



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208697

(11) (B2)

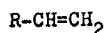
- (22) Přihlášeno 12 03 74
(21) (PV 1795-74)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 12 03 73
(21458 A/73) Itálie
(40) Zveřejněno 30 01 81
(45) Vydáno 15 03 84

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

- (72) Autor vynálezu GIROTTI PIERLEONE dr., TESEI RENATO dr. a FLORIS TELEMACO dr.,
SAN DONATO MILANESE (ITÁLIE)
(73) Majitel patentu SNAM PROGETTI S. p. a., MILÁN (ITÁLIE)

(54) Způsob výroby syntetických mazacích olejů

Vynález se týká způsobu výroby syntetických mazacích olejů. Podrobněji se vynález týká způsobu výroby syntetických mazacích olejů o viskozitním indexu 124 až 134, měřeno podle ASTM 2270/A, bodu tuhnutí -50°C , tepelné stability 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 $37,8^{\circ}\text{C}$, odolnosti vůči depolymerizaci odpovídající viskozitní odchylce $0,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při $98,9^{\circ}\text{C}$ a viskozitní odchylce $1,00 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při $37,8^{\circ}\text{C}$, bodu vzplanutí 246°C a uhlíkatém zbytku $0,01$ hmotnostního %, absolutní viskozitě $5,8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ při -18°C , kinematické viskozitě $19,2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při $98,9^{\circ}\text{C}$ a 152 mm^2 při $37,8^{\circ}\text{C}$, z polymerů o bodu varu vyšším než 175°C , získaných polymerizací n-alfa-olefinů obecného vzorce



ve kterém

R značí alkylový zbytek s 2 až 16 atomy uhlíku, o viskozitách 660 až $5\,330 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při $98,9^{\circ}\text{C}$ v přítomnosti katalyzátoru, tvořeného chloridem titaničitým a polyiminoalanem, v inertní atmosféře nebo atmosféře alespoň částečně substituované vodíkem do tlaku $0,1 \text{ MPa}$.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že se uvedené polymery podrobí hydrogenizačnímu katalytickému krakování při teplotě 300 až 400°C při použití katalyzátoru ze skupiny tvořené katalyzátory obsahujícími kysličníky nebo siřníky kovů VI. až VIII. skupiny periodického systému prvků a nosičem, výhodně slabě kyselým podle Lewise, přičemž se objem kapaliny na objem katalyzátoru za hodinu pohybuje v rozmezí od $0,1$ do 5 , s výhodou od $0,25$ do $1,5$, tlaku vzduchu $2,0$ až 20 MPa a s výhodou $2,0$ až 10 MPa , a získaný produkt se destiluje ve vakuu při teplotě 400°C , vztaženo na atmosférický tlak, a frakce o bodu varu vyšším než 400°C se oddělí.

208697

Hydrogenačním katalytickým krakováním polymerů o velmi vysoké viskozitě se získají mazací oleje, které vykazují vynikající vlastnosti a zvláště značně zlepšenou tepelnou stabilitu. Vlastnosti získaných olejů jsou určovány volbou katalyzátoru a reakčních podmínek hydrogenačního krakování, jako je teplota, prostorová rychlost a tlak vodíku.

Při provádění způsobu podle vynálezu jsou při konstantním použitím katalyzátoru proměnlivými veličinami teplota, prostorová rychlost a tlak vodíku. Obvyklé rozmezí teploty se pohybuje od 300 do 400 °C, prostorová rychlost plynu za hodinu od 0,1 do 5, s výhodou od 0,25 do 1,5, a tlak vodíku od 5 do 10 MPa.

Hydrogenační katalytické krakování se provádí takový způsobem, že se vede při regulovaném tlaku vodíku polymer o velmi vysoké molekulové hmotnosti, získaný v první fázi, válcovitým reaktorem, elektricky vyhřívaným, který obsahuje hydrogenační krakovací katalyzátor.

Získaný produkt se frakcionuje za sníženého tlaku do maximální teploty, vztažené na atmosférický tlak, 400 °C. Zbytek, s bodem varu vyšším než 400 °C, tvoří syntetický mazací olej vysoké kvality.

Oil vycházející z hydrogenačního zpracování může být dostatečně nasycen a nevyžaduje další hydrogenaci. Podle viskozity přiváděných polymerů v rozmezí od 660 mm².s⁻¹ do 5 330 mm².s⁻¹ při 98,9 °C se pohybuje výtěžek oleje o bodu varu vyšším než 400 °C od 66 do 61 hmotnostních % při viskozitě produktu 18 mm².s⁻¹ při 98,9 °C a od 77 do 74 hmotnostních % při viskozitě produktu 30 mm².s⁻¹ při 98,9 °C.

Oil charakterizující vynález vykazuje viskozitu 18 mm².s⁻¹ při 98,9 °C, viskozitní index 132 při použití postupu měření podle ASTM 2270/A a 158 při použití postupu podle ASTM 2270/B, bod tuhnutí -48 °C, velmi nízký uhlíkatý zbytek a značnou odolnost vůči depolymerizaci, vysokou tepelnou stabilitu a bod vzplanutí 246 °C.

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

V uvedených příkladech byla kinematická viskozita stanovena postupem podle ASTM D 445.

Při zjišťování viskozitního indexu byly získány dvě hodnoty, z nichž jedna byla stanovena postupem podle ASTM D 2270/A a druhá přesněji podle ASTM D 2270/B, pro viskozitní index vyšší než 100.

Bod tuhnutí byl stanoven postupem podle ASTM D 97.

Jodové číslo bylo stanoveno postupem podle IP 84.

P ř í k l a d 1

Polymer o bodu varu vyšším než 175 °C, získaný polymerizací C₈-C₁₀ alfa-olefinů z krakování vosku, vykazující viskozitu při 98,9 °C 660 mm².s⁻¹, byl vystaven hydrogenačnímu katalytickému krakování za účelem snížení viskozity a výroby produktu vhodného jako mazací olej.

Postup byl realizován vedením proudu polymeru při regulované rychlosti a za tlaku vodíku 5 až 10 MPa válcovitým reaktorem o průměru 40 mm, elektricky vyhřívaným, obsahujícím hydrogenační katalyzátor na bázi Co a Mo na kysličníku hlinitém o velikosti částic 1,6 mm. Během testu byla prováděna recyklizace plynu. Z produktů z různých testů byly oddestilovány ve vakuu frakce do 400 °C, vztaženo na atmosférický tlak.

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

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

T a b u l k a 1

Olej o bodu varu vyšším než 400 °C

Test	prostorová rychlost/h	teplota °C	tlak H ₂ MPa	výtěžek hmot. %	mm ² .s ⁻¹ při 98,9 °C	mm ² .s ⁻¹ při 37,8 °C	visko- zitní index	bod tuhnutí °C	jodové číslo
1	0,25	365	5,0	79	35,8	318	129-168		3,4
2	0,25	375	5,0	65	17,6	135	131-154	-45	4,0
3	0,5	350	5,0	87	114	170	125-204		
4	0,5	375	5,0	76	29,0	244	130-166		
5	0,5	375	10,0	78	31,1	259	130-170	-45	2,3
6	0,5	400	5,0	51	10,3	67,6	133-150	-51	
7	0,5	400	10,0	48	9,3	58,9	134-150	-48	3,3
8	1,5	375	5,0	85	66,9	633	127-188		
9	1,5	375	10,0	81	45,8	416	128-176		
10	1,5	400	5,0	64	16,6	121	132-158	-48	
11	1,5	400	10,0	66	17,6	131	132-158	-48	2,5

Při porovnání výsledků je patrné, že nejdůležitější proměnnou hodnotou byla teplota a prostorová rychlost plynu, zatímco tlak vodíku měl zanedbatelný vliv. Při udržování ostatních reakčních podmínek v konstantních hodnotách neovlivnila změna tlaku v hodnotě od 5,0 do 10,0 MPa podstatně výsledky.

Z tabulky je zřejmé, že hydrogenované oleje o bodu varu vyšším než 400 °C a viskozitě 18 mm².s⁻¹ při 98,9 °C jsou získávány při aplikaci prostorové rychlosti 0,25 a teplotě 375 °C nebo při prostorové rychlosti 0,5 při teplotě 385 °C, popřípadě při prostorové rychlosti 1,5 při teplotě asi 400 °C.

Výtěžky olejů o takových hodnotách viskozity byly přibližně stejné a činily 65 až 66 hmotnostních %. Hodnoty viskozity byly vysoké a body tuhnutí velmi nízké.

Při zjišťování jodového čísla byly získané oleje považovány za nasycené.

P ř í k l a d 2

Polymer o bodu varu vyšším než 175 °C, použitý v příkladu 1 a vykazující viskozitu při 98,9 °C 660 mm².s⁻¹, byl vystaven hydrogenacímu katalytickému krakování při použití stejného zařízení jako v příkladu 1 a katalyzátoru na bázi kysličníků kobaltu a molybdenu na nosiči, tvořeném 25 hmotnostními % kysličníku křemičitého a 75 hmotnostními % kysličníku hlinitého o velikosti částic 1,6 mm.

Výsledky testů jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 2

Olej s bodem varu vyšším než 400 °C

Test	prostorová rychlost	teplota °C	tlak H ₂ MPa	výtěžek % hmot.	viskozita mm ² .s ⁻¹ 98,9 °C	viskozita mm ² .s ⁻¹ 37,8 °C	viskozita zitní index	bod tuhnutí °C	jodové číslo
1	0,5	325	5,0	80	90	921	125-193		
2	0,5	350	5,0	64	21,1	169	130-157	-51	4,0
3	0,5	375	5,0	39	39	37,1	134-142		
4	1,5	325	5,0	85	110	1 200	124-195		
5	1,5	350	5,0	72	35,3	307	129-170		4,5
6	1,5	375	5,0	52	12,1	82	133-154	-50	

Při porovnání těchto výsledků s výsledky podle příkladu 1 je patrné, že při ekvivalentní viskozitě byly výtěžky olejů o vyšším bodu varu než 400 °C nižší, než při použití katalyzátoru na nosiči o vyšší kyselosti, a požadované teploty byly nižší.

Z tabulky je patrné, že při použití uvedeného katalyzátoru byly získány oleje o viskozitě asi 18 mm².s⁻¹ při 98,9 °C při udržování prostorové rychlosti za hodinu 0,5 při teplotě asi 355 °C nebo při prostorové rychlosti 1,5 při teplotě asi 365 °C.

Výtěžky činily v obou případech asi 60 %.

Hodnoty viskozity zůstávaly vysoké a body tuhnutí velmi nízké.

P ř í k l a d 3

Zpracování hydrogenačním katalytickým krakováním bylo prováděno při použití výchozí suroviny ve formě polymeru o bodu varu vyšším než 175 °C, získaného polymerizací alfa-olefinů C₈-C₁₀ z krakování vosku, vykazujícího viskozitu 5 330 mm².s⁻¹ při 98,9 °C.

Katalyzátor byl stejný jako v příkladu 1 a jeho množství odpovídalo 150 cm³, na bázi kysličníků kobaltu a molybdenu na kysličníku hlinitém. Použité zařízení bylo obdobné jako v příkladu 1.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

T a b u l k a 3

Olej o bodu varu vyšším než 400 °C

Test	prostorová rychlost/h	teplota °C	tlak H ₂ MPa	výtěžek % hmot.	viskozita mm ² .s ⁻¹ 98,9 °C	viskozita mm ² .s ⁻¹ 37,8 °C	viskozita zitní index	bod tuhnutí °C	jodové číslo
1	0,5	350	5,0	88	139	1 845	122-186		
2	0,5	375	5,0	78	38,5	347	128-169		
3	0,5	400	5,0	50	11,5	76,9	133-153	-52	2,5

Při porovnání uvedených výsledků s výsledky podle příkladu 1, kde byly testy prováděny se stejným katalyzátorem na kysličníku hlinitém, je patrné, že při použití výchozí suroviny ve formě polymeru o vyšší viskozitě bylo pro získání olejů o stejné viskozitě nutno pracovat při vyšších teplotách, přičemž byly výtěžky nižší.

Z tabulky vyplývá, že olej o bodu varu $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a viskozitě $18\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $98,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ byl získán při aplikaci prostorové rychlosti 0,5, při teplotě asi $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ a výtěžek činil 61 hmotnostních %. Viskozita byla u těchto olejů přibližně stejná a body tuhnutí zůstaly velmi nízké.

Příklad 4

Syntetický olej získaný v testu 11 příkladu 1 (viz tabulka 1) byl zvolen jako reprezentant způsobu podle vynálezu. Uvedený olej, pocházející z hydrogenačního zpracování, byl zcela nasycen, jak bylo zjištěno pomocí jodového čísla. Ostatní vlastnosti tohoto oleje jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

Vlastnosti nasyceného oleje z testu 11 podle příkladu 1

	postup stanovení	nasycený olej
specifická hmotnost při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	ASTM D 1481	0,839
kinematická viskozita při $98,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	ASTM D 445	17,6
kinematická viskozita při $37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	ASTM D 445	131
viskozitní index	ASTM D 2270/A	132
	ASTM D 2270/B	158
absolutní viskozita při $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, Pa.s	ASTM D 2602	5,8
bod tuhnutí, $^{\circ}\text{C}$	ASTM D 97	-48
uhlíkatý zbytek, % hmot.	ASTM D 524	0,010
bod vzplanutí, $^{\circ}\text{C}$	ASTM D 92	246
molekulová hmotnost	osmometricky	650
jodové číslo, g/100 g	IP 84	2,5

Z hodnot viskozity při $98,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ a z bodu tuhnutí vyplývá, že uvedený olej vykazuje dobré vlastnosti při vysokých i nízkých teplotách.

Rovněž je důležitá velmi nízká hodnota uhlíkatého zbytku a vysoký bod vzplanutí.

Příklad 5

Olej o bodu varu v rozmezí $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ + (vroucí při teplotě vyšší než $400\text{ }^{\circ}\text{C}$), získaný v testu 11 podle příkladu 1, byl vystaven zkoušce smyku pomocí sonického oscilátoru Rayton po dobu 15 minut při teplotě $37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ASTM D 2603-70).

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

Olej podle testu 11 příkladu 1

	původní	po testu
kinematická viskozita při $98,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	17,6	17,6
kinematická viskozita při $37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	131	130

Z výsledku je patrné že olej získaný postupem podle vynálezu byl odolný vůči sonickému testu depolymerizace.

P ř í k l a d 6

Olej o bodu varu vyšším než 400 °C, získaný v testu 11 příkladu 1, byl zkoušen na tepelnou stálost tak, že byl zahříván v zatavené skleněné trubičce v množství 20 ml na teplotu 260 °C po dobu 24 hodin. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

T a b u l k a 6

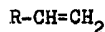
Olej z testu 11 příkladu 1

	původní	po testu
kinematická viskozita při 98,9 °C, mm ² .s ⁻¹	17,6	17,5
kinematická viskozita při 37,8 °C, mm ² .s ⁻¹	131	130

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

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby syntetických mazacích olejů o viskozitním indexu 124 až 134, měřeno podle ASTM 2270/A, bodu tuhnutí -50 °C, tepelné stability odpovídající viskozitní odchylce 0,1 mm².s⁻¹ při 98,9 °C a viskozitní odchylce 1,0 mm².s⁻¹ při 37,8 °C, odolnosti vůči depolymerizaci odpovídající viskozitní odchylce 0,0 mm².s⁻¹ při 98,9 °C a viskozitní odchylce 1,00 mm².s⁻¹ při 37,8 °C, bodu vzplanutí 246 °C a uhlíkatém zbytku 0,01 hmotnostních procent, absolutní viskozitě 5,8 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, z polymerů o bodu varu vyšším než 175 °C, získaných polymerizací n-alfa-olefinů obecného vzorce



ve kterém

R značí alkylový zbytek s 2 až 16 atomy uhlíku, o viskozitách 660 až 5.330 mm².s⁻¹ při 98,9 °C v přítomnosti katalyzátoru tvořeného chloridem titaničitým a polyiminoalanem, v inertní atmosféře nebo atmosféře alespoň částečně substituované vodíkem do tlaku 0,1 MPa, vyznačený tím, že se uvedené polymery podrobí hydrogenizačnímu katalytickému krakování při teplotě 300 až 400 °C při použití katalyzátoru ze skupiny tvořené katalyzátory obsahujícími kyslíčníky nebo siřníky kovů VI. až VIII. skupiny periodického systému prvků a nosičem, výhodně slabě kyselým podle Lewise, přičemž se objem kapaliny na objem katalyzátoru za hodinu pohybuje v rozmezí od 0,1 do 5, s výhodou od 0,25 do 1,5, tlaku vodíku 2,0 až 20 MPa, s výhodou 2,0 až 10 MPa, a získaný produkt se destiluje ve vakuu při teplotě 400 °C, vztaženo na atmosférický tlak, a frakce o bodu varu vyšším než 400 °C se oddělí.