



(11)

EP 2 357 219 B9

(12)

KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(15) Korrekturinformation:

Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)
Korrekturen, siehe
Beschreibung Abschnitt(e) 14
Ansprüche DE 1

(51) Int Cl.:

C10G 45/46 (2006.01) **C10G 45/48** (2006.01)
C10G 45/44 (2006.01)

(48) Corrigendum ausgegeben am:

04.06.2014 Patentblatt 2014/23

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des

Hinweises auf die Patenterteilung:
02.10.2013 Patentblatt 2013/40

(21) Anmeldenummer: **10001605.4**(22) Anmeldetag: **17.02.2010**(54) **Verfahren zur Herstellung von naphthenischen Prozessölen durch Hydrierung**

Method for manufacturing naphthenic process oils through hydrogenation

Procédé de fabrication d'huiles ramollissantes naphténiques par hydrogénéation

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
 HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
 PT RO SE SI SK SM TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:
RS

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

17.08.2011 Patentblatt 2011/33

(60) Teilanmeldung:

13186687.3 / 2 682 449(73) Patentinhaber: **Klaus Dahleke KG
 20457 Hamburg (DE)**(72) Erfinder: **Hansen, Nils
 20457 Hamburg (DE)**

(74) Vertreter: **Kossak, Sabine
 Harmsen - Utescher
 Rechtsanwälte - Patentanwälte
 Neuer Wall 80
 20354 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A1- 0 214 717 WO-A1-92/14779
 US-A- 4 521 296 US-A- 5 091 007
 US-A1- 2005 272 850**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von naphthenischen Prozessölen mit einem hohen Anteil an naphthenischen Kohlenwasserstoffen und einem Gehalt an polycyclischen Aromaten von weniger als 3 Gew.-% nach IP 346.

[0002] Unter Prozessölen werden allgemein Kohlenwasserstoffgemische verstanden, die im Schmierölbereich sieden, jedoch üblicherweise nicht als und auch nicht in Verbindung mit Schmierölen eingesetzt werden. Die Prozessöle werden bei der Raffination von Erdöl gewonnen. Das Rohöl wird einer atmosphärischen Destillation unterzogen, wobei alle Produkte abgetrennt werden, welche unter Normaldruck bis etwa 350°C sieden. Als Rückstand nach dem Abdestillieren erhält man ein Gemisch aus Bitumen, Asphaltene, Wachsen und Schwerölen. Die Schweröle werden zu verschiedenen Produkten weiterverarbeitet, neben Schmierölen auch zu den Prozessölen, die vorzugsweise als Weichmacher verwendet werden.

[0003] Die Prozessöle werden dabei je nach ihrem Gehalt an aromatischen Kohlenstoffatomen (C_A), naphthenischen Kohlenstoffatomen (C_N) und paraffinischen Kohlenstoffatomen (C_P), gemessen nach ASTM D 2140, unterschieden.

Aromatische Prozessöle weisen teilweise unerwünscht große Mengen von polycyclischen Aromaten (PCA) auf. Unter polycyclischen Aromaten werden Verbindungen mit mehr als 2 kondensierten Aromatenkernen verstanden. Da die polycyclischen Aromaten, wie dass Benzo[a]pyren, in Verdacht stehen, krebserregend zu sein, sind bereits in der Vergangenheit Prozessöle mit hohem PCA-Gehalt nur noch eingeschränkt verwendet worden.

[0004] Gemäß der europäischen Richtlinie 769/76, ergänzt durch die Richtlinie 69/2005 vom 16. November 2005, ist nun eine Verwendung von Prozessölen nur noch zulässig, sofern diese einen Gehalt an polycyclischen Aromaten von weniger als 3 Gew.-%, gemessen nach der Methode IP 346, aufweisen.

[0005] Neben den Prozessölen mit hohen aromatischen Gehalten gibt es eine weitere Gruppe der häufig angewandten Prozessöle, die naphthenischen Öle. Die naphthenischen Öle zeichnen sich durch einen hohen Grad an Cycloalkanen aus, können jedoch einen höheren Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen als paraffinische Öle aufweisen. Entsprechend zeigen naphthenische Öle bessere Löseeigenschaften gegenüber Kautschuk als paraffinische Öle und lassen sich besser verarbeiten. Naphthenische Prozessöle für medizinische Produkte weisen üblicherweise keinen oder nur einen geringen Anteil Aromaten auf.

[0006] Die entsprechenden Prozessöle, die noch einen Gehalt an polycyclischen Aromaten von mehr als 3 Gew.-% nach IP 346 aufweisen, müssen künftig entweder als Sondermüll entsorgt werden oder können allenfalls dem Heizöl zugeschlagen werden, wobei die Verbrennung von dem Nachteil begleitet ist, dass bei Verbrennung des Heizöls höhere Schwefelemissionen entstehen. Auf Grund der geänderten Gesetzgebung dürfen daher solche Produkte zur Verringerung des Schwefelausstoßes künftig nicht mehr dem Heizöl zugeschlagen werden. Eine Verbrennung ist allenfalls noch in Anlagen mit speziellen Filtern zulässig. Zudem fallen auch bei der Produktion von Prozessölen mit einem niedrigen Gehalt an polycyclischen Aromaten, wie beispielsweise den Prozessölen TDAE und MES, Extraktionsrückstände mit einem hohen Gehalt an PCA an. Auch diese müssen künftig entsorgt werden bzw. dem Heizöl zugeschlagen werden.

[0007] Eine Möglichkeit, Prozessöle mit einem niedrigen Gehalt an polycyclischen Aromaten zu gewinnen, ist es, einen Primär-Extrakt, der durch Extraktion eines aus Mineralöl stammenden Schmierölestills gewonnen wird, erneut zu extrahieren. Ein solches Verfahren ist in der EP 0 417 980 B1 beschrieben. Das dabei erhaltene Prozessöl, z.B. TDAE, weist einen Gehalt von polycyclischen Aromaten auf, der geringer als 3 Gew.% nach IP 346 ist. Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, dass als Sekundärextrakt, d.h. als "untere Phase", die aus der zweiten Extraktionskolonne abgegriffen wird, ein Produkt mit einer hohen Konzentration an polycyclischen Aromaten von bis zu 15 oder sogar über 20 Gew.% erhalten wird.

[0008] Aus der US 4,521,296 A ist ein Verfahren zur Herstellung eines Kühlaggregatöls aus einem minderwertigen naphthenischen Rohöl bekannt. Hierbei wird ein Vakuumdestillat zunächst einer Extraktion unterzogen, um gezielt den Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen einzustellen. Der so erhaltene Extrakt wird dann hydriert, um den Gehalt an polzyklischen Aromaten weiter zu senken.

[0009] Die US 5,091,007 beschreibt ebenfalls Prozessöle mit naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die offebarten Prozessöle haben dabei einen Anteil an naphthenischen Kohlenwasserstoffen zwischen 30 und 40 Gew.-%. Bevorzugt werden diese Prozessöle als Weichmacher für natürlichen oder synthetischen Kautschuk oder als Zusatz für Druckfarben eingesetzt.

[0010] Ein weiteres Prozessöl mit einem sehr hohen Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist aus der WO 92/14779 A1 bekannt. Dieses Prozessöl enthält einen Anteil von aromatischen Kohlenwasserstoffen zwischen 30 und 55 Gew.-%. Das Prozessöl wird als Weichmacher in Kautschuk und als Extenderöl eingesetzt.

[0011] Auch in der US 2005/272850 A1 wird ein Weichmacheröl für Kautschuk beschrieben. Dieses Weichmacheröl wird aufwendig durch Mischung eines paraffinischen Grundöls und eines naphthenischen Grundöls geblandet, die beide zuvor einem Hydrotreating ausgesetzt wurden.

[0012] Die EP 0 214 717 A1 beschreibt weiterhin ein Hydrierungsverfahren, bei dem Prozessöle einer Hydrierung unterzogen werden, um den Gehalt an polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu reduzieren.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren bereitzustellen, das eine Aufarbeitung der Prozessrückstände mit hohem PCA-Anteil erlaubt, wobei die erhaltenen Prozessöle kennzeichnungsfrei sein sollen, d.h. einen PCA-Gehalt von geringer als 3 Gew.-%, bestimmt nach IP 346, aufweisen sollen. Das Verfahren soll eine umweltfreundliche Nutzung, des kennzeichnungspflichtigen DAE, der Sekundärextrakte und der Extraktionsrückstände aus der Gewinnung anderer Prozessöle erlauben. Zudem sollen die erhaltenen Prozessöle qualitativ so hochwertig sein, dass sie den Standardanforderungen der gängigen Prozessöle, z.B. als Weichmacher oder Extenderöl in Kautschuken oder Kautschukmischungen, als Öle in Druckfarben, als Transformatorenöle oder als Feedstock für die Herstellung hochwertiger Öle, z.B. von TDAE, und/oder als Metallbearbeitungsöle genügen.

[0014] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von naphthenischen Prozessölen, die eine Kohlenstoffverteilung C_A zu C_N zu C_P von 0 bis 30 Gew.-% zu 45 bis 65 Gew.-% zu 20 bis 55 Gew.-%, bestimmt nach ASTM D 2140, und einen Gehalt an polycyclischen Aromaten (PCA) von weniger als 3 Gew.% nach IP 346 aufweisen,

dadurch gekennzeichnet, dass

ein Prozessöledukt, das einen Gehalt an polycyclischen Aromaten von mindestens 3 Gew.-%, bestimmt nach IP 346, und einen Anteil von naphthenischen Kohlenwasserstoffatomen $C_N \leq 25$ Gew.-% aufweist, unter Verwendung eines Metallkatalysators mit Wasserstoff hydriert wird bei Temperaturen von 200 bis 400°C und Drücken von 80 bis 250 bar und

- a) das eingesetzte Prozessöledukt ein Sekundärextrakt aus der TDAE- oder MES-Herstellung ist,
- b) das eingesetzte Prozessöledukt ein DAE ist oder
- c) das eingesetzte Prozessöledukt eine Mischung von Sekundärextrakt und DAE ist.

[0015] Weitere Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche oder nachfolgend beschrieben.

[0016] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Prozessöledukt mit Wasserstoff unter den genannten Bedingungen über einen Metallkatalysator geleitet.

[0017] Als Katalysator werden bevorzugt Übergangsmetallkatalysatoren auf einem Träger verwendet. Bevorzugte Metallkatalysatoren sind Kobalt-, Nickel-, Molybdän-, Chrom-, Vanadium-, Nickel-Molybdän-Katalysatoren, Chrom-Vanadium-Katalysatoren, Metalloxide, Metallsulfide oder Kombinationen daraus. Als Trägersubstanzen haben sich die in der Technik üblichen Substanzen wie z.B. Aluminiumoxid oder Zeolithe bewährt. Grundsätzlich können übliche Hydrierkatalysatoren für die Hydrierung eingesetzt werden.

[0018] Die Hydrierung wird bevorzugt bei Temperaturen von 250 bis 400 °C, besonders bevorzugt 300 bis 375 °C, durchgeführt. Der Reaktor wird bevorzugt mit einem Druck von 80 bis 200 bar betrieben. Die Hydrierung wird bevorzugt mit einer mittleren Verweilzeit von 6 bis 60 min durchgeführt.

[0019] Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Prozessöle erhalten, die einen Anteil an naphthenischen Kohlenwasserstoffatomen von C_N 30 bis 65 Gew.-%, bestimmt nach ASTM D 2140, aufweisen. Überraschenderweise lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Prozessöle gewinnen, deren C_N -Gehalt > 40 bzw. 45 Gew.-% ist, siehe ASTM D 2140. Nach der bisherigen herrschenden Meinung und entsprechend der ASTM D 2140 ist in Prozessölen maximal ein Gehalt von 45 Gew.-% naphthenischen Kohlenwasserstoffatomen möglich. Die erhaltenen Prozessöle weisen zudem einen Gehalt von weniger als 3 Gew.-% polycyclischen Aromaten, bestimmt nach IP 346, auf.

[0020] Als Edukt für die Hydrierung werden Prozessöledukte eingesetzt, die einen Gehalt an polycyclischen Aromaten von > 3 Gew.-%, bestimmt nach IP 346, aufweisen, bevorzugt einen Gehalt an polycyclischen Aromaten von 10 bis 30 Gew.-%. Solche geeigneten Prozessöledukte sind beispielsweise die bei der TDAE- oder MES-Herstellung anfallenden Sekundärextrakte. Ein solches Verfahren ist aus der EP 0 417 980 B1 bekannt. Der dort erwähnte Sekundärextrakt kann als Einsatzstoff für das erfindungsgemäße Verfahren genutzt werden. Durch Wahl des Eduktes und ggf. Mischung verschiedener Ausgangsextrakte können bestimmte Kohlenwasserstoffverteilungen der Produkte gezielt erreicht werden. Ebenso ist DAE (Destillate Aromatic Extract) ein geeignetes Edukt für das erfindungsgemäße Verfahren.

[0021] Zur Gewinnung eines herkömmlichen TDAEs wird üblicherweise Rohöl einer atmosphärischen Destillation zur Abtrennung von Gas, Naphtha und Kerosinfraktionen unterzogen. Der atmosphärische Rückstand wird in einer Vakuumdestillation in einen Vakuumrückstand und ein oder mehrere Destillate aufgetrennt. Das Destillat wird anschließend in einer Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel in ein Raffinat und einen Extrakt (Primärextrakt), das DAE, aufgetrennt. Aus dem Raffinat werden Grundöl und Wachse erhalten. Eine zweite Extraktion des Primärextrakts liefert das TDAE, wobei bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen ein Prozessöl erhalten werden kann, das einen Gehalt an polycyclischen Aromaten ≤ 3 Gew.-% aufweist. Außerdem fällt bei der zweiten Extraktion ein weiterer Extrakt, der Sekundärextrakt an.

[0022] Als Edukt für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren Herstellung von Prozessölen ist auch DAE (Destillate Aromatic Extract) geeignet. Bei DAE handelt es sich um hocharomatische Prozessöle. Beispiele für DAE sind die bei der Klaus Dahleke KG erhältlichen Produkte

Tudalen®65 (C_A = 40 Gew.-%, C_N = 25 Gew.-%, C_P = 35 Gew.-%; PCA nach IP346 > 15 Gew.-%)

5

Tudalen®81 (C_A = 43 Gew.-%, C_N = 24 Gew.-%, C_P = 33 Gew.-%; PCA nach IP346 > 15 Gew.-%)

10

[0023] Die naphthenischen Prozessöle lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren in hohen Ausbeuten erhalten. Beispielsweise konnte bei der Hydrierung von DAEhohe Ausbeuten von bis zu 100 % erhalten werden. Es fallen bei entsprechender Verfahrensführung keine kennzeichnungspflichtigen, umweltschädlichen Prozessöle mehr an. Vielmehr können über das erfindungsgemäße Verfahren aus dem kennzeichnungspflichtigen und umwelttechnisch bedenklichen DAE naphthenische, kennzeichnungsfreien Prozessöle erhalten werden.

[0024] In einer Ausführungsform des Verfahrens wird ein Eduktgemisch aus DAE und Sekundärextrakt eingesetzt. Es hat sich gezeigt, dass durch Wahl des Eduktgemisch der Glasübergangspunkt T_g der Prozessöle eingestellt werden kann. Überraschenderweise weisen erfindungsgemäß aus einen DAE/Sekundärextraktgemisch hergestellte Prozeßöle, bei gleichem C_A-Gehalt unterschiedliche T_g abhängig vom Ausgangsgemisch auf. Der T_g lässt sich dabei z.B. zwischen -52°C - +45°C variieren. Bevorzugt werden Mischungen von 75 % zu 25 % bis 25 % zu 75 % Sekundärextrakt zu DAE eingesetzt. Durch die Wahl eines Prozessöls mit einer bestimmten Glasübergangstemperatur ist eine Steuerung der dynamischen Eigenschaften des späteren Kautschukprodukts möglich.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es somit, ein Prozessöledukt, das einen hohen Gehalt an polycyclischen Aromaten hat und somit gemäß der neuen EU-Richtlinie nicht mehr vertrieben werden darf sowie ohnehin aus gesundheitlicher und umweltpolitischer Sicht bedenklich ist, zu einem hochwertigen Produkt umzuwandeln. Zu dem lassen sich die Ausgangsstoffe so einer anderen Verwendung zuführen und müssen nicht mehr dem Heizöl zu gegeben werden. Durch die Vermeidung von Heizöl wird daher auch der CO₂-Ausstoß reduziert. Überraschenderweise zeigt dabei das erhaltene naphthenische Prozessöl trotz des geringen Gehaltes an PCA je nach Reaktionsbedingungen noch einen hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffatomen C_A, der bevorzugt zwischen 0 und 30 Gew.-%, bestimmt nach ASTM D 2140, liegt. Bevorzugt liegt die Summe aus C_A und C_N zwischen 50 und 70. Ein hoher Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen im Prozessöl verbessert die Nassrutschfestigkeit eines Autoreifens und das Kurvenfahrverhalten auch auf trockener Straße, ein hoher C_N-Gehalt des Prozessöls verbessert den Rollwiderstand eines Autoreifens.

[0026] Das erfindungsgemäß hergestellte Prozessöl wird als Weichmacher oder Extenderöl für Kautschuke und Kautschukmischungen, basierend auf natürlichen und synthetischen Kautschuken, oder thermoplastische Elastomere eingesetzt. Ebenso kann es als Rohstoff für medizinische oder technische Weißöle, als Druckfarbenöl, z.B. für Bunt- und Schwarzfarben beim Zeitungsdruck, Transformatorenöl, Trennmittel im Bautenschutz oder spezielles Metallbearbeitungsöl verwendet werden, auch bei der Industriefetherstellung findet es Verwendung. Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäß hergestellte Prozessöl als Weichmacher in Reifen oder technischen Gummiwaren, als Weißöl oder als Metallbearbeitungsöl, z.B. beim Ziehen von Kupferdraht, eingesetzt.

[0027] Wenn als Edukt für das erfindungsgemäße Verfahren ein DAE eingesetzt wird, werden die erfindungsgemäß hergestellten Prozessöle bevorzugt als Weichmacher oder Extenderöl für Kautschuke oder Kautschukmischungen, basierend auf natürlichen und synthetischen Kautschuken, besonders bevorzugt Reifen, verwendet.

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der Figuren beispielhaft erläutert. Es zeigt:

- 45 Figur 1: Ein Fließbild des aus dem Stand der Technik bekannten Extraktionsverfahrens zur Herstellung von TDAE und MES.
 Figur 2: Ein Fließbild einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.
 Figur 3: Ein Fließbild einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

50 [0029] Figur 1 zeigt den zweiten Extraktionsschritt der herkömmlichen Extraktion zur Herstellung von TDAE oder MES. Einer Extraktionskolonne 1 wird dabei der Primär-Extrakt 2 zugeführt. Der Primär-Extrakt ist eine Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffverbindungen, darunter aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen und polycyclische Aromaten. Gleichzeitig wird über die Leitung 3 Lösungsmittel in die Extraktionskolonne gegeben. Am Kopf der Kolonne wird das Raffinat 4, z.B. ein TDAE oder MES entnommen. Gleichzeitig wird dem Kolonnensumpf ein Sekundärextrakt 5 entnommen, der einen hohen Anteil polycyclischer Aromaten enthält.

[0030] In Figur 2 ist der Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens zu erkennen. Ein Prozessöl 5 mit einem hohen Anteil polycyclischer Aromaten, wie es beispielsweise aus dem in Figur 1 gezeigten Verfahren erhalten wird, wird einem Hydrierungsreaktor 6 zugeführt und dort mit Wasserstoff hydriert. Dem Hydrierungsreaktor 6 werden ein naphthenisches Prozessöl 7 und ein Stripöls 8 entnommen. Das naphthenische Prozessöl 7 hat einen PCA-Gehalt von unter 3 Gew.-

%. In einer weniger bevorzugten Ausführungsform kann das Verfahren auch so durchgeführt werden, dass Endprodukte mit einem relativ hohen Restgehalt an Aromaten, deren PCA-Gehalt gemäß IP 346 > 3 Gew.-% sein kann, erhalten werden. Diese relativ hocharomatischen Fraktionen können über Leitung 9 dem Primäreextrakt 2 zugegeben oder alternativ in die Extraktionskolonne 1 gegeben werden und sind als Feedstock für die Herstellung kennzeichnungsfreier Prozessöle sowohl alleine als auch im Gemisch mit Primäreextrakt geeignet.

[0031] Figur 3 zeigt die Gewinnung von einem naphthenischen Prozessöl 7 durch direkte Hydrierung eines Primäreextrakts 2 in einem Hydrierreaktor 6. Neben dem naphthenischen Prozessöl 7 fällt ein Stripöl 8 an. Ein Rohöl 10 wird einer atmosphärischen Destillation 11 unterzogen. Der dabei erhaltene atmosphärische Rückstand 12 wird ausschließlich in einer Vakuumdestillation 13 weiterbehandelt. Dabei werden ein Destillat 14 und ein Vakuumrückstand 15 erhalten.

Das Destillat 14 wird in einer Extraktionskolonne 16 in den Primäreextrakt 2 und ein Raffinat 17 aufgetrennt.

Beispiele:

Beispiel 1

[0032] Ein Sekundäreextrakt mit einem Gehalt an polycyclischen Aromaten von 45 Gew.% nach IP 346 und C_N-Gehalt von 22 Gew.-% und einem C_P-Gehalt von 23 Gew.-% wurde bei einer Temperatur von 340°C und einem Druck von 200 bar mit Wasserstoff in einen Hydrierreaktor gegeben. Der Reaktor enthielt einen Nickel-Molybdän Katalysator (Axens HR548 der Evonik). Die Hydrierung wurde durchgeführt bei einer mittleren Verweilzeit von 25 min. Es wurden 94 % naphthenisches Prozessöl und 6 % Stripöl erhalten.

[0033] Das erhaltene naphthenische Prozessöl wies die in Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften auf.

Tabelle 1: Eigenschaften des erhaltenen naphtenischen Prozessöls aus Beispiel 1

	Eigenschaften des Prozessöls gemäß Beispiel
Benz[a]pyren [ppm]	< 1
Summe PAH [ppm] gem. RL 2005/69 EC	<10
Viskosität bei 40 °C [mm ² /s]	612
Viskosität bei 100 °C [mm ² /s]	39
C _A nach ASTM D 2140 [Gew.-%]	3
C _N nach ASTM D 2140[Gew.-%]	57
C _P nach ASTM D 2140[Gew.-%]	40
Anilinpunkt [°C]	93

Beispiel 2

[0034] Es wurden zu dem die Eigenschaften verschiedner Produkte, die über das erfindungsgemäße Verfahren erhalten mit denen eines herkömmlichen Prozessöls TDAE verglichen. Tabelle 2 zeigt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Herstellungsbedingungen und Daten von drei erfindungsgemäß hergestellten Produkten (Hydrierprodukten) im Vergleich zu einem TDAE. Die Hydrierprodukte wurden analog zum vorbeschriebenen Beispiel hergestellt. Die Mischung aus Primäreextrakt zu Sekundäreextrakt betrug dabei 50 : 50.

Tabelle 2: Herstellungsbedingungen und Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Prozessöle und eines Vergleichsprozessöls

	Bestimmungs-methode	Vivatec® 500 (TDAE)	Hydrierprodukte aus Primär-extrakt (DAE)	Hydrierprodukte aus Primär- Sekundärextrakt-Gemisch	Hydrierprodukte aus Sekundärextrakt
Katalysator		Axens HR 548 A1024	Axens HR 548 A1024	Axens HR 548 A1024	Axens HR 548 A1024
Reaktor-temperatur [°C]		310		330	350
Druck [bar]		200		200	200
Verweilzeit [min.]		18		18	16
DMSO-Extrakt [%]	IP 346	2,6	2,8	2,9	2,8
Benzo-(a)-pyren [ppm]	GC-MS	0,4	0,3	0,1	0,5
Summe PAH [ppm]	GC-MS	5,7	2,5	3,1	4,2
Viskosität 100 °C [mm²/s]	DIN 51562 T. 1	21,1	19,1	12,6	20,8
Schwefel [%]	DIN EN ISO 14596	1,03	0,15	0,12	0,10
CA [%]	DIN 51378	25	24	25	24
CN [%]	DIN 51378	30	33	42	48
CP [%]	DIN 51378	45	44	33	28
AP [°C]	DIN ISO 2977	70	70	64	61

EP 2 357 219 B9

[0035] Die erhaltenen Prozessöle wurden in Compounds (Kautschukmischungen) eingearbeitet. Die Zusammensetzung der Compounds ergibt sich aus Tabelle 3.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Compounds

	Rohmaterial	Produkt, Hersteller	Vergleich	Beispiel 2a	Beispiel 2b	Beispiel 2c
5	Buna VSL 5025-0 HM	SSBR, Lanxess	70	70	70	70
10	Buna CB 24	NdBR, Lanxess	30	30	30	30
15	Ultrasil 7000 GR	Silika, Evonik	80	80	80	80
20	SI 75	Silan, Evonik	5,8	5,8	5,8	5,8
25	Corax N 234	Ruß, Evonik	10	10	10	10
30	Vulkanox 4020/LG	6PPD, Lanxess	1	1	1	1
35	Vulkanox HS/LG	TMQ, Lanxess	1	1	1	1
40	Zinkweiss Rotsiegel	ZnO, Grillo	3	3	3	3
	Stearinsäure		1	1	1	1
	Vulkacit D/C	Sulfenamid, Lanxess	2	2	2	2
	Vulkacit CZ/C	Sulfenamid, Lanxess	1,5	1,5	1,5	1,5
	Schwefel		1,8	1,8	1,8	1,8
	Vivatec 500	TDAE-Ö1, H&R	37,5			
	Hydrierprodukte aus Primäreextrakt			37,5		
	Hydrierprodukte aus Primär-/Sekundäreextrakt-Gemisch				37,5	
	Hydrierprodukte aus Sekundäreextrakt					37,5

[0036] Die Compounds wurden vulkanisiert und die Eigenschaften der erhaltenen Vulkanisate gemessen. Diese sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Härte, Rückprallelastizität, Tangens Delta und Abrieb der erhaltenen Vulkanisate

		Vergleich	Beispiel 2a	Beispiel 2b	Beispiel 2c
45	Härte A/D Standard	Härte ShA bei 23 °C	60	62	61
		Härte ShA bei 70 °C ShA bei	59	59	54
50	Rückprall- elastizität	R (23°C)	33,5	32,2	31,5
		R (70°C)	55	54	57
55	Zugversuch Stab S2	Bruchdehnung:	440	425	405
		Bruchspannung:	18,5	18,1	17,9
	Tangens Delta	0°C	0,52	0,50	0,47
		60 °C	0,13	0,13	0,11

(fortgesetzt)

		Vergleich	Beispiel 2a	Beispiel 2b	Beispiel 2c
5	Abrieb	Abrieb DIN 53516	102	105	108
					109

5 [0037] Es zeigt sich, dass durch Hydrierung der genannten Rohstoffe Prozessöle hergestellt werden, die Werte aufweisen, die zu einem TDAE durchaus vergleichbare Werte haben. Dabei ist zu beobachten, dass mit Zunahme des NAP-Gehaltes der Rollwiderstand (Tangens Delta @ 60 °C) besser wird, mit Abnahme des NAP-Gehalts Abrieb und
10 Nassrutschfestigkeit (Tangens Delta @ 0 °C). Dieses versetzt den Anwender, nicht nur bei Reifen, in die Lage, selektiv diese Schlüsseleigenschaft anpassen zu können. Eine solche Anpassung ist bisher bei den herkömmlichen Prozessölen nicht möglich gewesen.

15 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von naphthenischen Prozessölen, die eine Kohlenstoffverteilung C_A zu C_N zu C_P von 0 bis 30 Gew.-% zu 45 bis 65 Gew.-% zu 20 bis 55 Gew.-%, bestimmt nach ASTM D 2140, und einen Gehalt an polycyclischen Aromaten (PCA) von weniger als 3 Gew.-% nach IP 346 aufweisen, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Prozessöledukt, das einen Gehalt an polycyclischen Aromaten von mindestens 3 Gew.-%, bestimmt nach IP 346, und einen Anteil von naphthenischen Kohlenstoffatomen $C_N \leq 25$ Gew.-% aufweist,
20 unter Verwendung eines Metallkatalysators mit Wasserstoff hydriert wird bei Temperaturen von 200 bis 400°C und Drücken von 80 bis 250 bar und
 - 25 a) das eingesetzte Prozessöledukt ein Sekundärextrakt aus der TDAE- oder MES-Herstellung ist,
 - b) das eingesetzte Prozessöledukt ein DAE ist oder
 - c) das eingesetzte Prozessöledukt eine Mischung von Sekundärextrakt und DAE ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydrierung bei Temperaturen von 250 bis 400 °C, bevorzugt 300 bis 375°C durchgeführt wird.
30
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Metallkatalysator basiert auf einem Nickel-, Kobalt-, Molybdän-, Chrom-, Vanadium-, Nickel-Molybdän, Chrom-Vanadium-Katalysator, einem Metalloxid, einem Metallsulfid oder einer Mischung daraus.
35
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Verweilzeit 6 bis 60 min beträgt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das eingesetzte Prozessöledukt
40 eine Mischung von 75 Gew.-% zu 25 Gew.-% bis 25 Gew.% zu 75 Gew.-% Sekundärextrakt zu DAE ist.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anilinpunkt des naphthenischen Prozessöls zwischen 30 und 115°C, bestimmt nach DIN ISO 2977, liegt.
45

Claims

1. Method for the production of naphthenic process oils with a carbon distribution C_A to C_N to C_P of between 0 to 30 % w/w to 45 % w/w to 20 to 55 % w/w, determined in accordance with ASTM D 2140, and with a content of polycyclic aromatic compounds (PCA) of less than 3 % w/w, determined in accordance with IP 346, **characterised in that** a process oil educt that has a polycyclic aromatic hydrocarbon content of at least 3% w/w, determined in accordance with IP 346, and a content of naphthenic carbon atoms of $C_N \leq 25$ % w/w,
50 is hydrogenated with hydrogen using a metal catalyst at temperatures from 200 to 400°C and at pressures of 80 to 250 bar, and
 - 55 a) that the used process oil educt is a secondary extract from the TDAE or MES production process,
 - b) that the used process oil educt is a DAE, or
 - c) that the used process oil educt is a mixture of secondary extract and DAE.

2. Method in accordance with Claim 1, **characterised in that** the hydrogenation is performed at temperatures from 250 to 400°C preferably from 300 to 375°C.
- 5 3. Method in accordance with one of Claims 1 or 2, **characterised in that** the metal catalyst is based on a nickel, cobalt, molybdenum, chromium, vanadium, nickel-molybdenum, chromium-vanadium catalyst, a metal oxide, a metal sulphide, or a mixture of these.
- 10 4. Method in accordance with one of the preceding Claims, **characterised in that** the mean residence time is 6 to 60 min.
- 15 5. Method in accordance with one of Claims 1 to 4, **characterised in that** the process oil educt used is a 75% w/w to 25% w/w to 25% w/w to 75% w/w secondary extract to DAE.
6. Method in accordance with one of the preceding Claims, **characterised in that** the aniline point of the naphthenic process oil is between 30 and 115°C, determined in accordance with ISO 2977.

Revendications

1. Procédé de production d'huiles de procédé naphténiques qui présentent une distribution du carbone, déterminée suivant la norme ASTM D-2140, de 0 à 30 % en poids de C_A, 45 à 65 % en poids de C_N et 20 à 55 % en poids de C_P, et une teneur en composés aromatiques polycycliques, déterminée suivant la norme IP 346, de moins de 3 % en poids, **caractérisé en ce que** l'on effectue l'hydrogénéation d'un produit de départ pour huile de procédé, qui présente une teneur en composés aromatiques polycycliques, déterminée suivant la norme IP 346, d'au moins 3 % en poids, ainsi qu'une fraction d'atomes de carbone naphténiques C_N inférieure ou égale à 25 % en poids, avec de l'hydrogène, en utilisant un catalyseur à base de métal, à des températures de 200 à 400 °C et sous des pressions de 80 à 250 bars, et **en ce que**
 - a) le produit de départ pour huile de procédé utilisé est un extrait secondaire issu de la production d'huile MES ou TDAE,
 - b) le produit de départ pour huile de procédé utilisé est une huile DAE,
 - c) ou le produit de départ pour huile de procédé utilisé est un mélange d'un extrait secondaire et d'une huile DAE.
2. Procédé conforme à la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on effectue l'hydrogénéation à des températures de 250 à 400 °C, et de préférence de 300 à 375 °C.
3. Procédé conforme à la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le catalyseur à base de métal est un catalyseur à base de nickel, de cobalt, de molybdène, de chrome, de vanadium, de nickel et molybdène, de chrome et vanadium, d'oxyde de métal, de sulfure de métal ou d'un mélange de tels constituants.
4. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le temps de séjour moyen vaut de 6 à 60 minutes.
5. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le produit de départ pour huile de procédé utilisé est un mélange d'un extrait secondaire SE et d'une huile DAE, en un rapport des pourcentages en poids SE/DAE de 75/25 à 25/75.
6. Procédé conforme à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le point d'aniline de l'huile de procédé naphténique, déterminé suivant la norme DIN ISO 2977, se situe entre 30 et 115 °C.

50

55

FIG 1

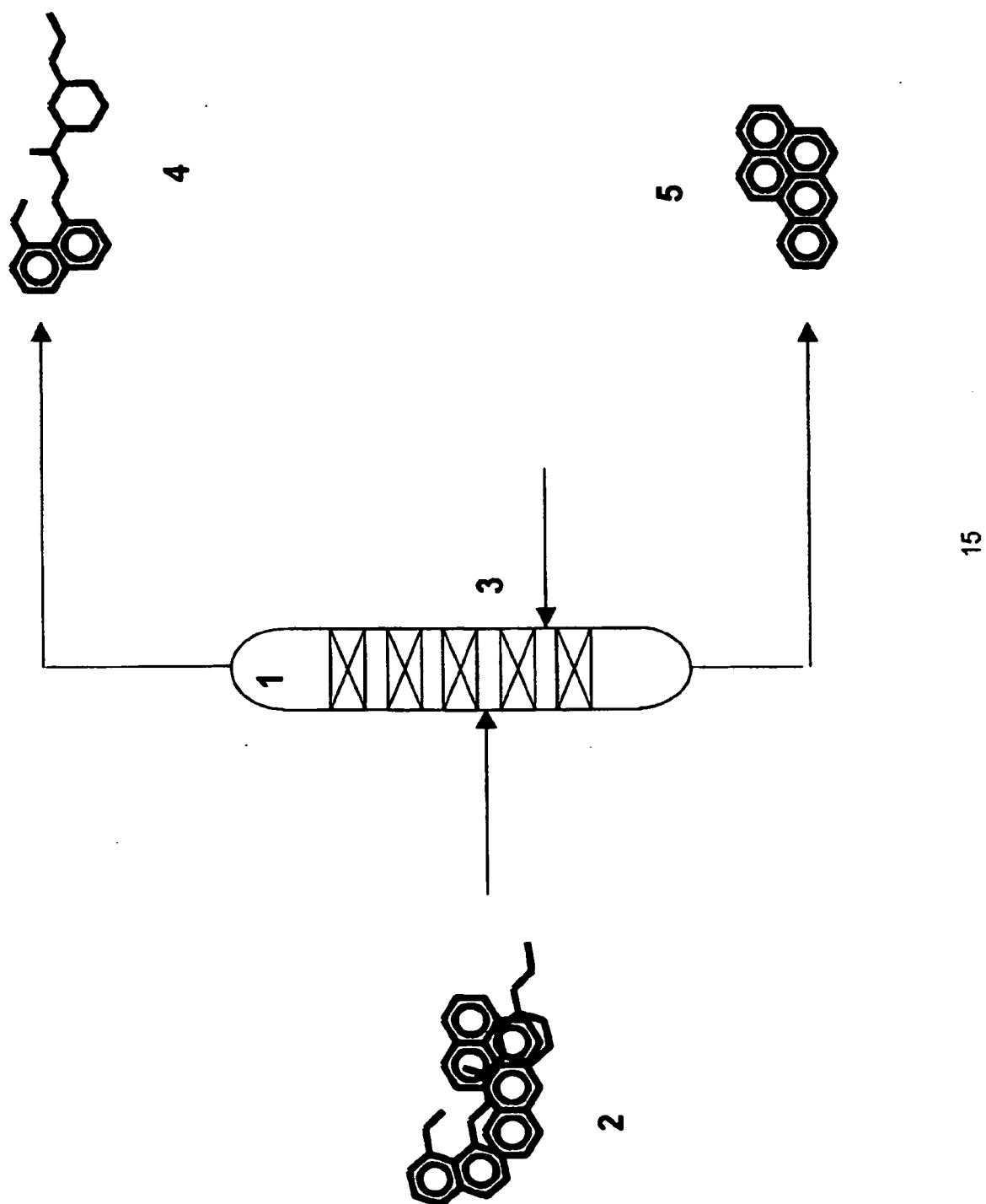


FIG 2

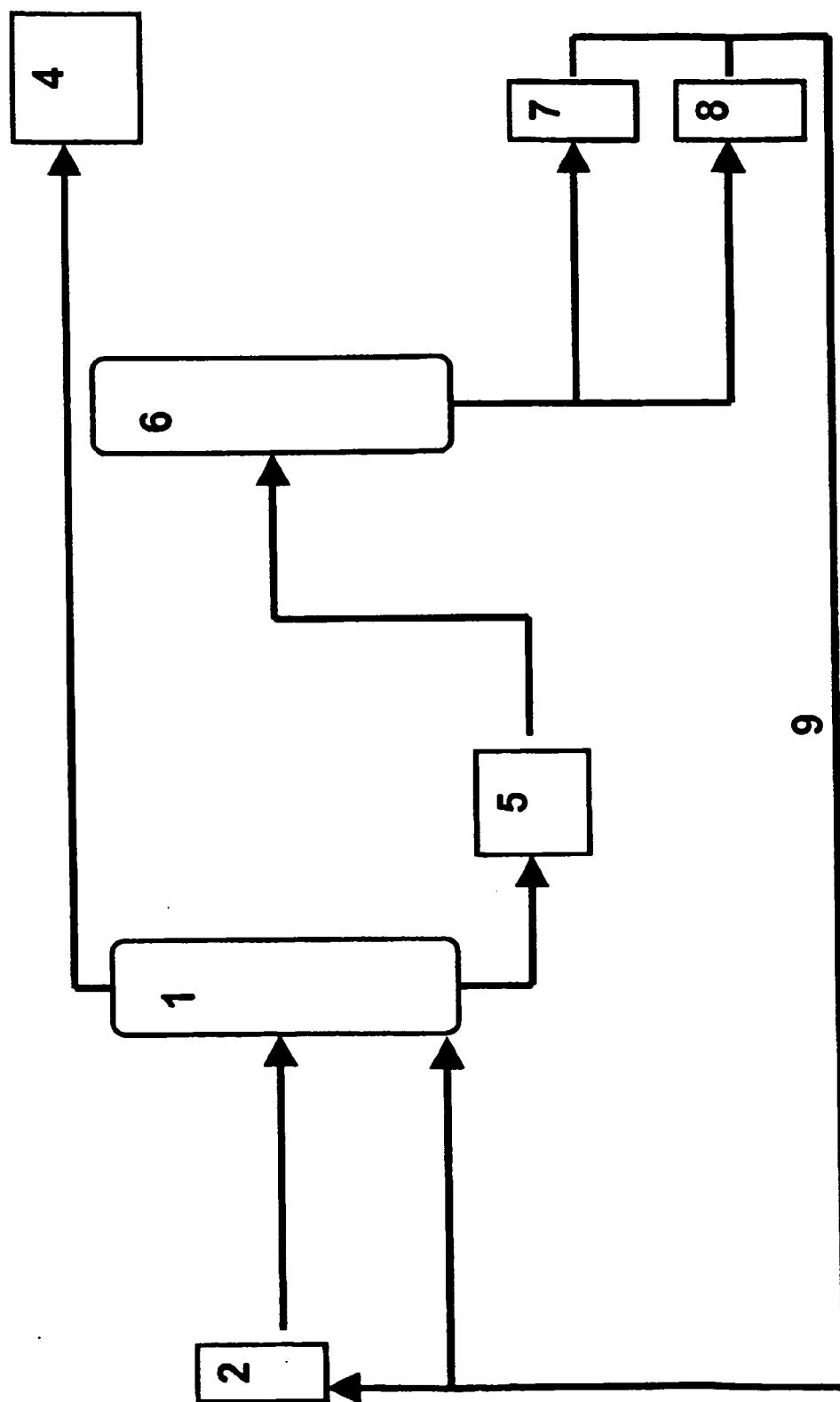
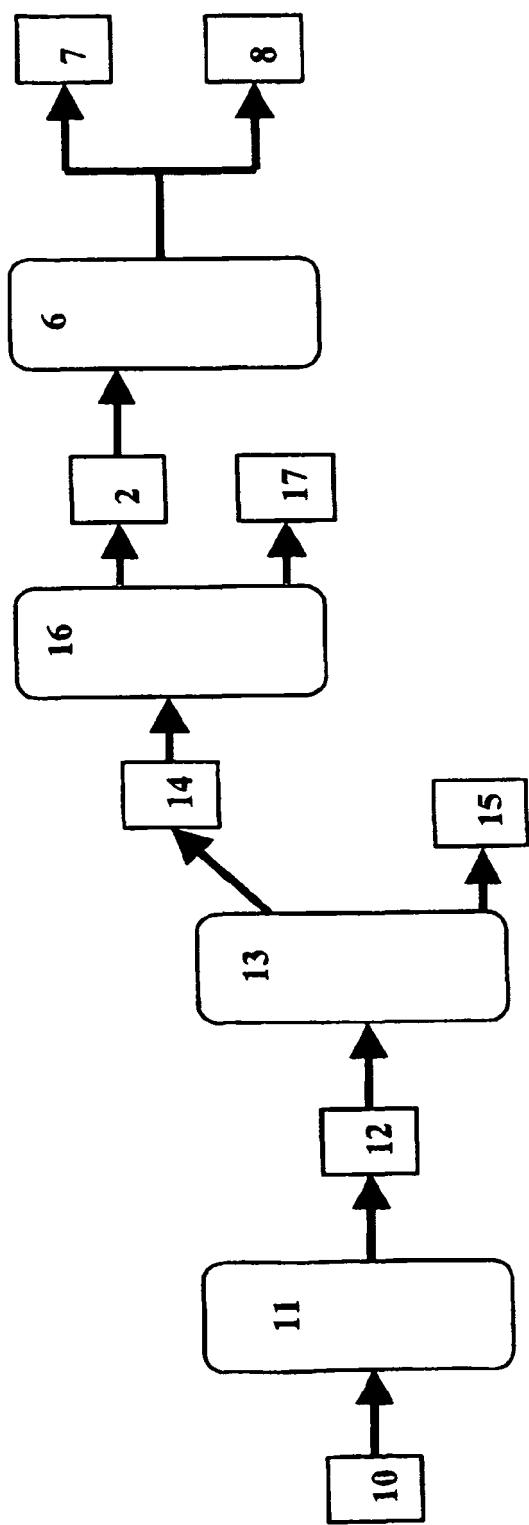


FIG. 3



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0417980 B1 [0007] [0020]
- US 4521296 A [0008]
- US 5091007 A [0009]
- WO 9214779 A1 [0010]
- US 2005272850 A1 [0011]
- EP 0214717 A1 [0012]