

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 128115

Int. Cl. C 10 g 41/00 Kl. 23b-2/01
C 10 m 1/00 23c-1/01

Patentsøknad nr. 1837/70 Inngitt 14.5.1970

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 17.11.1970

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 1.10.1973

Prioritet begjært fra: 16.5.1969 Storbritannia,
nr. 25017/69

Shell Internationale Research Maatschappij N.V.,
Carel van Bylandtlaan 30, Haag, Nederland.

Oppfinner: Rudolf Jakob Maas, Badhuisweg 3,
Amsterdam, Nederland.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Smøreoljekomposisjon, og fremgangsmåte ved fremstilling av denne.

Den foreliggende oppfinnelse angår en smøreoljekomposisjon og en fremgangsmåte ved fremstilling av denne.

For å ha gode smørende egenskaper må en olje ha tilstrekkelig viskositet til å gi god smøreevne selv ved de høyeste praktiske brukstemperaturer for den apparatur (f.eks. en maskin) hvortil den benyttes. Ved lave temperaturer bör imidlertid ikke viskositeten öke til et nivå som har uheldig innflytelse ved start. Dette betyr at viskositet/temperatursammenheng en må tilfredsstille visse krav. Denne sammenheng uttrykkes vanligvis ved hjelp av viskositetsindeks. (Viskositetsangivelsen benyttet i foreliggende beskrivelse refererer til verdier som er bestemt ved hjelp av ASTM metode D 2270-64). Ennvidere må oljen fylle andre krav, dvs. den må motstå oxydasjon og ha rensende egenskaper m.m. Av denne grunn vil smøreoljer som benyttes i praksis i de fleste tilfeller bestå av smøreoljekomposisjon.

Betegnelsen smøreoljekomposisjoner som benyttet i denne beskrivelse og i de følgende krav, betegner komposisjoner som inneholder ved siden av en basissmøreolje en eller flere andre basissmøreoljer og/eller ett eller flere additiver. Additiver er forbindelser som tilsettes i små mengder til smøreoljene for å forbedre kvaliteten (generelt benyttes fra noen få ppm opptil 5 vekt%, men enkelte ganger benyttes opptil 15% eller mer av additiver).

I praksis fremstilles et stort antall smøreoljekomposisjoner, slik at et stort utvalg basissmøreoljer og additiver må være tilgjengelige.

Basissmøreoljer og smøreoljer kan klassifiseres på grunnlag av deres viskositetsindeks (VI). Inndelingen er følgende:

Olje med lav viskositetsindeks (LVI) med VI mindre enn 30, olje med midlere viskositetsindeks (MVI) med VI fra 30 til 90,

Olje med høy viskositetsindeks (HVI) med VI fra 90 til 120, og olje med meget høy viskositetsindeks (VHVI) med VI større enn 120.

Fremstillingen av HVI basissmøreoljer utføres normalt som beskrevet i det følgende. En råmineralolje som er et egnet råmateriale for fremstilling av smøreoljer, underkastes destillasjon ved atmosfæretrykk, hvorved man får en rekke destillasjonsfraksjoner og en restfraksjon (den såkalte "long residue" destillasjonsrest). Restfraksjonen underkastes deretter destillasjon ved redusert trykk for å skille den i fraksjoner, f.eks. i tre destillasjonsfraksjoner og en restfraksjon (den såkalte "short residue" destillasjonsrest).

Fraksjonene som oppnåes ved destillasjon under redusert trykk, underkastes normalt en rekke raffineringprosesser.

Disse raffineringprosesser omfatter fjerning av en del av aromatene og paraffinene (voksen) som oljen inneholder, og et avsluttende trinn som vanligvis omfatter en forbedring av farge, fargestabilitet og oxydasjonsstabilitet for basissmøreoljen. Når det gjelder restfraksjonen, er det også nødvendig med fjerning av asfaltinnholdet. Asfalt er uønsket i smøreoljer og den kan også innvirke ved senere raffineringprosesser. Prosessene for fjerning av asfalt, aromater og paraffiner betegnes i det følgende som henholdsvis asfaltfjerning, aromatekstraksjon og avvoksning.

Asfaltfjerning fra restfraksjonen utføres normalt for aromatekstraksjon og avvoksning. Prosessen utføres ved hjelp av propan som asfaltfjernende løsningsmiddel.

Aromatekstraksjon - som ofte utføres ved hjelp av furfural, svoveldioxyd eller fenol som ekstraksjonsmidler - bidrar til å øke viskositetsindeksen og å forbedre fargestabilitet og oxydasjonsstabilitet for fraksjonene.

Avvoksningen tjener til å senke flytepunktet for fraksjonene. Destillasjonsfraksjoner kan inneholde betydelige mengder voks. Denne voks skiller seg ut dersom oljen avkjøles under en viss temperatur. Ved videre avkjøling vil mer voks utskilles, og tilslutt vil blandingen av voks og olje vanskelig flyte under noen omstendigheter.

Den laveste temperatur hvor blandingen av voks og olje fremdeles flyter, når den blir undersøkt ved en standard laboratorietest, kaller man flytepunkt. For å unngå vanskeligheter under bruk av smøreolje, må flytepunktet være under den laveste temperatur hvor oljen skal benyttes. Avvoksning kan utføres ved hjelp av avkjøling i nærvær av et løsningsmiddel. Denne avvoksningsmetode er nedenfor betegnet solvent-avvoksning. Generelt foretaes avvoksning ved en temperatur som er ca. 10°C lavere enn det ønskede flytepunkt for den avvoksede olje. Avvoksning av en olje ved avkjøling i nærvær av et løsningsmiddel, må følgelig utføres ved ca. -20°C fordi ønskelige smøreoljer generelt har et flytepunkt under -10°C . Avvoksning kan også utføres ved hjelp av urea. Den sistnevnte avvoksningsmetode blir nedenfor betegnet som ureaavvoksning.

Eksempler på de ovenfor nevnte avsluttende behandlings-trinn er svovelsyrebehandling eller oleumbehandling, etterfulgt av behandling med et fast adsorpsjonsmiddel, f.eks. leire, eller behandling med bare et fast adsorpsjonsmiddel eller en katalytisk behandling med hydrogen - også kalt hydrofinishing.

Fremstillingen av LVI og MVI basissmøreoljer omfatter vanligvis bare en eller flere av raffineringssoperasjonene beskrevet ovenfor for fremstillingen av HVI-oler. F.eks. kan LVI-oler fremstilles ved å underkaste et naftenisk destillat bare en syre- og leire-behandling.

Avhengig av kokepunktområde og viskositet navngis basis-smøreoljene som følger: spindelolje (SO, lett maskinolje (LMO) og

128115

4

medium maskinolje (MMO). Restfraksjonen betegnes vanligvis bright stock (BS).

Det er mulig å fremstille basissmøreoljesammensetninger ved å blande individuelle basissmøreoljer.

Etter den ovenfor beskrevne trinnvise fremgangsmåte er det ikke mulig å fremstille VHVI-basissmøreoljer, fordi basissmøreoljer fremstilt etter denne metode har en VI som ikke er høyere enn 105 eller endog mindre.

Det vil være mulig å øke viskositetsindeksen for en olje fremstilt på denne måte ved innblanding av et VI-økende additiv. Slike additiver kan imidlertid gradvis nedbrytes mens oljen er i bruk. Dette kan etter relativt kort tid føre til en permanent nedgang i viskositetsindeksen. Ennvidere vil den nevnte nedbrytning resultere i en permanent nedgang i oljens viskositet. Denne nedgang i viskositet og viskositetsindeks forringer oljens smøreegenskaper.

En annen metode som tidligere er fremsatt for fremstilling av VHVI-basissmøreoljer, er en mild hydrogenering av et smøreoljeråmateriale. På denne måte er det generelt mulig å øke viskositetsindeksen. Denne metoden er imidlertid destruktiv, slik at en del av utgangsmaterialet overføres til lettere fraksjoner, som bensin, petroleum og gassoljefraksjoner. Det hydrogenerte materiale må derfor opparbeides ved hjelp av destillasjon for at man skal oppnå den ønskede VHVI-olje. Ennvidere, ved hårdere hydrogeneringsbetingelser vil stadig mer av de flyktige komponenter dannes, slik at den resulterende mengde VHVI-olje som koker i samme destillasjonsområde stadig blir mindre og mindre. Viskositeten for VHVI-basissmøreoljen minsker også betraktelig i sistnevnte tilfelle. En annen ulempe ved hydrogeneringen er at den må utføres ved meget høyt trykk (ca. 150 atmosfære) og ved høy temperatur.

Den foreliggende oppfinnelse angår en smøreoljekomposisjon som delvis består av en basissmøreolje og som ytterligere inneholder ett eller flere additiver og/eller en eller flere konvensjonelle smøreoljer eller basisoljer, og som er kjennetegnet ved at komposisjonen har en viskositetsindeks på minst 125 og inneholder en basissmøreolje med viskositetsindeks på minst 135 og som er oppnådd fra addukter mellom thiourea og et smøreoljeråstoff.

Den nye smøreoljekomposisjon fremstilles ved en fremgangsmåte som kjennetegnes av at en eller flere basissmøreoljer og/eller

ett eller flere additiver blandes med en basissmöreolje som fremstilles ved at et basisoljeråstoff behandles med thiourea, hvorved det dannes faste thioureaaddukter, hvorefter thioureaadduktene fraskilles fra ikke-adduktdannet olje, de fraskilte addukter spaltes til en hydrocarbonfase og thiourea, og den sistnevnte forbindelse fjernes.

Det vil være nødvendig med meget lite eller ingen viskositetsøkende additiver ved bruk av foreliggende basissmöreoljer. Derigjennom unngår man den ovenfor nevnte nedgang i viskositetsindeks og viskositet under bruk av oljer. En smöreoljekomposisjon ifølge den foreliggende oppfinnelse vil derfor fylle sin oppgave i en maskin mye lenger enn en olje som inneholder et VI-økende additiv.

Dette er spesielt ettertraktet for bruk i dieselmotorer når man tar i betraktning de relativt høye temperaturer smöreoljer utsettes for i slike. En av fordelene er videre at hydrocarbonfasen som dannes ved spalting av thioureaaddukter er funnet å tillate bedre tilsetningen av antioxydasjonsmidler enn basissmöreoljer dannet ved hjelp av hydrogenering.

Som kjent er dannelsen av faste thioureaaddukter basert på det forhold at visse organiske forbindelser kan danne clathrater med thioureamolekyler. Addukt-hydrocarbonene forblir uforandret og de gjenvinnes uforandret etter splitting av adduktene. Følgelig har den foreliggende fremgangsmåte den fordel fremfor hydrogenbehandling at den ikke er destruktiv. Det er derfor ikke nødvendig at hydrocarbonfasen som dannes ved adduktsplittingen underkastes destillasjon.

En annen fordel ved adduktdannelse sammenlignet med hydrogenbehandlingsmetoden, er at adduktene kan dannes ved relativt lave trykk, f.eks. atmosfæretrykk eller såvidt over dette, slik at det ikke er påkrevet å benytte apparatur for høye trykk og temperaturer.

Viskositetsindeksen for smöreoljekomposisjonene vil avhenge av VI til basissmöreoljene eller blandingene av basissmöreoljer og additiver. Den blandede olje vil normalt være en VHVI-olje, dersom den består fullstendig av en basissmöreolje eller oljer dannet ved en prosess omfattende spalting av thioureaaddukter. Den blandede olje er normalt en VHVI-olje eller en HVI-olje dersom den består delvis av en eller flere basissmöreoljer som ikke er dannet ved splitting av thioureaaddukter. VI i slike blandede oljer kan økes ved tilsats av viskositetsindeksøkende additiver. Hvis ønskes,

kan LVI-olje benyttes for blanding, og den blandede olje kan være en MVI eller en LVI-olje. Den delen av smøreoljekomposisjonen som ikke er dannet ved splitting av thioureaaddukter kan omfatte en hvilken som helst brukbar smøreolje eller basissmøreolje, f.eks.: en spindel-olje, en lett maskinolje, en medium maskinolje eller en "bright stock"-olje. De ferdigblandede oljer inneholder hensiktsmessig et eller flere additiver. Hvilket som helst additiv tilsatt smøreoljesammensetninger bestående av to eller flere smøreoljer kan tilsettes en eller flere av basissmøreoljene før disse er blandet, og/eller additivene kan tilsettes den resulterende blandede olje.

Smøreoljekomposisjonen bestående av spaltningsprodukter fra thioureaaddukter og et eller flere additiver er meget egnede.

Smøreoljekomposisjonen i henhold til den foreliggende oppfinnelse er spesielt egnet som "multigrade" smøreoljer, dvs. smøreoljer med bredt anvendelsesområde. Dette vil bli forklart i det følgende.

Smøreoljer for forbrenningsmotorer er klassifisert i henhold til et system innført av American Society of Automotive Engineers. I henhold til denne såkalte SAE klassifikasjon blir smøreoljer klassifisert i to grupper på basis av deres viskositeter ved henholdsvis -18°C og 99°C . Disse gruppene er vinterkvaliteter og normalkvaliteter. Hver av de to grupper er delt i en rekke klasser. Klassene for vinterkvaliteter blir betegnet ved bokstaven W skrevet med et tall foran, eksempelvis en olje av type 5W, 10W, eller 20W. Vinterkvalitetene har en spesifisert maksimum viskositet ved -18°C . Klassene for normalkvaliteter blir kjennetegnet bare ved et tall, eksempelvis har man en olje av type 20, 30, 40 eller 50. Normalkvalitetoljene må ha en viskositet ved 99°C innenfor et spesifisert område. Generelt vil oljer som etterkommer kravene til en vinterolje ikke følge viskositetsspesifikasjonene for en normalkvalitetsolje, og vice versa, oljer som oppfyller kravene til normalkvaliteter vil ikke tilfredsstille viskositetskravene til en vinterkvalitet. Smøreoljer som bare faller innenfor en SAE klasse, (dvs. enten følger kravene til en normalolje eller til en vinterolje) blir betegnet som enkeltkvalitets (singlegrade) smøreoljer. Eksempler på meget benyttede singlegrade smøreoljer er SAE-20 og SAE-30 oljer. På den annen side, smøreoljer som tilfredsstiller spesifikasjonene for både vinter-kvalitet og normalkvalitet betegnes flerkvalitets (multigrade) smøreoljer. Eksempler på multigrade smøreoljer er:

5W/20, 5W/30, 10W/30, 10W/40, 10W/50, 20W/40, 20W/50, 10W/20, 20W/30. For fremstilling av multigrade smøreoljer er basissmøreoljer av typen HVI og VHVI meget egnet. Hydrocarbonfasen som dannes ved spalting av de nevnte thioureaaddukter, er spesielt egnet som basissmøreolje fordi den vanligvis har en meget høy viskositetsindeks og tilstrekkelig høy viskositet. Herav kan den tilsvarende multigrade smøreolje oppnåes ved innblanding av andre egnede basissmøreoljer og/eller egnede additiver.

Eksempler på egnede additiver som kan foreligge i smøreoljesammensetninger i henhold til den foreliggende oppfinnelse er: flytepunktnedsettende midler, antioxydasjonsmidler, antikorrosjonsmidler, slitasjenedsettende (extended play E.P.)-additiver, dispergeringsmidler, tykningsmidler, antiskumningsmidler, bakteridrepende midler og klebrighetsmidler. Andre additiver kan også være tilstede, f.eks. viskositetsindeksøkende midler.

Additivene kan være monofunksjonelle, dvs. at de er istand til å frembringe en av de fordelaktige effekter, eller de kan være multifunksjonelle, dvs. at de er istand til å forbedre en smøreolje på flere områder samtidig.

Basissmøreoljer, dvs. hydrocarbonblandinger hvorfra smøreoljer kan fremstilles, har normalt et begynnende kokepunkt under atmosføretrykk på minst 300°C. Av den grunn er det å foretrekke å fremstille thioureaekstraktene som man ønsker å benytte som basissmøreoljer i henhold til oppfinnelsen, ved å behandle et basisoljeråstoff med et begynnende kokepunkt på minst 300°C ved atmosføretrykk på følgende måte: basisoljeråstoffet omsettes med thiourea og danner thioureaaddukter, deretter fraskilles de nevnte thioureaaddukter fra ikke-reagert olje, og ved spalting av de fraskilte addukter oppnås en hydrocarbonfase og thiourea, hvorfra den sistnevnte forbindelse fjernes. Mange forskjellige basisoljeråstoffer kan benyttes som utgangsmaterialer for fremstilling av spaltningsproduktene fra thioureaadduktene. Disse basisoljeråstoffer kan være såkalte smøreoljeråstoffer, dvs. de er egnet for fremstilling av basissmøreoljer etter konvensjonelle metoder, men basisoljeråstoffet kan også bestå av oljeråstoff som ikke er egnet som utgangsmateriale i konvensjonelle prosesser for fremstilling av basissmøreoljer. Den sistnevnte type oljeråstoff er spesielt attraktiv fra et økonomisk synspunkt.

128115

Egnet basisoljeråstoff for behandling med thiourea ved fremstilling av thioureaadduktenes splittingsprodukter, er de ovenfor nevnte destillasjonsfraksjoner og restfraksjon fremkommet ved destillasjon under redusert trykk. Disse fraksjoner kan underkastes thioureabehandling uten noen forbehandling. Fraksjonene kan imidlertid også underkastes forbehandling og de forbehandlede fraksjoner behandles deretter med thiourea. Etter f.eks. aromatisk ekstraksjon og/eller avvoksning av fraksjonene kan disse behandles med thiourea. Når man benytter den nevnte restfraksjon må asfaltinnholdet fjernes før thioureabehandlingen. En blanding av basisoljeråstoffer kan også behandles med thiourea.

Andre velegnede basisoljeråstoffer til behandling med thiourea i den hensikt å fremstille thioureaadduktenes spaltningsprodukter, er slike som er fremstilt ved en omdannelsesprosess, f.eks. en katalytisk kracking prosess. Blandingen av hydrocarboner som forlater reaktoren i en katalytisk krackingenhet, blir ved hjelp av destillasjon skilt i en rekke hydrocarbonfraksjoner. En av disse fraksjoner, betegnet "heavy cycle oil" og som har et begynnende kokepunkt ved atmosfæretrykk normalt over 300°C , er et meget velegnet basisoljeråstoff. På lignende måte kan et velegnet basisoljeråstoff fremstilles fra blandingen av hydrocarboner som forlater reaktoren i en hydrocrackingenhet. Hvis ønskelig kan også benyttes smøreoljefraksjoner fremstilt ved hjelp av **katalytisk hydrogenering**.

Et annet velegnet basisoljeråstoff for fremstilling av thioureaadduktenes spaltningsprodukter oppnås ved å foreta isomerisering av voks. Med isomerisering av voks menes her en behandling av voksen under betingelser hvor visse hydrocarboner overføres til isomere forbindelser som har en mer forgrenet struktur og med bare lite andre reaksjoner. Voksen kan opprinnelig stamme fra en avvoksningsprosess som beskrevet ovenfor. Isomeriseringsprosessen kan utføres katalytisk og følge en hvilken som helst brukbar fremgangsmåte.

Den ikke-adduktdannede voks kan resirkuleres til isomeriseringsprosessen.

Smøreoljefraksjoner fremstilt av skiferolje er også brukbare som basisoljeråstoff.

De faste thioureaaddukter kan dannes ved en hvilken som helst ønskelig fremgangsmåte. Basisoljestoffet med hvilket adduktene skal dannes, kan bringes i kontakt med thiourea enten i nærvær av

eller uten bruk av et løsningsmiddel for hydrocarboner. Bruk av et slikt løsningsmiddel er å foretrekke fordi behandling av basisoljeråstoffet oppløst i et løsningsmiddel gir en filtrerbar oppløsning av adduktene i løsningsmidlet, og dette er å foretrekke fremfor en fast masse vesentlig inneholdende addukter. Eksempler på egnede løsningsmidler er slike som inneholder ett eller flere n-hydrocarboner, slike som propan, pentan, hexan, heptan, octan, nonan, dekan, dodecan og spesielt butan, og dessuten aromater slike som benzen, toluen og xylen. Andre eksempler på egnede løsningsmidler er slike som inneholder ett eller flere halogenerte hydrocarboner, f.eks.: diklor-methan, kloroform, 1,2-diklorethan, n-betylklorid, triklorethan, carbontetraklorid, og dessuten klorfluor-substituerte hydrocarboner med et eller to carbonatomer pr. molekyl. Meget egnede løsningsmidler er slike som selv danner addukter med thiourea, fordi dette er funnet å ha en gunstig effekt på adduktdannelsen. Eksempler på slike løsningsmidler er cyclohexan, kloroform og carbontetraklorid. Blandinger av to eller flere løsningsmidler for olje kan også benyttes, f.eks. en blanding av heptan og toluen.

I den hensikt å behandle basisoljeråstoffet med thiourea, enten med eller uten et oljeløsningsmiddel, kan thiourea benyttes i fast tilstand eller oppløst i et løsningsmiddel. Adduktdannelsen skjer raskest når et løsningsmiddel for thiourea benyttes. Mettede løsninger av thiourea såvel som fortynnede løsninger av den kan benyttes. En mettet løsning kan benyttes når fast thiourea ikke er tilstede, men den kan også benyttes i nærvær av fast thiourea. Egnede løsningsmidler for thiourea er: vann, lavere enverdige alkoholer med ikke flere enn fem carbonatomer pr. molekyl, slike som methanol eller ethanol, og flerverdige alkoholer, slike som glycerol, og glycoler som ethylenglycol, propylenglycol, og butylenglycol. Thiourea løser seg spesielt lett i flytende ammoniakk og methylamin. Disse løsningsmidler har i tillegg den fordel at varmen som frigjøres under dannelsen av thioureaadduktene kan bortledes ved fordampning av flytende ammoniakk eller methylamin. Velegnede prosesser der væskeformig ammoniakk benyttes, utgjør innholdet i Britiske patentskrifter nr. 1.153.930, 1.154.760 og 1.158.110.

Til thiourea kan også blandede løsningsmidler benyttes, f.eks. en blanding inneholdende vann og en eller flere av de ovenfor nevnte alkoholer, eller vann og flytende ammoniakk, eller vann, en

alkohol og flytende ammoniakk.

I den hensikt å lette adskillelsen, er det foretrukket å benytte et løsningsmiddel for thiourea som danner en sekundær fase med væsken som thioureaadduktene skal gjenvinnes fra. Sistnevnte væske må være vesentlig ikke-blandbar med løsningsmidlet for thiourea. Thioureaaddukter dannes imidlertid raskt dersom basisoljeråstoffet løses i et løsningsmiddel som thiourea er litt løselig i, f.eks. slik at thiourea har en løselighet opptil 5 vekt% i dette. Eksempler på slike løsningsmidler er blandinger av aceton og diklormethan, og av toluen og aceton. På den annen side er slike løsningsmidler for thiourea hensiktsmessig, hvor basisoljeråstoffet er løselig til en viss grad, f.eks. opptil 5 vekt%, siden dette letter adduktdannelsen.

Thioureaadduktene, når de har dannet seg, kan være tilstede i oljefasen og/eller i en hvilken som helst thiourealøsning. De faste thioureaaddukter kan **kan fraskilles fra ikke-adduktdannet olje** på hensiktsmessig måte, f.eks. ved hjelp av dekantering, sedimentasjon, filtrering, sentrifugering eller ved hjelp av væskesykloner. Separasjon blir meget lettere dersom thioureaadduktene blir pelletisert i henhold til den prosess som er beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.024.475.

Etter fraskillelse må adduktene rengjøres ved vask med et relativt inert løsningsmiddel, som en normalparaffin, f.eks. pentan, hexan eller et aromatisk hydrocarbon som benzen eller toluen. Deretter spaltes adduktene. I litteraturen er beskrevet en rekke metoder for spalting av adduktene. F.eks. kan adduktene spaltes ved hjelp av et varmt løsningsmiddel for thiourea, f.eks. ammoniakk eller vann, hvorved det dannes en løsningsmiddel-fase inneholdende oppløst thiourea og en hydrocarbonfase.

Hydrocarbonfasen som dannes ved spalting av thiourea-adduktene kan ha et for høyt flytepunkt for anvendelse i smøreoljekomposisjoner i henhold til oppfinnelsen, spesielt når den er fremstilt fra et basisoljeråstoff som i seg selv ikke er avvokset. I et slikt tilfelle må slike hydrocarbonfaser avvokses. Avvoksningen kan utføres ved hjelp av en hvilken som helst egnet avvoksningsprosess, f.eks. ved hjelp av et løsningsmiddel eller ved hjelp av urea, eller ved hjelp av en kombinasjon av avvoksningsprosesser. På den annen side kan basisoljeråstoffet være solvent-avvokset eller ureaavvokset og det avvoksede basisoljeråstoff behandlet med thiourea, og i et slikt tilfelle er avvoksning av hydrocarbonfasen ikke nødvendig.

Det er imidlertid også mulig å avvokse basisoljeråstoffet såvel som hydrocarbonfasen man får ved splitting av thioureaadduktene. Begge avvoksningstrinn kan utføres ved hjelp av et løsningsmiddel. De kan også utføres ved hjelp av urea. Det er også mulig å gjennomføre hvilket som helst av de to avvoksningstrinn ved hjelp av et løsningsmiddel, og det annet trinn ved hjelp av urea.

Avvoksning kan også utføres i f.eks. to trinn. F.eks. olje som man ønsker å avvokse kan først delvis solvent-avvokses, og den delvis avvoksede olje kan så videre ureaavvokses. Alternativt kan den olje man ønsker å avvokse først delvis ureaavvokses, og den delvis avvoksede olje kan så videre solvent-avvokses.

Eksempler på egnede løsningsmidler for solvent-avvoksning er halogenerte hydrocarboner, f.eks. en blanding av diklormethan og 1,2-diklorethan, og ketoner, f.eks. metyilisobutylketon. Blandinger av ketoner og aromatiske hydrocarboner kan benyttes, f.eks.: en blanding av methylethylketon og toluen, eller en blanding av acetone og toluen. Et annet velegnet løsningsmiddel er propan.

Oljen som skal avvokses kan også avvokses selv om den foreligger i blanding med hvilken som helst annen olje som også må avvokses.

Ved ureaavvoksning såvel som i solvent avvoksning, kan benyttes et løsningsmiddel som er forskjellig fra eller identisk med det oljeløsningsmiddel som benyttes ved thioureabehandlingen. En fordel ved å benytte det samme løsningsmiddel er at oljeløsningen senere kan behandles direkte, uten på forhånd å fjerne løsningsmiddel. F.eks. kan en blanding av acetone og toluen benyttes som løsningsmiddel.

For det tilfellet at et basissmøreoljeråstoff er benyttet som utgangsmateriale ved behandlingen med thiourea, **kan ikke-addukt-dannet olje** som thioureaadduktene er adskilt fra, benyttes som råmateriale for fremstilling av smøreoljer, f.eks. oljer av typen LVI eller MVI.

Blandingen av de komponenter som inngår ved fremstilling av smøreoljekomposisjoner i henhold til foreliggende oppfinnelse kan utføres ved en hvilken som helst hensiktsmessig, kjent blandeteknikk. Dersom additiver skal innblandes, er det ofte hensiktsmessig å fremstille en konsentrert løsning av alt eller en del av additivet (eller additivene) i en basissmøreolje eller i et flyktig løsningsmiddel, og senere benytte løsningen til innblanding i basissmøreoljen som danner endel av smøreoljekomposisjonen ifølge oppfinnelsen. Dersom et

flyktig løsningsmiddel benyttes, kan dette fjernes f.eks. ved fordampning.

Oppfinnelsen vil bli videre illustrert ved hjelp av de etterfølgende eksempler.

Eksempel 1

Fra en destillasjonsrest oppnådd ved destillasjon ved atmosfæretrykk av en råolje av indonesisk type, ble ved hjelp av destillasjon under redusert trykk oppnådd en destillasjonsfraksjon som hadde kokepunktområde mellom 400°C og 480°C ved atmosfæretrykk. Denne destillasjonsfraksjonen ble avvokset ved hjelp av urea på følgende måte. Destillasjonsfraksjonen ble oppløst i 5 volumdeler diklormethan. Til den dannede løsning som hadde en temperatur på 30°C , ble tilsatt en mettet løsning av urea i vann som hadde en temperatur på 70°C . Den mettede urealøsning ble benyttet i en mengde av 2,0 volumdeler pr. volumdel destillasjonsfraksjon. Blandingen som ble oppnådd hadde en temperatur på 32°C . Varmen som utviklet seg under dannelsen av ureaadduktene ble ledet bort gjennom fordampning av diklormethan ved trykk lavere enn atmosfæretrykk. Etter omrøring i 30 minutter ble de dannede ureaaddukter fraseparert løsningen ved hjelp av filtrering. Deretter ble løsningen ved hjelp av destillasjon skilt i en diklormethan- og en ureaavvokset destillasjonsfraksjon. Viskositetsindeksen for den sistnevnte fraksjon var 87, og viskositeten ved 99°C var 6,8 cS (se tabell I).

Deretter ble en volumdel avvokset destillasjonsfraksjon oppløst i 2,3 volumdeler av et løsningsmiddel som besto av en volumdel diklormethan og en volumdel aceton. Løsningen som var dannet ble tilsatt 70 vekt% pulverisert thiourea, beregnet i forhold til mengde avvokset destillasjonsfraksjon, og omrørt i 24 timer ved 0°C . Deretter ble de faste thioureaaddukter som var dannet (sammen med eventuelt ureagerte faste thioureapartikler) frafiltrert og vasket ut med n-pentan. De vaskede addukter ble spaltet ved kontakt med varmt vann som hadde en temperatur på 80°C . Den vandige thiourea-løsning ble fjernet, og en hydrocarbonfraksjon som hadde en viskositetsindeks på 149 ble oppnådd. Viskositeten ved 99°C for denne fraksjon var 4,8 cS og utbyttet var 17,3 vekt%, beregnet i forhold til ureaavvokset vakuumdestillatfraksjon. Hydrocarbonfraksjonen hadde et flytepunkt på $+17^{\circ}\text{C}$. (Se tabell I under VHVI-olje). Den nevnte hydrocarbonfraksjon (VHVI-olje) ble avvokset ved å oppløse den ved 50°C under omrøring i en blanding av like volumdeler methylethylketon

og toluen, hvortil tre volumdelar av denne blanding ble benyttet pr. volumdel fraksjon. Videre ble løsningen avkjølt under omrøring til temperatur -30°C , og voksen som utskilte seg ble fjernet fra oljen ved hjelp av filtrering. Voksen ble vasket med den nevnte løsningsmiddelblanding og vaskeløsningen ble tilsatt filtratet. Deretter ble løsningsmiddel fjernet fra filtratet ved hjelp av destillasjon. Den avvoksede olje hadde en viskositetsindeks på 136 og et flytepunkt på -16°C . Dens viskositet ved 99°C var 4,8 cS og den ble oppnådd i et utbytte av 12,5 vekt%, beregnet på basis av urea-avvokset vakuumdestillatfraksjon. De nevnte data er også gitt i tabell I under solventavvokset VHVI-olje.

Til den avvoksede olje ble tilsatt 0,5 vekt% 4,4'-methylen-bis-2,6-di-t-butylfenol (antioxydasjonsmiddel). Dette antioxydasjonsmiddel løste seg fullstendig i oljen.

Eksempel II

Forsøket beskrevet i Eksempel I ble gjentatt, med den forskjell at destillasjonsfraksjonen dannet ved destillasjon under redusert trykk i dette tilfellet bestod av en destillasjonsfraksjon oppnådd fra en råolje av iraksk type, og at denne fraksjonen ble ekstrahert i furfural for ureaavoksning. Koepunktområdet for fraksjonen var 430 til 480°C ved atmosfæretrykk. Furfuralekstraksjonen ble utført som følger. En volumdel av en midlere destillasjonsfraksjon ble blandet med 2,8 volumdelar furfural ved 80°C . Deretter lot man blandingen skille seg i to faser, dvs. en furfuralinneholdende fase og en fase inneholdende lett maskinolje. Den lette maskinolje ble behandlet med thiourea. Resultatene er gitt i tabell I, og viser at viskositetsindeksene for VHVI-olje og solventavvokset VHVI-olje var henholdsvis 152 og 150.

Til den avvoksede olje ble tilsatt 1 vekt% basisk kalsium ($\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$)-alkylsalicylat med en basitet på 200% (et anti-oxydasjonsmiddel og dispergeringsmiddel). Dersom det basiske salt inneholder M ekvivalenter av metall, og E ekvivalenter av organisk syre pr. 100 g basisk salt, er basiteten gitt ved

$(\frac{M}{E} - 1) \times 100\%$. Dette additiv løste seg fullstendig i oljen.

EKSEMPEL III

Forsöket beskrevet i Eksempel I ble gjentatt, med den forskjell at destillasjonsfraksjonen i dette tilfellet bestod av en destillasjonsfraksjon utvunnet fra en råolje fra Irak. Kokepunktområdet for fraksjonen var 480 - 520°C ved atmosfæretrykk. Resultatene, som er presentert i tabell I, viser at viskositetsindeksene for VHVI-oljen og solventavvokset VHVI-olje var henholdsvis 145 og 143. I henhold til SAE spesifikasjonen må viskositetene ved -18°C og 99°C for en 10W/20 flerkvalitetsolje tilfredsstillende følgende krav: $12 \text{ poise} < (v)_{-18^\circ\text{C}} \leq 24 \text{ poise}$ (bestemt i henhold til ASTM metode D 2602) og $(v_k)_{99^\circ\text{C}} < 9,6 \text{ cS}$ (se 1968 SAE Handbook, side 324, Crancase Oil Viscosity Classification - SAE J 300 a). Den avvoksede VHVI-olje kan klassifiseres som en 10W/20 olje, da viskositetene for oljen ved henholdsvis -18°C og 99°C var 15 poise og 7,9 cS.

Til den avvoksede olje ble tilsatt 0,5 vekt% 4,4'-methylenbis-2,6-di-t-butylfenol. Dette antioxydasjonsmiddel løste seg fullstendig i oljen.

EKSEMPEL IV

Forsöket beskrevet i Eksempel I ble gjentatt, med den forskjell at destillasjonsfraksjonen i dette tilfellet bestod av en destillasjonsfraksjon utvunnet fra en råolje av arabisk type, og at destillasjonsfraksjonen ble ekstrahert i furfural, som beskrevet i Eksempel II, for ureaavvoksning. Kokepunktområdet for destillasjonsfraksjonen var 430 - 480°C ved atmosfæretrykk. Resultatene som er presentert i tabell I, viser at viskositetsindeksen for VHVI-oljen og den solventavvoksede VHVI-olje var henholdsvis 143 og 135.

Til den avvoksede olje ble tilsatt 1 vekt% av det samme basiske kalsiumalkylsalicylat som ble benyttet i Eksempel II. Dette additiv løste seg fullstendig i oljen.

EKSEMPEL V

Forsöket beskrevet i Eksempel IV ble gjentatt med den forskjell at i dette tilfellet ble benyttet en destillasjonsfraksjon som hadde et kokepunktområde mellom 480 og 520°C ved atmosfæretrykk. Resultatene er gjengitt i tabell I.

Til den avvoksede olje ble tilsatt 1 vekt% av det samme basiske kalsiumalkylsalicylat som ble benyttet i Eksempel II. Dette

additiv løste seg fullstendig i oljen.

EKSEMPEL VI

Forsøket beskrevet i Eksempel IV ble gjentatt med den forskjell at destillasjonsfraksjonen i dette tilfellet var utvunnet fra en råolje av nordafrikansk type, og at den furfuralekstraherte fraksjon ikke var avvokset ved hjelp av urea, men var solventavvokset på samme måte som beskrevet i Eksempel I. Resultatene er presentert i tabell I.

Til den solventavvoksede olje ble tilsatt 0,5 vekt% 4,4'-methylen-bis-2,6-di-t-butylfenol. Dette antioxydasjonsmiddel løste seg fullstendig i oljen.

EKSEMPEL VII

Av den solventavvoksede VHVI-olje fremstilt som beskrevet i Eksempel I, ble fremstilt to blandinger med "bright stock"-fraksjon utvunnet fra en råolje av nordafrikansk type. En av blandingen (blanding nr. 1) bestod av råstoffene i vektforholdet 1:1, den annen blanding (blanding nr. 2) bestod av råstoffene blandet i vektforholdet 1,5:1. "Bright stock"-oljen var en restfraksjon som var underkastet henholdsvis asfaltfjerning, ekstraksjon i furfural og og solventavvoksing, og hadde en viskositetsindeks på 97. I henhold til SAE spesifikasjonen må viskositetene ved -18°C og 99°C for en multigrade olje av klasse 20W/30 oppfylle følgende krav:

$$24 \text{ poise } \leq (\nu)_{-18^{\circ}\text{C}} \leq 96 \text{ poise og } 9,6 \text{ cS } \leq (\nu_k)_{99^{\circ}\text{C}} \leq 12,9 \text{ cS.}$$

Begge oljeblandinger tilfredsstilte spesifikasjonskravene for en 20W/30 olje, se tabell II.

128115

16

TABELL I

Eksempel nr.	I	II	III	IV	V	VI
	Ureaavokset destilla- sjonsfrak- sjon utvunn- et av indo- nesisk olje (kokepunkt- område 400- 480°C)	Ditto, ut- vunnet av Irak-olje (koke- punktom- råde 430- 480°C) ekstra- hert i furfural	Ditto, ut- vunnet av Irak- olje (koke- punkt- område 480- 520°C)	Ditto, ut- vunnet av arab- isk olje (koke- punktom- råde 430- 480°C) ekstra- hert i furfural	Ditto, ut- vunnet av arab- isk olje (koke- punktom- råde 480- 520°C) ekstra- hert i furfural	Solvent- avokset destilla- sjonsfrak- sjon ut- vunnet av nordafri- kansk olje (kokepunkt- område 430-480°C) ekstra- hert i furfural
viskositet ved 99°C, cS visko- sitetsin- deks ASTM D-2270/64	6,8 87	7,9 88	16,9 51			7,8 94
VHVI olje utbytte av VHVI olje, vekt% ber. på grunnl. av avokset vakuumdes- tillat	17,3	-	7,8	12,4	10,9	10,6
Klarpunkt, °C	+19	+8	-	+11	+21	+10
Flytepunkt, °C	+17	+8	-	+11	+20	-7
viskositet ved 99°C, cS	4,8	5,2	7,5	5,4	7,9	5,4
Viskositets- indeks, ASTM D-2270/64	149	152	145	143	144	155
Solvent av- okset VHVI olje utbytte av avokset VHVI olje vekt% på basis av av- okset vakuum- destillat	12,5	6,4	-	10,6	8,5	6,7
Klarpunkt, °C	-3	-7	-17	-20	-18	-12
Flytepunkt, °C	-16	-13	-19	-19	-16	-28
viskositet ved 99°C, cS	4,8	5,3	7,9	5,6	8,0	5,6
viskositets- indeks, ASTM D-2270/64	136	150	143	135	138	139

TABELL II

	solvent- avvokset VHVI olje	"bright stock"- basisolje	smøreolje- type 1	smøreolje- type 2
viskositetsindeks	150	97	126	133
viskositet ved 99°C, cS	5,3	37,6	12,2	10,1
viskositet ved -18°C, poise (ASTM D-2602)	-	-	56	29

EKSEMPEL VIII

Forsøket beskrevet i Eksempel III ble gjentatt, med den forskjell at i dette tilfellet ble thioureaadduktene dannet ved 25°C og VHVI-oljen ble ikke avvokset. Tabell III viser at viskositetsindeksen for VHVI-oljen er høyere når thioureaadduktene fremstilles ved 25°C og at utbyttet av oljen er lavere.

TABELL III

	VHVI olje når thioureaaddukter ble fremstilt ved:	
	0°C	25°C
Viskositetsindeks	145	152
Utbytte av VHVI-olje, vekt% på basis av urea- avvokset destillat	7,8	4,2

EKSEMPEL IX

Fra en restfraksjon oppnådd ved destillasjon under atmosfæretrykk av en råolje som stammet fra Irak, ble ved hjelp av destillasjon under redusert trykk utskilt en destillasjonsfraksjon som hadde et kokepunktområde mellom 375 og 430°C (spindelolje). Viskositeten for denne destillasjonsfraksjon ved 99°C var 3,7 cS. Denne fraksjon ble behandlet med thiourea og de dannede addukter ble splittet som beskrevet i Eksempel I. Hydrocarbonblandingen man oppnådde ble solventavvokset som beskrevet i Eksempel I. Den resulterende

olje, oppnådd i et utbytte på 11,8 vekt% beregnet på benyttet mengde spindelolje, hadde en viskositetsindeks på 136, en viskositet ved 99°C på 3,2 cS og hadde et flytepunkt på -16°C.

Til den avvoksede olje ble tilsatt 0,75 vekt% 4,4'-methylen-bis-2,6-di-t-butylfenol. Dette antioxydasjonsmiddel løste seg fullstendig i oljen.

EKSEMPEL X

Et "bright stock"-oljeråstoff som ble oppnådd ved asfalt-fjerning, ekstraksjon i furfural og solventavvoksning av en vakuumdestillasjonsrest fra en jordolje som stammet fra Irak, hadde en viskositetsindeks på 96 og en viskositet ved 99°C på 32,49 cS. "Bright stock"-oljen ble behandlet med thiourea, og adduktene som dannet seg ble splittet som beskrevet i Eksempel I. Den resulterende olje (6,0 vekt% utbytte beregnet på basis av "bright stock"-råstoff) hadde en viskositetsindeks på 144 og en viskositet ved 99°C på 13,56 cS.

I denne basissmøreolje ble løst 0,75 vekt% 4,4'-methylen-bis-2,6-di-t-butylfenol. Dette resulterte i en smøreolje med samme viskositet og viskositetsindeks som basissmøreoljen.

EKSEMPEL XI

En "heavy cycle"-olje, som ble oppnådd som destillasjonsfraksjon med et begynnede kokepunkt over 300°C ved atmosfæretrykk, oppnådd fra hydrocarboner som forlot en reaktor for katalytisk cracking, ble behandlet med thiourea, og adduktene ble spaltet som beskrevet i Eksempel I. De oppnådde hydrocarboner ble filtrert gjennom en silicagelkolonne, og skilt i en fraksjon hovedsakelig bestående av aromatiske forbindelser, og en fraksjon overveiende bestående av mettede forbindelser. Til den sistnevnte fraksjon ble tilsatt 0,5 vekt% 4,4'-methylen-bis-2,6-di-t-butylfenol, og den oppnådde smøreolje hadden en viskositet ved 99°C på 2,74 cS og viskositetsindeksen var 137.

EKSEMPEL XII

Et "bright stock"-oljeråstoff som stammet fra en råolje av iraksk type ble hydrocracket, og fra de oppnådde produkter ble fremstilt en spindelolje, en lett maskinolje, en medium maskinolje og en olje hvor man hadde fjernet asfaltinnholdet. De nevnte fire oljetyper ble behandlet med thiourea, og adduktene ble spaltet som beskrevet

i Eksempel I. Tabell IV viser viskositetsegenskapene for spindeloljen, den lette maskinoljen, den medium maskinolje og oljen uten asfaltinnholdet. Smøreoljer ble fremstilt fra spaltingsproduktene av thioureaadduktene for disse oljene ved at man løste 0,5 vekt% av antioxydasjonsmidlet 4,4'-methylen-bis-2,6-t-butylfenol i disse. Som det vil fremgå kan smøreoljekomposisjoner med meget høye viskositetindekser fremstilles på denne måten.

TABELL IV

	viskositet ved 99°C	VI	Spaltingsprodukter for thiourea- addukter som inneholdt 0,5 vekt% 4,4'-methylen-bis-2,6-di-t- butylfenol		
			utbytte vekt%	viskositet ved 99°C	VI Anmerkninger
Spindelolje	3,49	105	18,8	3,29	140
lett maskinolje	5,21	119	18,8	4,72	151
medium maskinolje	8,76	120	20,9	7,48	152 avvokset
asfaltfjernet olje	17,25	115,5	9,5	9,30	166

EKSEMPEL XIII

Motstandsevnen mot oxydasjon for to smøreoljekomposisjoner i henhold til oppfinnelsen ble bestemt ved hjelp av en fremgangsmåte beskrevet i Britisk patentsøknad nr. 24.521/69 (Shaken Circulatory Oxidation Test, SCOT). Denne testen ble utført ved 180°C uten katalysator.

Basissmøreoljer ble fremstilt av en medium maskinolje og en lett maskinolje utvunnet av råolje av iraksk type, ved behandling med thiourea og spalting av adduktene som beskrevet i Eksempel I, etterfulgt av solventavvoksning av hydrocarbonblandingen som man oppnådde. Til de fremstilte smøreoljer ble tilsatt henholdsvis: 1 vekt% basisk kalsium (C₁₄ - C₁₈) alkylsalicylat, som beskrevet i Eksempel II (additiv A), eller 0,5 vekt% 4,4'-methylen-bis-2,6-di-t-butylfenol (additiv B).

Tabell V viser resultatene. For sammenligningens skyld er forsøksresultatene for følgende oljetyper tatt med: en avvokset hydrogenbehandlet lett maskinolje oppnådd fra den samme råolje av iraksk type, og en VHVI-olje fremstilt ved hydrocracking av et

"bright stock" voksholdig raffinert fra den samme råolje, etterfulgt av avvoksning.

TABELL V

	VI	addi- tiv	SCOT		addi- tiv	SCOT	
			Ml O ₂ ab- sorbert av 10 g olje	tid (min.)		Ml O ₂ ab- sorbert av 10 g olje	tid (min.)
Hydrogenbehandlet							
lett maskinolje	108	A	50	201	B	50	198
VHVI olje	144	A	50	402	B	50	255
Oljer oppnådd ved thioureabehandling av:							
medium maskinolje	144	A	8	450	B	39	450
lett maskinolje	146	A	18	420	B	47	420

Det fremgår fra tabell V at oljer i henhold til den foreliggende oppfinnelse i alle tilfeller er mere motstandsdyktige mot oxydasjon enn den hydrogenbehandlede lette maskinolje og VHVI-olje, når man i hvert tilfelle sammenligner de oljer med hverandre som inneholder det samme additiv.

P a t e n t k r a v .

1. Smøreoljekomposisjon som delvis består av en basissmøreolje og som ytterligere inneholder ett eller flere additiver og/eller en eller flere konvensjonelle smøreoljer eller basisoljer, k a r a k t e r i s e r t v e d at komposisjonen har en viskositetsindeks på minst 125 og inneholder en basissmøreolje med viskositetsindeks på minst 135 og som er oppnådd fra addukter mellom thiourea og et smøreoljeråstoff.

2. Fremgangsmåte ved fremstilling av smøreoljekomposisjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at en eller flere basissmøreoljer og/eller ett eller flere additiver blandes med en basissmøreolje som fremstilles ved at et basisoljeråstoff behandles med thiourea, hvorved det dannes faste thioureaaddukter, hvorefter thioureaadduktene fraskilles fra ikke-adduktdannet olje, de fraskilte addukter spaltes til en hydrocarbonfase og thiourea, og den sistnevnte forbindelse fjernes.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 118618 (23b-2/01)
U.S. patent nr. 3078222 (208-33)