



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 143071

## DANMARK

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> G 10 M 3/12



(21) Ansøgning nr. 1322/74 (22) Indleveret den 11. mar. 1974

(24) Løbedag 11. mar. 1974

(44) Ansøgningen fremlagt og fremlæggelseesskriftet offentliggjort den 23. mar. 1981

DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den 12. mar. 1973, 21459/73, IT

---

(71) SNAM PROGETTI S.P.A., Corso Venezia, 16, Milano, IT.

(72) Opfinder: Pierleone Girotti, San Donato Milanese, Via Ramiro Fabiani, 1, IT: Renato Tesei, San Donato Milanese, Via Piadena, 6, IT: Telemaco Floris, San Donato Milanese, Via Piadena, 1, IT.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:  
Internationalt Patent-Bureau.

---

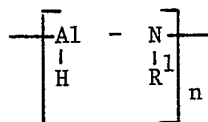
(54) Fremgangsmåde til fremstilling af syntetisk smøreolie med højt viskositetsindeks.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af syntetisk smøreolie med et højt viskositetsindeks, meget lavt flydepunkt, lav viskositet ved  $-18^{\circ}\text{C}$ , høj termisk stabilitet, høj modstand mod depolymerisation, højt flammepunkt og meget lav carbonrest.

Fra U.S.-patentskrift nr. 3.113.167 kendes fremstilling af syntetiske smøreliefer ud fra  $\alpha$ -olefiner, der først polymeriseres i nærværelse af en katalysator bestående af et titanhalogenid kombineret med en organoaluminiumforbindelse og med et atomforhold mellem titan og aluminium på fra 1:1 til 1:20, hvorefter der tilsættes mere titanhalogenid, således at atomforholdet mellem titan og aluminium ændres til fra 2:1 til 20:1, og reaktionen fortsættes i nogen tid.

Fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.064.206 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af syntetiske smøreliefer ved polymerisation af  $\alpha$ -olefiner enten i

form af blandinger eller i form af en enkelt olefin med den almene formel  $R-CH=CH_2$ , hvor R er en alkylgruppe med 2-16 carbonatomer, i nærværelse af et katalysator-system bestående af en forbindelse af et overgangsmetal fra grupperne IV til VIII i det periodiske system og en aluminiumforbindelse, der er en lineær polyiminopolymer med formlen:



hvor n er et helt tal på højst 50, og  $R^1$  er en carbonhydridgruppe. Til polymerisationen benyttes et hydrogentryk på  $2 \text{ kg/cm}^2$  eller højere.

Den foreliggende fremgangsmåde til fremstilling af syntetisk smøreolie er ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at polymere med meget høj kinematisk viskositet og kogepunkt højere end  $175^\circ\text{C}$ , vundet ved polymerisation ved et manometertryk op til  $1 \text{ kg/cm}^2$  og i en atmosfære af en indifferent luftart og/eller hydrogen af normale  $\alpha$ -olefiner med den almene formel  $R-CH=CH_2$ , hvor R er en alkylgruppe med fra 2 op til 16 carbonatomer, i nærværelse af katalysatoren  $TiCl_4$ /polyiminoalan, underkastes katalytisk krakning ved atmosfæretryk ved en temperatur inden for området fra  $250$  til  $300^\circ\text{C}$ , idet væskevolumenet pr. volumen katalysator pr. time er beliggende mellem 0,1 og 5, fortrinsvis mellem 0,5 og 2, hvorefter det vundne produkt destilleres i vakuum op til en toptemperatur, henregnet til atmosfæretryk, på  $400^\circ\text{C}$ , og at resten med kogepunkt højere end  $400^\circ\text{C}$  underkastes katalytisk hydrogenering.

Til fremstilling af de syntetiske smøreolier anvendes således to successive faser, hvoraf den første, nemlig fremstillingen af polymere med meget høj kinematisk viskositet og kogepunkt højere end  $175^\circ\text{C}$ , findes beskrevet i dansk patentansøgning nr. 1324/74. Det ovennævnte tyske offentliggørelsesskrift nr. 2.064.206 angår, som det fremgår, også en polymerisation svarende alene til denne første fase af fremstillingen, og benytter endvidere højere hydrogentryk, hvilket giver polymere med væsentligt lavere og mindre konstant viskositet.

Anvendelsen af de i ovennævnte første fase vundne polymere med meget høj viskositet til den foreliggende fremgangsmåde, bestående i en katalytisk krakning under nærmere angivne betingelser, fører til smøreolieprodukter med de indledningsvis nævnte gode egenskaber, navnlig betydeligt forbedret termisk stabilitet, og med en konstans i disse egenskaber, der ikke er opnåelig ved den fra ovennævnte U.S.-patentskrift nr. 3.113.167 kendte totrinsproces, til hvis første polymerisationstrin der ikke benyttes de for opnåelse af polymere med meget høj og konstant viskositet afgørende betingelser i henseende til atmosfære og tryk, der foreskrives i ovennævnte ans.nr. 1324/74, og hvis andet trin er af en helt anden art end den af den foreliggende fremgangsmåde omfattede katalytiske krakning.

Ved passende ændring af katalysatorarten og de operative betingelser, temperatur og volumenhastighed ved den foreliggende fremgangsmåde kan der vindes olier med alle de ønskede viskositeter fra 4 cSt op til 20-30-50 cSt ved 99°C.

Ved den katalytiske krakningsbehandling af de polymere med høj molekylvægt anvendes der ifølge opfindelsen som krakningskatalysator fortrinsvis oxider eller sulfider af metallerne fra grupperne VI til VIII i det periodiske system afsat på en bærer, der er en svag Lewis-syre, med det formål i så høj grad som muligt at opnå dannelse af lavtkogende produkter.

Ved behandlingen ifølge den foreliggende opfindelse er de variable faktorer, ved anvendelse af en bestemt katalysator, temperaturen og volumenhastigheden. De anvendelige temperaturer er beliggende mellem 250°C og 300°C. Volumenhastigheden udtrykt ved v/v/time, nemlig væskevolumen pr. volumen katalysator pr. time, kan variere fra 0,1 til 5 og ligger fortrinsvis mellem 0,5 og 2.

Den katalytiske krakningsbehandling gennemføres ved at bringe den polymere med meget høj viskositet til at flyde ved atmosfæretryk gennem en rørformet elektrisk opvarmet reaktor indeholdende katalysatoren. Det således vundne produkt fraktioneres ved reduceret tryk op til en toptemperatur, henregnet til atmosfæretryk, på 400°C. Resten med et kogepunkt højere end 400°C udgør en umættet syntetisk smøreolie, hvoraf udbyttet beregnes i vægtprocent baseret på den polymere med kogepunkt højere end 175°C, der er anvendt som udgangsmateriale.

Afhængigt af viskositeten af den som udgangsmateriale anvendte polymere, inden for området fra 660 cSt op til 1150 cSt ved 99°C, ligger behandlingsudbytterne fra 61% til 57%, hvis der kræves olier med en viskositet ved 99°C på ca. 18 cSt, og fra 72% til 67%, når der kræves viskositeter på ca. 30 cSt.

Olien med et kogepunkt højere end 400°C underkastes derefter hydrogenering for at eliminere den deri tilstedeværende umætning.

Hydrogeneringen kan gennemføres ved sædvanlige og kendte metoder. I det foreliggende tilfælde blev den gennemført i nærværelse af en katalysator indeholdende 0,3% Pd på aluminiumoxid, ved en temperatur på 200°C ved et indledende hydrogentryk på 100 kg/cm<sup>2</sup> og over et totalt tidsrum på 5 timer.

Den hydrogenerede olie med et kogepunkt højere end 400°C er den syntetiske smøreolie af høj kvalitet.

En hydrogeneret olie, der er repræsentativ for fremgangsmåden ifølge opfindelsen, med en viskositet på ca. 19 cSt ved 99°C, udviser et viskositetsindeks på 130, hvis det beregnes ifølge metoden ASTM D 2270/A, og på 154, hvis det beregnes ifølge metoden ASTM D 2270/B, et flydepunkt på -50°C, betydelig depolymerisationsmodstand, høj termisk stabilitet, meget lav carbonrest og flammepunkt på 245°C.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen beskrives nærmere gennem følgende eksempler, hvor eksempel 1-2 viser krakningen, medens eksempel 3 viser den efterfølgende hydrogenering.

I eksemplerne er de kinematiske viskositeter bestemt ifølge metoden ASTM D 445. Men hensyn til viskositetsindeks er anført to værdier, hvoraf den ene er beregnet ifølge metoden ASTM D 2270/A og den anden ifølge metoden ASTM D 2270/B, der er mere korrekt for viskositetsindekser højere end 100. Flydepunktet blev bestemt ifølge metoden D 97. Iodtallet er bestemt ifølge metoden IP 84.

#### Eksempel 1

En polymer med et kogepunkt højere end  $175^{\circ}\text{C}$ , vundet ved polymerisation af  $\alpha$ -olefiner ( $\text{C}_8$ - $\text{C}_{10}$ ) fra vokskrakning, og med en viskositet ved  $99^{\circ}\text{C}$  på 660 cSt, blev underkastet prøver med katalytisk krakning med henblik på at nedsætte dens viskositet og vinde smøreolier. Behandlingen blev gennemført ved at bringe nævnte polymer til ved atmosfæretryk og ved kontrolleret hastighed at flyde gennem en rørformet stålreaktor, der var elektrisk opvarmet og havde en diameter på 40 mm og indeholdt et katalysatorlag bestående af  $200\text{ cm}^3$  aktiveret aluminiumoxid med et indhold på 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tabletter ca. 3 mm).

De ved de forskellige prøver vundne produkter blev destilleret i vakuum op til en toptemperatur, henregnet til atmosfæretryk, på  $400^{\circ}\text{C}$ . Resten med et kogepunkt højere end  $400^{\circ}\text{C}$  udgjorde den syntetiske umættede smøreolie.

De vundne resultater er anført i tabel I.

TABEL I

Olje med kogepunkt højere end 400°C

Prøve	Volu- menhastighed v/v/time	Temperatur °C	Udbytte vægt %	cSt 99°C	cSt 38°C	Viskositetsindeks	Flydepunkt °C	Iodtal
1	1	250	78	37,4	324	129 - 173		
2	1	270	60	16,9	125	132 - 157	-49	42
3	1	290	51	8,04	47,9	136 - 151		

Disse forsøg viste, at der ved katalytisk krakning af en polymer med en viskositet på 660 cSt ved 99°C kunne vindes smøreolier ved at operere med relativt lave temperaturer.

Af resultaterne fremgår, at en olie med en viskositet på ca. 18 cSt ved 99°C kunne vindes i et udbytte på ca. 61 vægtprocent ved at operere ved en temperatur på ca. 268°C og ved en volumen hastighed på 1.

#### Eksempel 2

Den katalytiske behandling blev gennemført ved som udgangsmateriale at anvende en polymer med et kogepunkt højere end 175°C, vundet ved polymerisation af (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)-olefiner fra vokskrakning og med en viskositet ved 99°C på 1160 cSt. Katalysatoren var den samme, som anvendtes i Eksempel 1, nemlig 200 cm<sup>3</sup> aktiveret aluminiumoxid indeholdende 99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tabletter ca. 3 mm).

Apparatet var det samme som i Eksempel 1.

Resultaterne fra de gennemførte forsøg er anført i tabel II.

TABEL II

## Olie med kogepunkt højere end 400 °C

Prøve	Volu- menhastighed v/v/time	Temperatur °C	Udbytte vægt %	cSt 99 °C	cSt 38 °C	Viskositetsindeks	Flydepunkt °C	Iodtal
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		

Af disse resultater fremgik, at ved som udgangsmateriale at anvende en polymer med en viskositet på 1160 cSt ved 99°C kunne der vindes smøreolier ved at operere ved en relativt lav temperatur.

Af resultaterne kunne udledes, at en olie med en viskositet på ca. 18 cSt ved 99°C kunne vindes i et udbytte på ca. 57 vægtprocent ved at arbejde med en volumen hastighed på 1 og ved en temperatur på ca. 270°C.

#### Eksempel 3

Den syntetiske olie med et kogepunkt højere end 400°C vundet ved prøven 2 i Eksempel 2 (se tabel II) blev hydrogenet for fuldstændigt at mætte de olefiniske dobbeltbindinger. Operationen blev gennemført i autoklav i nærværelse af en katalysator indeholdende 0,3% Pd på aluminiumoxid ved temperaturen 200°C og ved et hydrogentryk på 100 kg/cm<sup>2</sup> over en total tidsperiode på 5 timer.

Egenskaberne hos olien før og efter hydrogeneringen er anført i tabel III.

TABEL III

Egenskaber af olie fra prøve 2 i eksempel 2 før og efter hydrogenering

	Metode	Ikke-hydrogeneret olie	Hydrogeneret olie
Specifik vægtyfylde	ASTM D 1481	0,840	0,839
Kinematisk viskositet ved 99°C, cSt	ASTM D 445	18,2	19,2
Kinematisk viskositet ved 38°C, cSt	ASTM D 445	139	152
Viskositetsindeks	{ ASTM D 2270/A	131	130
	{ ASTM D 2270/B	156	154
Absolut viskositet ved -18°C, cP	ASTM D 2602	5700	5900
Flydepunkt, °C	ASTM D 97	-52	-50
Rambottom-carbonrest, vægt %	ASTM D 524	-	0,008
Flammepunkt, °C	ASTM D 92	-	245
Molekylvægt	osmom.	-	650
Iodtal, g/100 g	IP 84	40	2

Af disse resultater fremgår, at hydrogeneringen i det væsentlige ikke modificerede oliens egenskaber, der forblev udmærkede.

Af værdien for viskositeterne ved  $99^{\circ}\text{C}$  og ved  $-18^{\circ}\text{C}$ , såvel som af flydepunktet, kunne udledes, at olien fungerede godt både i varmen og i kulden.

Yderligere skal bemærkes den meget lave værdi for carbonresten og det høje flydepunkt.

Eksempel 4-5 angår stabilitetsprøver på den hydrogenerede olie.

#### Eksempel 4

Den hydrogenerede olie fra Eksempel 3 blev underkastet forskydningsstabilitetsprøven med Raytheon-lydosillator over et tidsrum på 15 minutter ved temperaturen  $38^{\circ}\text{C}$  (ASTM D 2603-70).

Resultaterne er anført i tabel IV.

TABEL IV

#### Hydrogeneret olie fra eksempel 3.

	<u>Før prøve</u>	<u>Efter prøve</u>
Kinematisk viskositet ved $99^{\circ}\text{C}$ , cSt	19,2	19,1
Kinematisk viskositet ved $38^{\circ}\text{C}$ , cSt	152	151

Af disse resultater fremgik, at den hydrogenerede olie, der var vundet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, var modstandsdygtig ved lyd-depolymerisationsprøven.

#### Eksempel 5

Den hydrogenerede olie fra Eksempel 3 blev underkastet den termiske stabilitetsprøve ved metoden ifølge the Federal Std. nr. 2508 "Thermal Stability of Lubricating and Hydraulic Fluids", der består i ved en temperatur på  $260^{\circ}\text{C}$  og i 24 timer at holde  $20\text{ cm}^3$  af den olie, der undersøges, i et glasrør, der er flamme-forseglet, idet olien forud er afgasset.

Resultaterne fra prøven er anført i tabel V.

TABEL V

#### Hydrogeneret olie fra eksempel 3.

	<u>Før prøve</u>	<u>Efter prøve</u>
Kinematisk viskositet ved $99^{\circ}\text{C}$ , cSt	19,2	19,1
Kinematisk viskositet ved $38^{\circ}\text{C}$ , cSt	152	149

Disse resultater bekræftede, at den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen vundne olie var termisk stabil.

#### P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af syntetisk smøreolie med et højt viskositetsindeks, meget lavt flydepunkt, lav viskositet ved  $-18^{\circ}\text{C}$ , høj termisk stabilitet, høj modstand mod depolymerisation, højt flammepunkt og meget lav carbonrest, k e n d e t e g n e t ved, at polymere med meget høj kinematisk viskositet og kogepunkt højere end  $175^{\circ}\text{C}$ , vundet ved polymerisation ved et manometertryk op til 1 kg/cm<sup>2</sup> og i en atmosfære af en indifferent luftart og/eller hydrogen af normale  $\alpha$ -olefiner med den almene formel  $\text{R-CH=CH}_2$ , hvor R er en alkylgruppe med fra 2 op til 16 carbonatomer, i nærværelse af katalysatoren  $\text{TiCl}_4$ /polyiminoalan, underkastes katalytisk krakning ved atmosfæretryk ved en temperatur inden for området fra 250 til  $300^{\circ}\text{C}$ , idet væskevolumenet pr. volumen katalysator pr. time er beliggende mellem 0,1 og 5, fortrinsvis mellem 0,5 og 2, hvorefter det vundne produkt destilleres i vakuum op til en toptemperatur, henregnet til atmosfæretryk, på  $400^{\circ}\text{C}$ , og at resten med kogepunkt højere end  $400^{\circ}\text{C}$  underkastes katalytisk hydrogenering.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af syntetisk smøreolie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som krakningskatalysator anvendes oxider eller sulfider af metallerne fra grupperne VI til VIII i det periodiske system afsat på en bærer, der er en svag Lewis-syre.

#### Fremdragne publikationer:

Tysk offentliggørelsesskrift nr. 2064206  
USA patent nr. 3113167.