

387388



PATENTE DE INVENCION

387388

| |
|----------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION I.P.C. |
| CLASE <u>610</u> |
| SUBCLASE <u>M</u> |

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACEITES LUBRICANTES
SINTETICOS A PARTIR DE OLEFINAS"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,

entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente N° 26427 A/69,
depositada en Italia, en
30 de Diciembre de 1969.

POOR
QUALITY

387388

29



La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aceites lubricantes sintéticos mediante polimerización de alfa olefinas lineales tales como las generalmente obtenidas del "wax cracking" y que tienen
5 la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R es un radical alquílico que contiene de 2 a 16 átomos de carbono.

Son ya conocidos procedimientos adecuados para obtener aceites sintéticos a partir de mezclas de olefinas.

Entre los procedimientos más conocidos están comprendidos los que utilizan catalizadores catiónicos.
10

En las tres solicitudes de Patentes italianas N° 21956 A/69, N° 21987 A/69 y N° 21988 A/69, depositadas en 12 de Septiembre de 1969 por la propia entidad solicitante, se describen procedimientos de un tal tipo que permiten obtener
15 productos de buenas propiedades.

Por otra parte, se han desarrollado recientemente procedimientos basados en el uso de catalizadores de polimerización estereoespecíficos, como por ejemplo los denominados aniones coordinados, los más conocidos de los cuales son
20 del tipo Ziegler.

Ahorase ha hallado un procedimiento que permite obtener aceites lubricantes sintéticos de muy buenas propiedades mediante la utilización de una clase particular de catalizadores, también del tipo de anión coordinado pero de naturaleza inorgánica, es decir compuestos completamente libres de
25 enlaces metal-carbono.

El sistema catalítico utilizado está constituido por

387388



un complejo activo que contiene aluminio y otro metal, generalmente del grupo de los metales de transición.

Actúa como un mecanismo aniónico.

Los aceites lubricantes obtenidos por medio del procedimiento de la presente invención son con mucho superiores respecto a los aceites minerales procedentes del refino mediante solvente de las fracciones petrolíferas de elevado punto de ebullición, cuyas características, incluso con la adición de aditivos convencionales, no pueden ser suficientemente mejoradas para satisfacer los requerimientos de lubricación cada vez mayores debidos a la evolución en el campo de la construcción de motores.

Los aceites obtenidos mediante la presente invención resultan también notoriamente superiores respecto a los aceites sintéticos producidos a partir de alfa-olefinas lineales por polimerización con $AlCl_3$ o con 2-3 alquilperóxidos, ya que estos catalizadores, que operan mediante el mecanismo catiónico y radicales libres, dan lugar a una cierta isomerización tanto de las olefinas iniciales como del polímero producido que limita sus características.

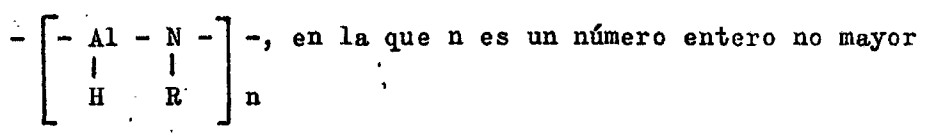
Los aceites lubricantes sintéticos obtenidos con el procedimiento de esta invención presentan, sin adición alguna de aditivos, viscosidades elevadas, índices muy altos de viscosidad (mayores de 135), puntos de desgelación bajos, muy elevada resistencia a la despolimerización, muy buen comportamiento a bajas temperaturas, alta susceptibilidad a los inhibidores de la oxidación y buenas propieda-



387388

des lubricantes.

De acuerdo con este procedimiento, la polimerización de las alfa olefinas lineales o de sus mezclas, de la fórmula general $R-CH=CH_2$, en la que R es un radical alquílico que contiene de 2 a 16 átomos de carbono, con el fin de obtener polímeros líquidos, se lleva a cabo en presencia de un sistema catalítico que comprende un compuesto de un metal de transición del IV al VIII grupo del sistema periódico de los elementos y un compuesto de aluminio, que es un polímero lineal de naturaleza poliimínica de la fórmula:



de 50, preferiblemente entre 4 y 25, y R es un radical alquilo, arilo o cicloalquilo.

Ejemplos de compuestos de metales de transición, son: $TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_4 , $VOCl_3$, $VO(OC_2H_5)_3$, $ZrCl_4$, $FeCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ y similares.

La relación atómica Al/metal de transición en los sistemas catalíticos arriba mencionados, utilizados en la presente invención, deberá estar comprendida entre límites bien definidos.

El procedimiento de la presente invención es, como ya se ha dicho, particularmente aplicable a olefinas solas y a las fracciones provenientes de la destilación de las olefinas obtenidas del "wax cracking", por ejemplo desde C_2 a C_4 , desde C_3 a C_5 , desde C_6 a C_8 , desde C_7 a C_9 , desde C_8 a C_{10} , etc., es decir a mezclas de alfa olefinas, de fácil

387388



adquisición en el mercado.

La reacción de polimerización puede llevarse a cabo con o sin empleo de un solvente.

Cuando no se utiliza solvente alguno, las propias
5 olefinas trabajan como medios de reacción y generalmente el catalizador se forma por adición de los dos componentes del sistema catalítico a las propias olefinas.

Los hidrocarburos que pueden ser utilizados como solventes comprenden hidrocarburos saturados tales como
10 pentanos, hexanos, heptanos, octanos, nonanos, decanos; cicloparafinas tales como ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xilenos; hidrocarburos halogenados tales como clorobenceno, fluorobenceno, diclorobenceno y difluoroben-
15 ceno.

Pueden ser utilizadas mezclas de dichos hidrocarburos.

Generalmente la selección del solvente se lleva a cabo teniendo en cuenta que debe tener un punto de ebullición tal que las olefinas alimentadas y los polímeros obtenidos puedan
20 ser fácilmente recuperados por destilación.

La cantidad puede tener un volumen hasta 10 veces el de las olefinas alimentadas. Por medio de los sistemas catalíticos de esta invención, la reacción de polimerización se lleva a cabo bajo presión de hidrógeno.

25 La presión necesaria de hidrógeno para obtener polímeros comprendidos en la fracción de aceites lubricantes en cuanto a viscosidad, varía de 2 a 100 kg/cm² y preferentemente está

387388

29



comprendida entre 5 y 40 kg/cm². Generalmente, con una presión más elevada se obtiene una producción de aceites con una viscosidad menor y un índice de viscosidad mayor.

La temperatura de polimerización en el procedimiento de la presente invención oscila desde 0° a 200°C, preferentemente entre 80° y 150°C. En general, el aumento de la temperatura, en presencia de hidrógeno, da lugar a mayor producción de aceites lubricantes de viscosidad más baja.

La relación en peso de olefina/compuesto de metal de transición, utilizada en la presente invención, varía desde 10:1 hasta 500:1, preferentemente entre 50:1 y 200:1.

Esta relación varía de acuerdo con la pureza de las olefinas de alimentación, con la ausencia o con la presencia de un solvente, con la temperatura y con la presión del hidrógeno.

El tiempo de reacción puede variar de 1 hora a 5 horas, siendo utilizado generalmente un tiempo de 3 horas.

Mediante el empleo del sistema catalítico de la presente invención, el recipiente de reacción debe ser bien limpiado y secado, y posteriormente lavado por un gas inerte, por ejemplo nitrógeno. Es preferible que las alfa olefinas de alimentación que proceden del "wax cracking" sean sometidas a un tratamiento previo de purificación para eliminar los compuestos que, empobreciendo el catalizador, impidan obtener altas conversiones.

El tratamiento previo puede ser realizado de diferentes

387388

29



formas; con el propio catalizador agotado; con $TiCl_4$ anhidro; con $AlCl_3$ anhidro; con $FeSO_4$ y H_2SO_4 concentrado; por percolación sobre sílice y/o a través de cedazos moleculares.

5 Por lo general, después del tratamiento previo, las olefinas son lavadas con $NaOH$, agua y por último son desaireadas y deshidratadas adecuadamente y mantenidas en un recinto de nitrógeno seco.

10 En la Tabla A se muestra una composición convencional de las olefinas procedentes del "wax cracking".

Tabla A

Composición de alfa-olefinas para "wax cracking" comprendidas entre $C_7 - C_9$.

| | | |
|----|--|-------------|
| | Alfa-olefinas lineales | 79% en peso |
| 15 | Alfa-olefinas ramificadas | 1% " " |
| | Olefinas internas lineales | 5% " " |
| | Olefinas internas ramificadas | 9% " " |
| | Diolefinas | 5% " " |
| | Hidrocarburos saturados | 1% " " |
| 20 | Distribución de acuerdo con el número de átomos de carbono | |
| | C_7 % en peso | 31 |
| | C_8 % " " | 45 |
| | C_9 % " " | 24 |
| | Peso específico a $20^{\circ}C$ | 0,720 |
| 25 | Peso molecular | 111 |
| | Número de bromo, gr./100 gr. | 150 |

Análogamente a las olefinas de alimentación, también

387388



el solvente y los dos componentes del sistema catalítico deben ser mantenidos en un recinto de nitrógeno seco.

El complejo catalítico puede ser previamente formado en uno de los solventes ya indicados o bien puede ser formado "in situ" en las mismas olefinas de la alimentación.

Los productos obtenidos con el procedimiento de la invención presentan muy pocas insaturaciones (generalmente no más de media insaturación por mol) pero es conveniente someterlos a una hidrogenación adicional con el fin de eliminar las insaturaciones residuales.

Por otra parte debe tenerse en cuenta que es posible mezclar aceites de corte obtenidos en diferentes condiciones operativas con la finalidad de obtener un aceite de las propiedades deseadas.

La presente invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos, que se refieren al uso de los catalizadores arriba mencionados. Con tales ejemplos, sin embargo, no se pretende limitar esta invención.

Ejemplo 1

En un autoclave de un litro, provisto de un agitador y de envolvente de circulación del líquido refrigerador, minuciosamente secado, desaireado y termostatzado, fueron introducidos primero 500 cm³ (360 gr) de alfa olefinas comprendidas entre C₇ y C₉, purificadas con 0,2 % de Ti Cl₄. Seguidamente se añadieron 33,90 cm³ de una solución de 1,21 moles de poli-(N-isopropiliminoalano) y 15,55 cm³ de una solución de 2,03 moles de Ti Cl₄ en hexano (5,99 gr de

387388

29



Ti Cl₄).

La relación atómica Al/Ti en la mezcla fue de 1,3;
la relación en peso olefinas/Ti Cl₄ fue 60.

- En el reactor fue introducido entonces hidrógeno
- 5 en la cantidad necesaria para alcanzar una presión de
15 kg/cm² y se calentó entonces bajo agitación hasta la
temperatura de 80°C, durante tres horas. En el transcurso
de la prueba ocurrió que la presión descendió y al mismo
tiempo fue restablecida de forma continua al valor inicial.
- 10 El catalizador fue entonces desactivado por adición de agua
a la mezcla de reacción y agitación de la misma. Después
de separar la fase acuosa, la fase de aceite fue filtrada
y destilada a presión atmosférica para extraer las olefinas
no reaccionadas.
- 15 A continuación se llevó a efecto una destilación en
vacío a la presión absoluta de 1 mm de columna de mercurio,
obteniéndose 18 gr de dímero y 228 gr de aceite. La total
conversión con respecto a las olefinas alimentadas fue de
68,3 % en peso y la producción de aceite fue del 63,3 % en
20 peso.

Las características del aceite obtenido aparecen en la
Tabla I.

TABLA I:



387388

TABLA I

| Características | Método | Aceite sint. del Ejemplo 1 |
|---|-----------------------------|-------------------------------|
| Peso específico a 20°C | ASTM D 1481 | 0,8334 |
| Índice de refracción, n_D^{20} | ASTM D 1747 | 1,4640 |
| 5 Viscosidad cinemática a 99°C, cSt | ASTM D 445 | 20,65 |
| Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt | ASTM D 445 | 136,4 |
| Índice de viscosidad | ASTM D 2270/A | 139 |
| Punto de descongelación, °C | ASTM D 97 | -45 |
| 10 Residuo carbono Ramsbottom, % en peso | ASTM D 524 | 0,05 |
| Número de neutralización, mg KOH/g | ASTM D 974 | < 0,04 |
| Peso molecular | T.V. osmómetro [#] | 680 |
| Número de yodo | I.P. 84 | 19 |
| 15 [#] T.V. Osmómetro: medios para medir la tensión del vapor. | | |

De los datos reseñados en la Tabla I es posible verificar que el aceite sintético obtenido con el procedimiento de la presente invención tiene un alto índice de viscosidad (I.V.) y un bajo punto de descongelación.

20 Del valor del número de yodo y del peso molecular se deduce que el aceite contiene alrededor de 0,5 dobles enlaces por molécula.

Ejemplo 2

25 En un autoclave desaireado de 1 litro fueron introducidos en primer lugar 500 cm³ (360 gr) de C₇ - C₉ alfa olefinas previamente purificadas con 0,2 % de Ti Cl₄.

387388



Seguidamente fueron introducidos 37,30 cm³ de una solución 1,10 molar de poli-(N-butyliminoalano) y 15,55 cm³ de una solución 2,03 molar de Ti Cl₄ en hexano (5,99 gr de Ti Cl₄). La relación atómica Al/Ti en la mezcla fue 1,3; la relación en peso de olefinas/Ti Cl₄ fue 60.

Después de introducir en el reactor una presión de hidrógeno de 15 kg/cm² y calentar durante 3 horas a la temperatura de 80°C, se efectuó una destilación en la fase aceite obteniendo una conversión del 67,5 % en peso con una producción de aceite del 62,4 % en peso con respecto a las olefinas alimentadas.

El aceite producido presentó las características especificadas en la Tabla II.

TABLA II

| 15 Características | Método | Aceite sint. del Ejemplo 2 |
|-------------------------------------|---------------|----------------------------|
| Viscosidad cinemática a 99°C, cSt | ASTM D 445 | 21,35 |
| Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt | ASTM D 445 | 140,1 |
| Índice de viscosidad | ASTM D 2270/A | 139 |
| Punto de descongelación, °C | ASTM D 97 | -45 |

20 Ejemplo 3

En un autoclave desaireado de 1 l, se introdujeron primero 500 cm³ (360 gr) de C₇ - C₉ alfa olefinas previamente purificadas con 0,2 % de Ti Cl₄.

Luego se introdujeron 36,0 cm³ de una solución 1,14 molar de poli-(N-fenil-iminoalano) y 15,55 cm³ de una solución

387388

29



2,03 molar de $TiCl_4$ (5,99 gr de $TiCl_4$).

La relación atómica Al/Ti en la mezcla fue 1,3; la relación en peso olefinas/ $TiCl_4$ fue 60.

Después de introducir en el reactor una presión de 5 hidrógeno de 15 kg/cm^2 y calentar durante 3 horas a la temperatura de 80°C , la fase aceite fue destilada, obteniéndose una conversión del 69,1 % en peso con una producción de aceite del 63,5 % en peso con respecto a las olefinas alimentadas.

10 El aceite producido presentó las características especificadas en la Tabla III.

TABLA III

| Características | Método | Aceite sint. del Ejemplo 3 |
|---|---------------|----------------------------|
| Viscosidad cinemática a 99°C , cSt | ASTM D 445 | 19,91 |
| 15 Viscosidad cinemática a $37,8^\circ\text{C}$, cSt | ASTM D 445 | 128,6 |
| Indice de viscosidad | ASTM D 2270/A | 140 |
| Punto de descongelación, $^\circ\text{C}$ | ASTM D 97 | -46 |

Ejemplo 4

En un autoclave desaireado de 400 cm^3 , fueron introducidos 100 cm^3 (72 gr) de alfa olefinas comprendidas entre C_7 y C_9 , las cuales fueron sometidas previamente a un tratamiento de purificación con 0,2 % de $TiCl_4$. Sucesivamente se introdujeron $5,0 \text{ cm}^3$ de una solución 1,21 molar de poli-(N-isopropil-imino-alano) y $4,65 \text{ cm}^3$ de una solución 1,0 molar de VCl_4 en tolueno.

387388

29



La relación atómica Al/V en la mezcla fue 1,3; la relación en peso olefinas/VCl₄ fue 80.

Después de introducir hidrógeno en el reactor hasta una presión de 15 kg/cm² y calentar durante 3 horas a la temperatura de 80°C, el catalizador fue desactivado, la fase aceite fue destilada obteniéndose una conversión del 65 % en peso y una producción de aceite del 61,3 % en peso con respecto a las olefinas alimentadas.

El aceite producido presentó las características especificadas en la Tabla IV.

TABLA IV

| Características | Método | Aceite sint. del Ejemplo 4 |
|-------------------------------------|---------------|----------------------------|
| Viscosidad cinemática a 99°C, cSt | ASTM D 445 | 14,25 |
| Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt | ASTM D 445 | 87,77 |
| 15 Índice de viscosidad | ASTM D 2270/A | 141 |
| Punto de descongelación, °C | ASTM D 97 | -48 |

Ejemplo 5

Operando como en el ejemplo 4, fueron añadidos sucesivamente a los 100 cm³ (72 gr) de olefinas C₇ - C₉, 15,3 cm³ de la solución 1,21 molar de poli-(N-isopropil-imino-alano) y 1,2 gr de Fe Cl₃ anhidro.

La relación atómica Al/Fe en la mezcla fue 2,5; la relación en peso olefinas/Fe Cl₃ fue 60.

Después de introducir hidrógeno en el reactor hasta una presión de 15 kg/cm² y calentar durante 3 horas a la tempera-

387388

29



tura de 80°C, la fase aceite fue destilada obteniéndose una conversión del 64 % en peso y una producción de aceite del 60,2 % en peso con respecto a las olefinas alimentadas.

El aceite presentó las características especificadas en la Tabla V.

TABLA V

| Características | Método | Aceite sint. del Ejemplo 5 |
|-------------------------------------|---------------|----------------------------|
| Viscosidad cinemática a 99°C, cSt | ASTM D 445 | 51,40 |
| Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt | ASTM D 445 | 369,4 |
| 10 Índice de viscosidad | ASTM D 2270/A | 133,4 |
| Punto de descongelación, °C | ASTM D 97 | -42 |

Ejemplo 6

El aceite del ejemplo 1 fue hidrogenado para saturar por completo los dobles enlaces olefínicos.

15 La hidrogenación se efectuó en autoclave utilizando un catalizador a base de Pt, soportado en alúmina en las siguientes condiciones: temperatura 180°C, presión de hidrógeno 50 kg/cm², tiempo 2 horas.

Las características del aceite hidrogenado se indican en la Tabla VI.

TABLA VI:

387388

29



TABLA VI

| Características | Método | Aceite hidrogenado del Ejemplo 6 |
|---------------------------------------|---------------|----------------------------------|
| Peso específico a 20°C | ASTM D 1481 | 0,8321 |
| Indice de refracción, n_D^{20} | ASTM D 1747 | 1,4623 |
| 5 Viscosidad cinemática a 99°C, cSt | ASTM D 445 | 21,42 |
| Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt | ASTM D 445 | 143,8 |
| Indice de viscosidad | ASTM D 2270/A | 138 |
| Punto de descongelación, °C | ASTM D 97 | -42 |
| Residuo carbono Ramsbottom, % en peso | ASTM D 524 | 0,07 |
| 10 Número de neutralización, mg KOH/g | ASTM D 974 | <0,04 |
| Peso molecular | I.P. 84 | 690 |

Comparando estas características con las del aceite no hidrogenado del ejemplo 1, es posible deducir que la hidrogenación no altera substancialmente las propiedades del aceite, que permanecen por tanto muy satisfactorias.

Ejemplos 7 - 10

Se operó de forma similar a la del ejemplo 1, con la diferencia de que las relaciones atómicas Al/Ti utilizadas eran distintas de 1,3. En el ejemplo 7 la relación Al/Ti fue 1,0, en el ejemplo 8 fue 1,15, en el ejemplo 9 fue 1,45 y en el ejemplo 10 fue 2,0.

La conversión resultó muy baja solamente con la relación Al/Ti = 1,0 (12 % en peso con respecto a las olefinas alimentadas), mientras que con las otras relaciones osciló



387388

entre el 62 y el 68 %.

Las características de los aceites obtenidos con relación variable Al/Ti, quedan indicadas en la Tabla VII.

TABLA VII

| 5 Características | Método | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. 10 |
|-------------------------------------|---------------|-------|-------|-------|--------|
| Relación atómica Al/Ti | | 1,0 | 1,15 | 1,45 | 2,0 |
| Viscosidad cinemática a 99°C, cSt | ASTM D 445 | 8,55 | 24,93 | 16,78 | 12,42 |
| Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt | ASTM D 445 | 54,26 | 173,5 | 107,9 | 73,11 |
| Indice de viscosidad | ASTM D 2270/A | 130 | 137 | 140 | 143 |
| 10 Punto de desgelación, °C | ASTM D 97 | -43 | -43 | -46 | -45 |

De esta tabla es posible deducir que pueden obtenerse aceites con diferentes características según la relación Al/Ti utilizada.

Ejemplo 11

15 Se refiere a la prueba de estabilidad Shear efectuada con el aceite sintético hidrogenado sin aditivos del ejemplo 6.

La prueba se llevó a cabo por medio de un oscilador sónico Raytheon (ASTM D 2603 - 67 T) durante un tiempo de 15 minutos y a una temperatura de 100°F (37,8°C).

20 Al final se midió la variación de la viscosidad a la temperatura de 210°F (99°C).

Los resultados se indican en la Tabla VIII.

TABLA VIII:

387388



TABLA VIII

Viscosidad cinemática, cSt a 99°C

| Tipo de aceite | Inicial | Después de la prueba de estabilidad Shear | Variación de la viscosidad cinemática cSt a 99°C |
|--|---------|---|--|
| Aceite sintético hidrogenado del Ejemplo 6 | 21,42 | 21,20 | 0,22 |

5 Estos resultados indican que el aceite sintético hidrogenado presenta una muy alta resistencia a la despolimerización.

Ejemplo 12

10 Este ejemplo se refiere a la determinación de las características lubricantes llevada a cabo con el aceite sintético hidrogenado sin aditivos del ejemplo 6, y con un aceite mineral comercial extraído con un solvente, también sin aditivos y teniendo aproximadamente la misma viscosidad (20,90 cSt a 210°F, es decir a 99°C). La determinación se
15 efectuó examinando los aceites en el aparato de 4 esferas (Shell Four Ball Wear Tester), tomando como medida de las propiedades lubricantes de los aceites el desgaste diametral producido en el metal. Las pruebas se efectuaron a 600 r/m, a 80°C, con 15 kg de carga durante 2 horas.

20 Los resultados se expresan en la Tabla IX

TABLA IX

| Tipo de aceite | desgaste diametral, mm |
|--|------------------------|
| Aceite sintético hidrogenado del Ejemplo 6 | 0,66 |
| Aceite mineral extraído con solvente | 0,80 |

387388

29



Estos resultados muestran que el aceite sintético hidrogenado obtenido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención presenta propiedades lubricantes mejores que las del aceite convencional extraído con solvente.

5 Ejemplos 13 - 14

Fueron similares al ejemplo 1 con la diferencia de que se utilizaron presiones distintas de 15 kg/cm² y precisamente 5 kg/cm² en el ejemplo 13 y 40 kg/cm² en el ejemplo 14. La conversión total y la producción de aceite fueron respectivamente del 65 % en peso y del 60,5 % en peso en el ejemplo 13 y del 72,8 % y 65,8 % en peso en el ejemplo 14.

Las características de los dos aceites se especifican en la Tabla X.

TABLA X

| 15 | Características | Método | Aceite sint. ej. 13 | Aceite sint. ej. 14 |
|----|---|--------------------|---------------------|---------------------|
| | Peso específico a 20°C | ASTM D 1481 | 0,8377 | 0,8294 |
| | Índice de refracción n _D ²⁰ | ASTM D 1747 | 1,4675 | 1,4620 |
| | Viscosidad cinemática a 99°C, cSt | ASTM D 445 | 52,5 | 13,98 |
| | Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt | ASTM D 445 | 361,3 | 84,68 |
| 20 | Índice de viscosidad | ASTM D 2270/A | 133 | 142 |
| | Punto de descongelación, °C | ASTM D 97 | -42 | -48 |
| | Residuo carbono Ramsbottom, % en peso | ASTM D 524 | 0,05 | 0,04 |
| | Peso molecular | T.V. Osmómetro 890 | | 640 |

De los resultados de la tabla X se deduce que operando

387388

29



con diferentes presiones, pueden obtenerse aceites comprendidos en un amplio campo de viscosidad y con altos índices de viscosidad.

Generalmente, a una mayor viscosidad corresponde un menor índice de viscosidad.

Ejemplos 15 - 16

Fueron similares al ejemplo 1 con la diferencia de que las reacciones de polimerización fueron efectuadas a temperatura diferente de 80°C, y precisamente a 25°C y 100°C. La conversión y la producción de aceite fueron, respectivamente, del 28 % y del 24 % en peso en el ejemplo 15; del 65 % y del 57 % en el ejemplo 16. Las características de ambos aceites se expresan en la Tabla XI.

TABLA XI

| 15 | Características | Método | Aceite sint. Ej. 15 | Aceite sint. Ej. 16 |
|----|-------------------------------------|---------------|---------------------|---------------------|
| | Peso específico a 20°C | ASTM D 1481 | 0,8348 | 0,8338 |
| | Índice de refracción n_D^{20} | ASTM D 1747 | 1,4662 | 1,4648 |
| | Viscosidad cinemática a 99°C, cSt | ASTM D 445 | 34,7 | 20,03 |
| | Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt | ASTM D 445 | 252,7 | 135,2 |
| 20 | Índice de viscosidad | ASTM D 2270/A | 134 | 138 |
| | Punto de descongelación, °C | ASTM D 97 | -42 | -43 |

De los resultados arriba indicados es posible deducir que realizando la polimerización a baja temperatura se reduce la conversión y aumenta la viscosidad del aceite, en tanto que a temperatura elevada aumenta la conversión y disminuye la



387388

viscosidad del aceite. Generalmente, a mayor viscosidad corresponde un menor índice de viscosidad y viceversa.

Ejemplo 17

Fue análogo al del ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizó un solvente.

En el autoclave de 1 litro se introdujeron 290 cm³ (191 gr) de hexano, 13,5 cm³ de una solución 1,21 molar de poli-(N-isopropilimina alano), 200 cm³ de alfa-olefinas C₇ - C₉ (144 gr), y finalmente 6,2 cm³ de solución 2,03 molar de Ti Cl₄.

El complejo catalítico se formó también en este caso "in situ".

La relación atómica Al/Ti fue 1,3; la relación en peso olefinas/Ti Cl₄ fue 60; la relación en peso olefinas/solvente fue 0,75.

Después de introducir en el autoclave una presión de hidrógeno de 15 kg/cm² y calentar durante 3 horas a una temperatura de 80°C, la fase aceite se destiló, obteniéndose una conversión del 55,0 % y una producción de aceite del 43,7 % en peso.

Las características del aceite producido se muestran en la Tabla XII.

TABLA XII:

387388



TABLA XII

| Características | Método | Aceite sint. del Ejemplo 17 |
|--|---------------|--------------------------------|
| Peso específico a 20°C | ASTM D 1481 | 0,8326 |
| Indice de refracción n_D^{20} | ASTM D 1747 | 1,4650 |
| 5 Viscosidad cinemática a 99°C, cSt | ASTM D 445 | 18,64 |
| Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt | ASTM D 445 | 128,5 |
| Indice de viscosidad | ASTM D 2270/A | 137 |
| Punto de descongelación, °C | ASTM D 97 | -46 |

Ejemplo 18

10 Fue análogo al ejemplo 1 con la diferencia de que la reacción de polimerización se efectuó durante un tiempo de 1,5 horas.

La conversión y la producción de aceite fueron, respectivamente, del 67,1 % y del 62,5 % en peso con respecto a las 15 olefinas alimentadas.

Las características del aceite producido se expresan en la Tabla XIII.

TABLA XIII:



387388

TABLA XIII

| Características | Método | Aceite sint. del Ejemplo 18 |
|--|---------------|--------------------------------|
| Peso específico a 20°C | ASTM D 1481 | 0,8331 |
| Indice de refracción n_D^{20} | ASTM D 1747 | 1,4650 |
| 5 Viscosidad cinemática a 99°C, cSt | ASTM D 445 | 20,32 |
| Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt | ASTM D 445 | 134,2 |
| Indice de viscosidad | ASTM D 2270/A | 139 |
| Punto de descongelación, °C | ASTM D 97 | -44 |

Comparando estos resultados con los del ejemplo 1, es posible deducir que pueden ser obtenidos aceites con buena producción y con muy buenas características, realizando también la reacción de polimerización durante un tiempo de 1,5 horas.

N O T A

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la

20 descrita en la solicitud de Patente Nº 26427 A/69, depositada en Italia en 30 de Diciembre de 1969, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes

25 reivindicaciones:

387388

29



1ª.- Procedimiento para la obtención de aceites lubricantes sintéticos a partir de olefinas, particularmente mediante polimerización de alfa olefinas lineales, tomadas solas o de una fracción que las contenga, de la fórmula
5 general $R-CH=CH_2$, en la que R es un radical hidrocarburo de 2 a 16 átomos de carbono, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de un sistema catalítico de naturaleza inorgánica que comprende:

a) un compuesto de un metal de transición del IV al
10 VIII grupo del sistema periódico de los elementos, juntamente con

b) un compuesto de aluminio, constituido por un polímero lineal de naturaleza poliimínica, de la fórmula



en la que n es un número inferior a 50 y R es un radical hidrocarburo.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de polimerización se escoge
20 entre $-30^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la presión se escoge de forma que mantenga el sistema en una fase líquida.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª,
25 caracterizado porque las relaciones olefina/compuesto de metal de transición oscilan entre 10:1 y 500:1, preferible-

py.



387388

mente entre 50:1 y 200:1.

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque se opera en presencia de un solvente hidrocarburo.

5 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, caracterizado porque el solvente se escoge en la clase de los hidrocarburos saturados, de las cicloparafinas, de los hidrocarburos aromáticos, o de los halogenados o de sus mezclas.

10 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque los hidrocarburos saturados se escogen preferiblemente entre pentanos, hexanos, heptanos, octanos, nonanos y decanos.

15 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque las cicloparafinas se escogen preferiblemente entre ciclohexanos y alquilciclohexanos.

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque el solvente aromático se escoge preferiblemente entre benceno y tolueno.

20 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque el solvente hidrocarburo halogenado se escoge entre mono y diclorobencenos, y mono y difluorobencenos.

25 11^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 5^a a 10^a, caracterizado porque el volumen del solvente utilizado es hasta 10 veces la alimentación olefínica.

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque los medios de reacción se constituyen por la

387388

29



propia alimentación olefínica.

13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se opera bajo una presión de hidrógeno.

5 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado porque la presión de hidrógeno varía entre 2 y 100 kg/cm², preferentemente entre 5 y 40 kg/cm².

15 15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo durante un tiempo inferior a 5 horas.

16ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación atómica Al/metal de transición está comprendida entre 1,0 y 2,5, siendo preferiblemente alrededor de 1,3.

15 17ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente a) del sistema catalítico se escoge entre Ti Cl₄, Ti Cl₃, VCl₄, VO Cl₃, VO(OC₂H₅)₃, Zr Cl₄, Fe Cl₃, Ni Cl₂ y Co Cl₂.

20 18ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las olefinas de alimentación están constituidas por alfa olefinas lineales solas o por fracciones obtenidas por la destilación de las olefinas procedentes del proceso del "wax cracking".

25 19ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fracción obtenida por destilación de las olefinas procedentes del proceso del "wax cracking" se somete a un proceso de purificación previo a la



387388

polimerización.

20ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque mediante la polimerización, en presencia de hidrógeno, de olefinas de fórmula $R-CH=CH_2$, en la que R es un radical hidrocarburo de 2 a 16 átomos de carbono, se obtienen aceites lubricantes sintéticos que presentan alrededor de 1 insaturación por cada 2 moléculas olefínicas.

21ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACEITES LUBRICANTES SINTETICOS A PARTIR DE OLEFINAS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de veintiseis hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 29 de Diciembre de 1970.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEI
P. O. Firmado W. Stühell-Slaner