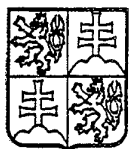


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

277 629

ČESKÁ
A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ
ÚŘAD PRO
VYNÁLEZY

- (21) Číslo přihlášky: **2248-90**
(22) Přihlášeno: 07. 05. 90
(40) Zveřejněno: 12. 11. 91
(47) Uděleno: 31. 12. 92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17. 03. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:
C 10 M 107/42
// **C 08 F 10/14**

- (73) Majitel patentu:
MOBIL OIL CORPORATION, Fairfax,
Virginia, US;
- (72) Původce vynálezu:
Jackson Andrew, Alta Vista Drive, New
Jersey, US;
Sheng Chu Alice, Spotswood, New Jersey,
US;
May-Som Wu Margaret, Belle Mead, New
Jersey, US;
Pelrine Bruce Patrick, Trenton, New Jersey,
US;

- (54) Název vynálezu:
Způsob výroby uhlovodíkového prostředku

- (57) Anotace:
Uhlovodíkový prostředek se připraví tak, že C₆ až C₂₀ alfa - olefiny se uvádějí za oligomeračních podmínek do kontaktu s katalyzátorem, který na porézním nosiči obsahuje kov skupiny VIB v redukovaném valenčním stavu, přičemž tento katalyzátor byl spracován oxidací při teplotě 200 až 900 °C za přítomnosti oxidačního plynu a pak redukčním činidlem na nižší valenční stav. Oligomerační reakce se provede při teplotě - 20 až 90 °C.

CS 277 629 B6

Předložený vynález se týká způsobu výroby nových oligomerních uhlovodíkových přípravků, které vykazují výhodné vlastnosti při použití ve formě aditiv pro zlepšení viskozitního indexu maziv. Tento vynález se také týká nových oligomerů alfa-olefinů a mazivových směsí z nich vyráběných s běžnými poly-alfa-olefiny nebo mazivy na bázi minerálních olejů, vykazujících překvapující stupeň smykové stability a vysoké viskozitní index /VI/.

Syntetické poly-alfa-olefiny /PAO/ byly shledány jako široce vyhovující a obchodně úspěšné v oblasti maziv pro jejich výhodnost při použití v oboru maziv na bázi minerálních olejů. V oblasti zlepšování vlastností maziv vyvíjel průmyslový výzkum úsilí ve vývoji syntetických maziv, který vedl ke kapalinám PAO, vykazujícím výhodné viskozity v širokém rozsahu teplot, tj. zlepšený viskozitní index /VI/, přičemž také vykazují mazivost, teplotní stabilitu, stabilitu vůči oxidaci a bod tuhnutí stejné nebo lepší než minerální oleje. Tyto relativně nová syntetická maziva mají nižší mechanické tření, zvýšenou mechanickou účinnost v rámci úplného rozsahu mechanického zatížení a mají tím širší rozmezí podmínek použití než minerální oleje. Tyto PAO se připravují polymerací 1-alkenů obvykle za použití Lewisových kyselin nebo Zieglerových katalyzátorů. Jejich příprava a vlastnosti jsou popsány J. Brennanem v Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980, 19, str. 2-6. Zlepšení vlastností maziv pomocí PAO jsou také popsána v US patentech autora J. A. Brennana 3382291, 3742082 a 3769363.

Podle běžné praxe v oboru maziv, byly PAO míchány s různými aditivy jako jsou funkční chemikálie, oligomery a vyšší polymery a další syntetické a minerální oleje na bázi maziv s cílem udělení nebo zlepšení mazacích vlastností nezbytných pro aplikace jako jsou maziva pro motory, hydraulické kapaliny, převodová maziva atd. Směsi a jejich přídatné komponenty jsou popsány v práci Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, třetí vydání, sv. 14, strany 477-526. Zvláštním cílem při tvorbě směsí je zvýšení viskozitního indexu /VI/ přidávkou látky, která VI zlepšuje, která obvykle patří mezi vysokomolekulární organické látky. Tato aditiva se běžně vyrábějí na bázi polyisobutylenů, polymethakrylátů a polyalkylstyrenů v rozmezí molekulárních hmotností od 45 000 do 1 700 000. Při účinném zlepšení indexu viskozity, se však tyto látky projevily jako nedostatečné v tom, že jejich vysokomolekulární charakter zlepšující index viskozity se přenáší rovněž na směs a chování smykové stability při použití těchto látek. Tento nedostatek podstatně redukuje rozsah vhodných aplikací pro mnoho látek zlepšujících VI. Častěji používané látky zlepšující VI jsou vysokomolekulární akrylové látky. Jejich vhodnost je však omezována cenou, jelikož se jedná o relativně drahé polymerní substance, které mohou tvořit významnou část konečné mazivové směsi. Z tohoto důvodu odborníci v oboru maziv pokračují ve výzkumu aditiv s cílem výroby lepších mazivových směsí s vysokým viskozitním indexem. Nicméně jsou preferovány ty látky zlepšující VI a mazivové směsi obsahující VI, které jsou méně náchylné k degradaci viskozity smykovými silami při skutečných aplikacích. Preferované kapaliny jsou ty, které vykazují newtonské chování za podmínek vysokých teplot a vysokých smykových rychlostí, tj. viskozity jsou nezávislé na rychlosti smyku. Podle rozsahů, které budou mít tyto kapaliny v oblasti stabilní viskozity za podmínek smykového stresu při vysokých teplotách, budou mít významnou vý-

hodu nad běžnými mazivy na bázi minerálních olejů nebo mazivy na bázi syntetických uhlovodíkových /PAO/ maziv. Tato výhoda může být snadno demonstrována při aplikacích jako u vnitřních spalovacích motorů, kde použití maziva odolného smyku za vysokých teplot a z toho vyplývající vysoké smykové podmínky budou mít za následek menší opotřebitelnost motoru a jeho delší životnost. Tyto kapaliny musí také uchovávat nebo zlepšovat další důležité vlastnosti uspokojivých obchodních maziv jako je termická stabilita a stabilita vůči oxidaci.

V současné době nové mazivové přípravky /označované zde jako HVI-PAO a zpracované HVI-PAO/, obsahující alfa-olefiny a způsoby jejich přípravy za použití redukováného chromu na oxidu křemičitém jako nosiči jako katalyzátoru jsou uvedeny v US patentech 4827064 a 4827073. Postup zahrnuje kontakt suroviny C_6-C_{20} 1-alkenů s katalyzátorem na bázi oxidu chromového v redukovaném stavu na nosiči z porézního oxidu křemičitého v zoně oligomerace za vzniku vysoce viskozního kapalného uhlovodíkového maziva s vysokým VI s poměrem rozvětvení menším než 0,19 a bodem tuhnutí nižším než $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tento postup se odlišuje při srovnání se známými oligomeračními postupy přípravy poly-alfa-olefinů za použití Lewisových kyselin jako katalyzátorů tím, že dochází k malé izomeraci olefinické vazby. Jejich skutečně unikátní struktura poskytuje příležitost pro přípravu kvalitních mazivových směsí.

U nových přípravků bylo nalezeno, že jsou zvláště vhodné jako činidla zlepšující viskozitní index maziv. Tyto přípravky obsahují rozvětvené uhlovodíky $C_{30}-C_{10000}$, které mají poměr rozvětvení menší než 0,19 a viskozitu při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mezi $725\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ až $15\text{ }000\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Mezi nové přípravky patří produkty oligomerace suroviny na bázi C_6-C_{20} alfa-olefinů, nebo jejich směsí za podmínek oligomerace při teplotě mezi $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$ při kontaktu s kovovým katalyzátorem skupiny VIB v redukovaném stavu na porézním nosiči. Tyto přípravky mají viskozitu při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mezi $725\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ až $15\text{ }000\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Příprava katalyzátoru zahrnuje oxidační zpracování při teplotě $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ v přítomnosti oxidačního plynu a pak zpracování s redukující látkou při teplotě a po dobu, které jsou dostatečné k redukcí katalyzátoru na nižší valenční stav.

Při použití výše uvedených přípravků ve směsi s mazivy bylo zjištěno, že takto připravené mazivové směsi vykazují zvýšené indexy viskozity. S překvapením bylo zjištěno, že tyto směsi mají také zvýšenou stabilitu ke smykovému napětí při vysokých teplotách u všech směsí vyznačujících se tím, že jsou označovány jako Newtonské kapaliny.

Mazivové směsi podle předloženého vynálezu zahrnují předcházející nové přípravky a kapalná maziva ze skupiny, zahrnující minerální oleje, polyolefiny a hydrogenované polyolefiny, polyethery, vinylové polymery, polyfluorované uhlovodíky, polychlorofluorované uhlovodíky, polyestery, polykarbonáty, polyuretany, polyacetyly, polyamidy, polythioly, jejich kopolymery, terpolymery a jejich směsi.

Směsi podle vynálezu mohou také obsahovat další aditiva nebo aditivní složky jako jsou antioxidanta, dispergující látky, aditiva pro extrémní tlaky, modifikátory tření, inhibitory koroze, protipěnové látky, inhibitory oxidace, látky ovlivňující bod tuhnutí a další látky zlepšující VI.

V dalším popise, pokud není uvedeno jinak, jsou všechny odkazy na vlastnosti oligomerů nebo maziv podle vynálezu, vztahující se na hydrogenované olefiny a maziva prováděny v souladu se zavedenou praxí dobře známou odborníkům.

Předložený vynález se tedy týká způsobu výroby uhlovodíkového prostředku, který zahrnuje uvedení do kontaktu C_6-C_{20} alfa-olefinů, nebo jejich směsí, za oligomeračních podmínek, s katalyzátorem, který na porézním nosiči obsahuje kov skupiny VIB v redukovaném valenčním stavu, přičemž tento katalyzátor byl zpracován oxidací při teplotě 200 až 900 °C za přítomnosti oxidačního plynu a pak redukčním činidlem při teplotě a po dobu dostatečnou k redukci katalyzátoru na nižší valenční stav, takže se projeví zřetelná změna barvy a oddělení získaného prostředku, který se vyznačuje tím, že se oligomerační reakce provede při teplotě mezi -20 a 90 °C.

Tyto nové oligomery podle vynálezu jakož i polyalfa-olefiny /HVI-PAO/ s vysokým indexem viskozity uváděné výše, jsou jedinečné svojí strukturou ve srovnání s běžnými polyalfaolefiny /PAO/ z 1-decenu a liší se od HVI-PAO oligomerů v citovaném odkazu především v tom, že jsou více viskozní. Byl nalezen postup přípravy vysoceviskozních oligomerů z alfa-olefinů C_6-C_{20} se strukturou HVI-PAO. Polymerace s novým katalyzátorem na bázi redukovaného chromu popsaná dále vede k oligomerům v podstatě prostým izomerizací na dvojné vazbě. Konvenční PAO promotované BF_3 nebo $AlCl_3$, tvoří karboniový iont, který promotuje izomeraci na olefinické vazbě a tvorbu násobných izomerů. Látka HVI-PAO vyrobená podle předloženého vynálezu a podle citovaného vynálezu mají strukturu s poměrem $CH_3/CH_2 < 0,19$ ve srovnání s poměrem $> 0,19$ pro PAO.

Bylo zjištěno, že zde popsáný postup podle vynálezu k výrobě nových vysokomolekulárních nebo vysoceviskozních HVI-PAO oligomerů může být řízen za výtěžku oligomerů o průměrné molekulární hmotnosti mezi 15 000 až 200 000 a číselnou průměrnou molekulární hmotností mezi 5000 až 50 000. Vztaženo na počet uhlíků jsou molekulární hmotnosti v rozmezí od C_{30} do C_{10000} , s výhodným rozmezím od C_{30} do C_{5000} . Distribuce molekulárních hmotností, definovaná jako poměr průměrné molekulární hmotnosti k číselné průměrné molekulární hmotnosti je v rozmezí od 1,00 do 5, s výhodou 1,01 až 4.

Olefiny vhodné jako výchozí surovina pro použití podle tohoto vynálezu zahrnují alfa-olefiny nebo 1-alkeny, obsahující 6 až 20 atomů uhlíku jako jsou 1-hexen, 1-okten, 1-decen, 1-dodecen a 1-tetradecen a rozvětvené isomery jako je 4-methyl-1-penten. Vhodné pro použití jsou také suroviny i odpady z rafinerií obsahující olefiny. Nicméně jsou pro použití podle vynálezu výhodné

alfa-olefiny jako například 1-hepten až 1-hexadecen a ještě výhodněji 1-okten až 1-tetradecen nebo směsi takových olefinů.

Oligomery alfa-olefinů podle vynálezu mají nízký poměr rozvětvení, menší než 0,19 a výhodné mazací vlastnosti ve srovnání s oligomery alfa-olefinů s vysokým poměrem rozvětvení, vyráběnými známými způsoby.

Tato nová třída oligomerů alfa-olefinů se připravuje oligomeračními reakcemi, při kterých hlavní část dvojných vazeb alfa-olefinů se neizomeruje. Tyto reakce zahrnují oligomerace alfa-olefinů za pomoci katalyzátorů na bázi oxidů kovů na nosičích, jako jsou Cr sloučeniny na oxidu křemičitém nebo jiné nanesené sloučeniny VIB skupiny periodické tabulky IUPAC. Nejpreferovanějšími katalyzátory jsou oxidy kovů o nižším valenčním stupni ze skupiny VIB na inertním nosiči. Preferovanými nosiči jsou oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid křemičitohlinitý, oxid hořečnatý a podobně. Nosič váže katalyzátor na bázi oxidu kovu. Výhodné jsou porézní látky mající velikost pórů nejméně 10^{-10} m.

Nosná látka má obvykle velkou povrchovou plochu a velký objem pórů s průměrnou velikostí pórů 40 až 350×10^{-7} mm. Vysoká plocha povrchu je výhodná pro tvorbu velkých množství vysoce rozptýlených aktivních center kovového chromu, poskytujících maximální využití kovu a z toho vyplývající velmi vysokou účinnost katalyzátoru. Nosič by měl mít průměrnou velikost pórů nejméně $40 \cdot 10^{-7}$ mm, výhodně >60 až $300 \cdot 10^{-7}$ mm. Tato velká velikost pórů nemá žádný omezující vliv na difuzi reaktantu a produktu z aktivních center kovového katalyzátoru ven a dovnitř, čímž se dále optimalizuje produktivita katalyzátoru. Pro tento typ katalyzátoru, který se používá ve formě pevného lože nebo kaše v reaktoru a má být často recyklován a regenerován, je preferován nosič na bázi oxidu křemičitého s dobrými mechanickými vlastnostmi, zabraňujícími otěru částic katalyzátoru nebo jeho rozpadu během zpracování nebo reakce.

Katalyzátory na bázi oxidů kovů na nosičích se výhodně připravují impregnací solí kovů ve vodě nebo organických rozpouštědlech na nosič. Lze použít každé známé rozpouštědlo v oboru, například ethanol, methanol nebo kyselinu octovou. Tento pevný prekurzor katalyzátoru se pak vysuší a žihá při 200 až 900 °C za pomoci vzduchu nebo jiného kyslík obsahujícího plynu. Poté se katalyzátor redukuje různými způsoby redukčními činidly jako jsou například CO, H_2 , NH_3 , H_2S , CS_2 , CH_3SCH_3 , CH_3SSCH_3 , alkylkovové sloučeniny jako jsou R_3Al , R_3B , R_2Mg , RLi , R_2Zn , kde R znamená alkyl, alkoxyl, aryl a podobně. Preferovány jsou CO nebo H_2 nebo alkylkovové sloučeniny. Alternativně lze aplikovat kovy skupiny VIB na nosič v redukované formě, jako například sloučeniny CR^{2+} . Výsledný katalyzátor je vysoce účinný pro oligomeraci olefinů v teplotním rozmezí až teploty pod teplotou místnosti až do 500 °C při tlaku 10 až 34 580 kPa. V uvedeném vynálezu bylo zjištěno, že oligomery s viskozitami mezi $725 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $15\,000 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

při teplotě 100 °C lze připravit při teplotách mezi -20 °C až 90 °C. Doba kontaktu mezi katalyzátorem a olefinem může kolísat od jedné sekundy do 24 hodin. Katalyzátor může být použit ve vsádkovém reaktoru nebo reaktoru s pevným ložem nebo kontinuálním průtokovém reaktoru.

Obecně může být nosný materiál přidán k roztoku sloučenin kovů, např. octanů nebo dusičnanů atd., směs se poté míchá a suší při teplotě místnosti. Do suchého pevného gelu se pak zavádí plyn při dostatečně vysoké teplotě až 600 °C po dobu 16 až 20 hodin. Pak se katalyzátor ochladí v inertní atmosféře na teplotu od 250 do 450 °C a zavádí se proud čistého redukujícího činidla po dobu dostatečně dlouhou, která postačuje k redukci katalyzátoru, indikovanou barevnou změnou z jasně oranžové do bleděmodré. Obvykle se katalyzátor zpracuje množstvím CO ekvivalentním dvojnásobku stechiometrického přebytku, potřebného k redukci katalyzátoru na nižší valenční stav Cr^{2+} . Nakonec se katalyzátor ochladí na teplotu místnosti a je připraven k použití.

Oligomerní produkt má velice široký rozsah viskozit s vysokým viskozitním indexem vhodným pro vysoce účinné mazání. Oligomerní produkt má také ataktickou molekulární strukturu většinou typu hlava-pata s některými spojeními hlava-hlava. Tyto oligomery s nízkým poměrem rozvětvení mají vysoké viskozitní indexy, přinejmenším o 15 až 20 jednotek a obvykle o 30 až 40 jednotek vyšší, než měly viskozity ekvivalentních oligomerů ze stávajícího stavu techniky, které měly zpravidla vyšší poměr rozvětvení a odpovídajícím způsobem nižší viskozitní indexy. Tyto nízkorozvětvené oligomery si udržují lepší nebo srovnatelné body tuhnutí.

Poměry rozvětvení jsou definovány jako poměr CH_3 skupin k CH_2 skupinám v olejovém mazivu a jsou vypočteny ze hmotnostních frakcí methylskupin získaných postupem infračervené spektroskopie publikované v Analytical Chemistry, sv. 25, č. 10, str. 1466/1953/.

$$\text{Poměr rozvětvení} = \frac{\text{hmotn. frakce methylskupin}}{1 - \text{hmotn. frakce metylskupin}}$$

Oxid Cr na nosiči v různých stupních oxidace je znám jako katalyzátor polymerace alfa-olefinů od C_3 do C_{20} /DE 3427319, H.L.Kraus a v Journal of Catalysis 88, 424-430, 1984/ za použití katalyzátoru připraveného z CrO_3 na oxidu křemičitém. V uvedených odkazech se poukazuje na to, že polymerace probíhá při nižších teplotách, obvykle nižších než 100 °C, za vzniku adhezních polymerů a že při vyšší teplotě katalyzátor podporuje isomerizaci, kakování a reakce převodu vodíku. Tento vynález poskytuje oligomery střední molekulové hmotnosti za reakčních podmínek a za použití katalyzátorů, které minimalizují vedlejší reakce jako je isomerizace 1-olefinů, krakování a převod vodíku a aromatizace. K výrobě nových produktů o střední molekulové hmotnosti, vhodných pro použití spolu s dalšími olejovými látkami pro zlepšení VI, se reakce podle vynálezu provede při teplotách mezi -20 až 90 °C.

Katalyzátory použité v předloženém vynálezu nepůsobí významné množství vedlejších reakcí.

Tyto katalyzátory tak minimalizují všechny vedlejší reakce, avšak umožňují oligomeraci alfa-olefinů za vzniku polymerů se střední molekulovou hmotností s vysokou účinností. Ze současného stavu techniky je dobře známo, že oxidy chromu, zejména s průměrnými oxidačními stupni +3, buď čisté nebo na nosičích, katalyzují izomeraci na dvojně vazbě, dehydrogenaci, krakování a podobně. Ačkoli přesnou charakteristiku oxidu Cr na nosiči je obtížné stanovit předpokládá se, že katalyzátor podle vynálezu je obohacen o podíl Cr/II/ na nosiči, kterým je oxid křemičitý, který je účinnější při katalýze oligomerace alfa-olefinů při vyšší teplotě bez působení významných podílů izomerace, krakování nebo hydrogenačních reakcí atd. Avšak katalyzátory podle citovaného krausseho mohou být obohaceny o podíl Cr/III/. Tyto katalyzátory polymerace alfa-olefinů při nízkých reakčních teplotách a poskytují polymery o vysoké molekulární hmotnosti. Nicméně jak se v uvedených odkazech uvádí, nežádoucí isomerace, krakování a hydrogenační reakce probíhají při vyšších teplotách potřebných k výrobě mazivových produktů. V současném stavu techniky v oboru se také uvádí, že katalyzátory na bázi Cr, s vysokým podílem Cr/III/ nebo vyšších oxidačních stavů, katalyzují isomeraci 1-butenu s 10^3 x vyšší účinností než polymeraci 1-butenu. Kvalita katalyzátoru, zpracování a reakční podmínky jsou podstatné pro provádění katalýzy a složení získaného produktu a odlišují předložený vynález od současného stavu techniky.

V uvedeném vynálezu se používají velmi nízké koncentrace katalyzátoru vzhledem k surovině, pro výrobu oligomerů jsou obvyklé koncentrace od 10 % hmot. do 0,01 % hmot.; zatímco v citované literatuře bývají koncentrace katalyzátoru vzhledem k surovině při přípravě vysokého polymeru 1:1.

Následující příklady 1 a 2 ilustrují způsob přípravy katalyzátoru používaného k oligomeraci alfa-olefinů za tvorby HVI-PAO oligomerů. Tento postup se také užívá pro přípravu katalyzátoru podle předloženého vynálezu. Příklad 2 ilustruje způsob modifikace obchodně dostupného katalyzátoru pro přípravu katalyzátoru podle vynálezu.

Příklad 1

1,9 g octanu chromnatého, $\text{Cr}_2/\text{OCOCH}_3/4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /5,05 mmol/ /obchodně dostupného/ se rozpustí v 50 ml horké kyseliny octové. Pak se přidá 50 gramů silikagelu o velikosti 0,833-0,495 mm a ploše povrchu $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a velikosti objemu pórů 1 ml/g. Většina roztoku se absorbuje na silikagel. Výsledná směs se míchá půl hodiny na rotační vakuové odparce při teplotě místnosti a pak se vysuší na otevřené misce při teplotě místnosti. Nejprve se suchou pevnou látkou /20 g/ nechá procházet dusík při teplotě 250 °C v trubkové peci. Teplota pece se pak zvýší na 400 °C na dobu 2 hodin. Poté se teplota pece zvýší na 600 °C a nechá se procházet vzduch po dobu 16 hodin. Po této době se katalyzátor ochladí pod dusíkem na teplotu asi 300 °C. Poté se zavádí proud čistého oxidu

uhelnatého /99,9 % fy Matheson/ po dobu jedné hodiny. Nakonec se katalyzátor ochladí na teplotu místnosti pod dusíkem a je připraven pro použití.

Příklad 2

Použije se obchodně dostupný katalyzátor na bázi chrom/oxid křemičitý, který obsahuje 1 % Cr na syntetickém silikagelu o velkém objemu pórů. Katalyzátor se nejprve kalcinuje vzduchem při 800 °C po dobu 16 hodin a pak se redukuje oxidem uhelnatým při 300 °C po dobu 1,5 hodiny.

Jak bylo výše uvedeno, může být redukční stupeň přípravy HVI-PAO katalyzátoru proveden s různými redukčními činidly, ačkoliv je preferován oxid uhelnatý. V následujících příkladech 3 a 4 se katalyzátor připraví za použití oxidu uhelnatého a vodíku jako redukčního činidla a 1-hexen se oligomeruje za vzniku nového přípravku podle vynálezu. V obou příkladech 3 a 4 se oligomerační stupeň provede smísením 1,5 g katalyzátoru se 25 g 1-hexenu a zahřívá se pod atmosférou dusíku při 60 °C po dobu 16 hodin. Viskozní produkt se izoluje odfiltrováním katalyzátoru, oddestilováním nezreagovaného materiálu a nízkovroucích frakcí při 100 °C a 13 kPa. Tato oligomerace může být provedena při teplotách mezi -20 °C a 90 °. V tabulce 1 jsou uvedeny podmínky přípravy katalyzátoru a vlastností oligomerního produktu z příkladů 3 a 4.

Tabulka 1

Příklad	3	4
kalcinace katalyzátoru	800 °C/vzduch	800 °C/vzduch
redukce katalyzátoru	CO/350 °C	H ₂ /300 °C
výtěžek oligomeru, hmotn. %	84	12,5
vis. Q 100 °C, mm ² .s ⁻¹	1882	737
M. hmotn. č. x 10 ³	4,53	2,9
M. hmotn. hmotn. .10 ³	18,75	12,5
polydisperzita, M.hmotn.hmotn./M.hmotn.č.	4,14	4,2

Tyto produkty z oligomeračních reakcí obsahují určité nenasycené sloučeniny. Nicméně HVI-PAO s M.hmotn.č. většími než 8000, nebo přibližně 500 mm².s⁻¹ pro HVI-PAO založených na 1-decenu má při této syntéze velmi nízký stupeň nenasycenosti. Tato nenasycenost může být snížena hydrogenací pro zlepšení termické a oxidační stability produktu.

Výsledky v tabulce 1 ukazují, že vysoké viskozity poly-1-hexenu lze dosáhnout katalyzátorem s aktivovaným chromem na oxidu křemičitém jako nosiči. Tímto způsobem lze při teplotě mezi -20 °C a 90 °C připravit vysoce viskozní oligomery z alfa-olefinů C₇-C₂₀.

V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky dosažené smísením produktu z příkladu 3 s minerálním olejem, obsahujícím jako základ parafinickou látku 100 SUS čištěnou rozpouštědlem. Výsledky vykazují

výrazné zlepšení viskozity a VI dosažené ve směsi připravené s novým oligomerem podle vynálezu.

Tabulka 2

Hmotnostní procenta produkt z příkladu 3	minerální olej	viskozita, $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		
		100 °	40 °C	IV
100	0	1882,0	-	-
24,9	75,1	21,78	153,18	168
10,0	90,0	8,65	52,25	142
0	100	4,19	21,32	97

Následující příklad 5 dokládá, že jako výchozí surovinu pro výrobu nových oligomerů podle vynálezu lze užít směs alfa-olefinů.

Příklad 5

Tři gramy katalyzátoru z příkladu 4 se umístí do 9,5mm reaktoru s pevným ložem a reaktorem se nechá procházet směs alfa-olefinů obsahující 17 % 1-hexenu, 34 % 1-oktenu, 20 % 1-decenu, 14 % 1-dodecenu a 15 % 1-tetradecenu rychlostí 10 ml za hodinu při 49 °C za tlaku 2520 kPa. Výtok obsahuje 43,6 % mazivového oleje a 56,4 % nezreagovaného výchozího materiálu, který je možno recyklovat pro výrobu mazivového oleje. Mazivový olej má následující charakteristiky viskozity:

vis. 40 °C = 21 497 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, vis. 100 °C = 1552,37 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
VI = 316 při teplotě -9 °C.

Bylo objeveno, že vysoce viskozní HVI-PAO oligomery, připravené podle předloženého vynálezu mohou být míseny s běžnými syntetickými polyalfa-olefiny za tvorby cross-viskozních motorových olejů /cross-graded/ jako jsou SAE OW-20, OW-30, 5W-40 a 5W-50. Začleněním určitých podílů vysoce viskozních HVI-PAO, obsahujících jeden až čtyřicet procent celkového množství olejového přípravku, poskytuje cross-viskozní produkt, který vykazuje vysoký viskozitní index. Dále bylo zjištěno, že výše uvedené směsi se chovají jako newtonské při vysokých teplotách /150 °C/ a vysokých smykových rychlostech /jeden milion reciprokých sekund/ - HTHSR - tj. za podmínek uvažovaných v plochách spalovacího motoru s běžně standardizovaných v testech vysokých smykových rychlostí jako je Tannas Taperes Bearing Simulator /TBS/ - ASTM D4683 - a užívaných v normách motorových olejů v evropské CCMC.

Newtonská verze SAE 5W-50 vysokoúčinných syntetických motorových olejů se vyrobí například s 20 % 1046 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ Q 100 °C nebo 1073 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ Q 100 °C HVI-PAO. Tyto nové oleje mají HTHSR viskozity mezi 5,7 až 6,2 MPa.s ve srovnání s HTHSR viskozitními hodnotami 4,0 MPa.s u obchodně dostupných vysoce účinných SAE 5W-50 syntetických motorových olejů. Z toho vyplývá, že nové přípravky motorových olejů s včleněnými HVI-PAO mohou poskytovat

lepší ochranu motoru než nejlepší běžně dostupné obchodní produkty třídy cross grade SAE.

Newtonské verze SAE OW-30 se vyrobí s $11,5 \% \cdot 1073 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ Q 100 °C HVI-PAO. Tento olej má HTHSR viskozitu $3,7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ převyšující obecný spodní limit $3,5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ vyhlášený v Evropě CCMC. S tímto limitem jsou běžně v souladu pouze syntetické přípravky SAE 5W-30 a přípravky na bázi minerálních olejů SAE OW-40. Z toho vyplývá, že výše uvedený typ nového motorového oleje SAE OW-30 se včleněným viskozitním HVI-PAO může poskytovat ekvivalentní ochranu motoru jako ty minerální a syntetické motorové oleje, které vyhovují požadavkům na minimální evropskou HTHSR viskozitu a přitom poskytují významně lepší ekonomii paliv a lepší účinnost při vysokých teplotách.

Dále se newtonská verze SAE OW-20 vyrobí s $8,4 \% \cdot 1073 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ HVI-PAO. Tento olej má HTHSR viskozitu $3,0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ převyšující neformální požadavky konstruktérů motorů v USA, kde je požadavek na spodní meze viskozity $2,6 - 2,9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Tento přípravek se včleněným vysoce viskozním HVI-PAO by poskytl postačující ochranu motorů pro automobily vyrobené v USA, přičemž by poskytl lepší ekonomii paliv a lepší nízkotepeelnou účinnost ve srovnání s běžnými, obchodně dostupnými produkty vyhovujícími stejnému HTHSR požadavkům.

Tyto nové přípravky motorových olejů podle vynálezu obsahují kromě vysoce viskozních HVI-PAO i syntetické PAO, komerčně získávané oligomerací 1-decenu za přítomnosti BF_3 nebo AlCl_3 . Nicméně mohou být použita další maziva mimo PAO nebo jako jeho náhrada. Tyto přípravky také zahrnují obvyklá komerční aditiva jako jsou estery a taková aditiva jako jsou antioxidanty, bezpopelová dispergační činidla a protiotěrové přísady. U syntetických olejů uvedených výše činí obsah aditiv 33% přípravku. U přípravků na bázi minerálního oleje je tato koncentrace obecně nižší. Nejlepších výsledků směsí podle předloženého vynálezu lze dosáhnout při použití HVI-PAO od $100 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ do $20\,000 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 100°C , kde směs musí obsahovat mezi 1 až 40% nových HVI-PAO. Odborníkům v oboru maziv je známo, že použití látek s vyšší molekulovou hmotností, tj. výše viskozních HVI-PAO, může být použito v nižších koncentracích k dosažení požadovaného zlepšení VI. Při této úvaze však musí být uvážena možnost určitých ztrát ve smykové stabilitě, které obvykle doprovázejí použití látek zlepšujících VI o vysoké molekulové hmotnosti jako jsou HVI-PAO.

Tabulka 3 uvádí přípravky viskozitních tříd SAE OW-20, OW-30 a 5W-50 syntetických motorových olejů s včleněnými HVI-PAO podle vynálezu. Z výsledků HTHSR dynamických viskozit vyplývá, že výsledky podle Tannas ZBS /ASTM D4683/ a Cannon Capillary /ASTM D 4624/ viskozimetru jsou ekvivalentní. U všech příkladů je také zjevné, že dynamická viskozita při vysoké smykové rychlosti je stejná jako dynamická viskozita při nízké smykové rychlosti, kde viskozity byly stanoveny z hodnoty kinematické viskozity měřené při 150°C a hustoty vztažené na 150°C metodou API z měření při teplotě místnosti a proto se tyto přípravky chovají jako newtonské při podmínkách HTHSR.

Ačkoliv citovanými příklady jsou HVI-PAO syntetické motorové oleje, je třeba chápat, že stejné formulační principy lze uplatnit na jakákoli maziva, kde je požadován vysoký VI, bez ztrát viskozity působených smykem, jako jsou hydraulické oleje, letecké oleje, převodové oleje, turbinové oleje, oběhové oleje a podobně.

Ačkoliv maziva s širokým cross viskozitním stupněm jako jsou SAE 5W-50 a OW-30 lze vyrobit pouze z výchozích surovin vysokého VI jako jsou PAO, ester, polyglykol a XHVI minerální oleje, maziva o nižším cross viskozitním stupni lze připravit ze surovin nižšího VI, jako jsou konvenční minerální oleje, které však budou mít zlepšenou stabilitu ve smyku vůči obdobným přípravkům pomocí konvenčních technik zlepšujících VI.

Mezi maziva, která lze použít jako suroviny pro postup s uvedenými látkami zlepšujícími VI patří maziva na bázi minerálních olejů vyráběná hydrokrakováním parafinů, označovaná zde jako maziva XHVI. Tyto suroviny jsou odvozeny od vosků separovaných z olejů během obvyklého rozpouštědlového odparafinování, zejména z frakcí mazacích olejů obsahujících jak neutrální /destilát/ tak zbytkové frakce. Při postupu zpracování vosků na XHVI mazivové suroviny, se oddělené vosky podrobí hydrokrakování při vysokém tlaku, obvykle při 10 445 až 20 790 kPa nad amorfním katalyzátorem jako je oxid hlinitý, obsahující komponentu kovu, obvykle na bázi kovové komponenty jako je nikl/wolfram. Postupy tohoto typu a získané produkty jsou popsány například v britských patentech č. 1390359, 1545828, 1324034, 1429291, 1429494 ve kterých je uveden detailní popis těchto produktů a postupů.

Tabulka 3

Viskozitní třída SAE	-----	5W-50	-----	OW-20	OW-30
1046 CS HVI-PAO	21 %	9 %	-	-	-
1073 CS HVI-PAO	-	-	21 %	8,4 %	11,5 %
PAO	45,9 %	47,9 %	45,9 %	58,5 %	55,4 %
obsah aditiv	33,1 %	33,1 %	33,1 %	33,1 %	33,1 %
CS 40 °C	100	87	100	40	51
CS 100 °C	18,9	16,7	18,8	8,4	10,4
VI (ASTM D2270)	212	210	210	193	200
CCS ^{x2} - 25 °C P	34,5	30,5	-	-	-
CCS - 30 °C, P	-	-	-	21,5	28,3
HTHSR, cP (Cannon) ^{x3}	6,2	5,7	-	3,0	3,7
HTHSR, cP (Tannas TBS) ^{x4}	6,2	5,5	-	-	-
vyp. HTHSR ^{x1} cP	6,3	5,6	-	3,0	3,7
těkavost dle Noacka	-	-	11,2 %	-	-

^{x1} kinematická viskozita měřena pro 150 °C a hustota při 150 °C metodou API.^{x2} Cold Crank Simulator (ASTM D2602 MOD).^{x3} (ASTM D4624).^{x4} (ASTM D4683).

V případě směsí PAO s HVI-PAO jak jsou uvedeny výše, se získá surovinová komponenta PAO z komerčních zdrojů jako od MOBIL Chemical Co. Komerční látka se obvykle připravuje oligomerací 1-alkenů za přítomnosti fluoridu boritého, chloridu hlinitého nebo Zieglerova katalyzátoru a je charakteristická tím, že má poměr rozvětvení větší než 0,19 a viskozitní index významně nižší než HVI-PAO. Další kapalná maziva vhodná jako přísady pro smísení s HVI-PAO v předloženém vynálezu zahrnují mazací minerální oleje z ropy. Další HVI-PAO příměsi pro smísení zahrnují nenasycené a hydrogenované polyolefiny jako je polybutylen a polypropylen, kapalný ethylen-propylenový kopolymer a podobně; vinylové polymery jako je polymethylmethakrylát a polyvinylchlorid; polyethery jako je polyethylenglykol, polypropylenglykol, propylenglykol, polyethylenglykolmethylether; polyfluorované uhlovodíky jako je polytetrafluorethylen a polyfluorchlorované uhlovodíky jako je polychlorfluorethylen; polyestery jako je polyethylentereftalát a polyethylenadipát; polykarbonáty jako je polybisfenol A karbonát; polyuretany jako je polyethylensukcinoylkarbamát; silikony; polyacetal jako je polyoxymethylen; polyamidy jako je polykaprolaktam. Předchozí polymery zahrnují jejich kopolymer se známými přípravky, vykazující vhodné lubrikační vlastnosti nebo udělující směsi dispergační, antikorozivní nebo jiné vlastnosti. Ve všech případech mohou směsi obsahovat další aditiva.

Předložený vynález byl popsán ve svých výhodných provedeníích. Nicméně je možno využít i dalších modifikací a variací, které spadají do rozsahu předloženého vynálezu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby uhlovodíkového prostředku, zahrnující uvedení do kontaktu C_6-C_{20} alfa-olefinů, nebo jejich směsí, za oligomeračních podmínek, s katalyzátorem, který na porézním nosiči obsahuje kov skupiny VIB v redukovaném valenčním stavu, přičemž tento katalyzátor byl zpracován oxidací při teplotě 200 až 900 °C za přítomnosti oxidačního plynu a pak redukčním činidlem při teplotě a po dobu dostatečnou k redukci katalyzátoru na nižší valenční stav, takže se projeví zřetelná změna barvy a oddělení získaného prostředku, vyznačující se tím, že se oligomerační reakce provede při teplotě mezi -20 °C a 90 °C.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že katalyzátor obsahuje CO redukovaný CrO_3 a nosič obsahuje oxid křemičitý, mající velikost porů alespoň 40×10^{-7} mm.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že alfa-olefin zahrnuje C_8-C_{14} 1-alkeny.
4. Způsob podle nároků 1 nebo 2, vyznačující se tím, že získaná uhlovodíková kompozice se podrobí hydrogenaci.
5. Způsob podle nároků 1 nebo 2, vyznačující se tím, že jako alfa-olefin se použije poly-1-decen.

Konec dokumentu
