu 2 příkladu 2 (viz tabulka II), byl hydrogenován za účelem úplného nasycení olefinických dvojných vazeb. Operace byla prováděna v autoklávě v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího 0,3 hmotnostních % Pd na kysličníku hlinitém, při teplotě 200 °C, za tlaku vodíku 10 MPa a reakční době 5 hodin.

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

Z uvedených výsledků je patrné, že hydrogenace neměnila podstatně užitékové charakteristiky oleje, které zůstaly velmi dobré.

Z hodnot viskozity při 98,9 °C a -18 °C, stejně jako z bodu tuhnutí je možno odvodit, že olej vykazoval dobré vlastnosti při operaci za horka i za chladu. Dále je patrný malý uhlíkatý zbytek a vysoký bod vzplanutí.

T a b u l k a III

Vlastnosti oleje testu 2 příkladu 2, před hydrogenací a po ní

	Postup	nehydrogenovaný olej	hydrogenovaný olej
specifická hmotnost	ASTM D 1481	0,840	0,839
kinematická viskozita při 98,9 °C mm ² .s ⁻¹	ASTM D 445	18,2	19,2
kinematická viskozita při 37,8 °C mm ² .s ⁻¹	ASTM D 445	139	152
viskozitní index	ASTM D 2 270/A	131	130
	ASTM D 2270/B	156	154
absolutní viskozita (-18 °C Pa.s)	ASTM D 2602	5 700	5 900
bod tuhnutí °C	ASTM D 97	-52	-50
uhlíkatý zbytek hmot. %	ASTM D 524	-	0,008
bod vzplanutí °C	ASTM D 92	-	245
molekulová hmotnost	osmom.	-	650
jodové číslo g/100 g	IP 84	40	2

Příklad 4

Hydrogenovaný olej podle příkladu 3 byl podroben testu na stálost ve stříhu při použití zvukového oscilátoru Raytheon po dobu 15 minut při teplotě 37,8 °C (ASTM D 2603-70). Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce IV.

Tabulka IV

Hydrogenovaný olej podle příkladu 3

	před testem	po testu
kinematická viskozita při 98,9 °C, mm ² .s ⁻¹	19,2	19,1
kinematická viskozita při 37,8 °C, mm ² .s ⁻¹	152	151

Při porovnávání výsledků je patrné, že hydrogenovaný olej podle vynálezu byl odolný vůči sonickým depolymerizačním testům.

Příklad 5

Hydrogenovaný olej podle příkladu 3 byl podroben testu tepelné stability postupem podle "Federal Std. 8. 2508, Thermal Stability of Lubricants and Hydraulic Fluids", spočívajícím ve vystavení 20 ml oleje ve skleněné trubičce, která byla po předchozím odvzdušnění oleje zatavena, teplotě 260 °C po dobu 24 hodin. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce V.

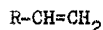
Tabulka V

	před testem	po testu
kinematická viskozita při 98,9 °C, mm ² .s ⁻¹	19,2	19,1
kinematická viskozita při 37,8 °C, mm ² .s ⁻¹	152	149

Získané výsledky potvrzují, že olej podle vynálezu je tepelně stálý.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby syntetických mazacích olejů o viskozitním indexu 129 až 136, měřeno podle ASTM 2270/A, bodu tuhnutí -50 °C, absolutní viskozitě 5,9 Pa.s při -18 °C, kinematické viskozitě 19,2 mm².s⁻¹ při 98,9 °C a 152 mm².s⁻¹ při 37,8 °C, tepelné stabilitě odpovídající viskozitní odchylce 0,1 mm².s⁻¹ při 98,9 °C a viskozitní odchylce 3,0 mm².s⁻¹ při 37,8 °C, odolnosti vůči depolymerizaci odpovídající viskozitní odchylce 0,1 mm².s⁻¹ při 98,9 °C a viskozitní odchylce 1,0 mm².s⁻¹ při 37,8 °C, bodu vzplanutí 246 °C a uhlíkatém zbytku 0,008 hmotnostního %, 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 viskozitě 660 až 1 150 mm².s⁻¹ při 98,9 °C podrobí katalytickému krakování na katalyzátorech tvořených kysličníky nebo sírníky kovů VI. až VIII. skupiny periodické soustavy prvků na slabě kyselém nosiči podle Lewise, při atmosférickém tlaku, teplotě 250 až 300 °C a objemu kapaliny na objem katalyzátoru 0,1 až 5 za hodinu, s výhodou 0,5 až 2, přičemž se získaný produkt destiluje ve vakuu do teploty v hlavě kolony, vztaženo na atmosférický tlak, 400 °C a získaný zbytek s bodem varu vyšším než 400 °C se podrobí katalytické hydrogenaci při použití katalyzátoru obsahujícího 0,3 hmotnostního % paládia na kysličníku hlinitém, při teplotě 200 °C, počátečním tlaku vodíku 10 MPa a době zdržení v autoklávu 5 hodin.