

(19)



Octrooi Centrum
Nederland

(11) **1029672**(12) **C OCTROOI²⁰**(21) Aanvraag om octrooi: **1029672**

(51) Int.Cl.:
C10M169/04 (2006.01) **C10M171/02** (2006.01)

(22) Ingediend: **03.08.2005**

(30) Voorrang:
23.09.2004 US 10/949779
05.08.2004 US 60/599665

(41) Ingeschreven:
07.02.2006 I.E. 2006/04

(47) Dagtekening:
22.06.2006

(45) Uitgegeven:
01.08.2006 I.E. 2006/08

(73) Octrooihouder(s):
Chevron U.S.A. Inc. te San Ramon,
California, Verenigde Staten van Amerika
(US).

(72) Uitvinder(s):
John M. Rosenbaum te Richmond,
California (US).
Stephen J. Miller te San Francisco,
California (US).
Susan Abernathy te Hercules, California
(US).

(74) Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2502 LS Den
Haag.

(54) **Multigrade motorolie die is bereid uit Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie.**

(57) Een multigrade motorolie die voldoet aan de specificaties voor SAE J300, herzien in juni 2001, en een werkwijze voor het bereiden daarvan, waarbij de motorolie (a) tussen ongeveer 15 tot ongeveer 94,5 gew.% van een gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie die wordt gekenmerkt door (i) een kinematische viscositeit tussen ongeveer 2,5 en ongeveer 8 cSt bij 100°C, (ii) ten minste ongeveer 3 gew.% van de moleculen met cycloparaffine-functionaliteit en (iii) een verhouding van het gewichtsperscentage moleculen met monocycloparaffine-functionaliteit tot het gewichtsperscentage moleculen met multicycloparaffine-functionaliteit hoger dan ongeveer 15; (b) tussen ongeveer 0,5 tot ongeveer 20 gew.% van een vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent die is bereid uit een gehydroïsommeriseerd bodemmateriaal met een gemiddelde vertakingsgraad in de moleculen tussen ongeveer 5 en 9 alkylvertakkingen per 100 koolstofatomen en waarbij niet meer dan 10 gew.% kookt bij een temperatuur lager dan ongeveer 900°F; en (c) tussen ongeveer 5 tot ongeveer 30 gew.% van een additiefpakket dat zodanig is ontworpen, dat wordt voldaan aan de specificaties voor ILSAC GF-3, omvat.

NL C 1029672

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Octrooi Centrum Nederland is het Bureau voor de Industriële Eigendom, een agentschap van het ministerie van Economische Zaken

Multigrade motorolie die is bereid uit Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie

Gebied van de uitvinding

- 5 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op multigrade motorolie die is bereid uit een Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie die voldoet aan de specificaties voor ILSAC GF-3 of GF-4 en de eisen van SAE J300, herzien in juni 2001, voor MRV TP-1, bereid door het mengen van de Fischer-Tropsch-basisolie met een vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent en een additiefpakket dat voldoet aan de eisen van ILSAC
- 10 GF-3 of GF-4.

Achtergrond van de uitvinding

- Motoroliën zijn gereede krukhuis-smeermiddelen die bedoeld zijn voor toepassing
- 15 in automotoren en dieselmotoren en bestaan uit twee algemene componenten; een basissmeerolie en additieven. Basissmeerolie is het belangrijkste bestanddeel in deze gereede smeermiddelen en draagt significant bij aan de eigenschappen van de motorolie. In het algemeen worden slechts enkele basissmeeroliën gebruikt voor het bereiden van een verscheidenheid van motoroliën, door het variëren van de mengsels van de
- 20 afzonderlijke basissmeeroliën en afzonderlijke additieven.

- Talrijke bestuursorganisaties, waaronder onder andere de producenten van oorspronkelijke apparatuur (OEM), de American Petroleum Institute (API), Association des Constructeurs d' Automobiles (ACEA), de American Society of Testing and Materials (ASTM), International Lubricant Standardization and Approval
- 25 Committee (ILSAC) en de Society of Automotive Engineers (SAE) definiëren de specificaties voor basissmeeroliën en motoroliën. In toenemende mate vragen de specificaties voor motoroliën naar producten met uitstekende eigenschappen bij lage temperatuur, een hoge oxidatiestabiliteit en een lage vluchtigheid. Momenteel voldoet slechts een kleine fractie van de basisoliën die tegenwoordig worden bereid aan deze
- 30 veeleisende specificaties.

Basissmeeroliën zijn uit aardolie verkregen of synthetische koolwaterstoffen met een viscositeit van ongeveer 2,5 cSt of hoger bij 100°C, bij voorkeur ongeveer 4 cSt of hoger bij 100°C; een vloeipunt van ongeveer 9°C of lager, bij voorkeur ongeveer -15°C

of lager; en een VI (viscositeitsindex) die gewoonlijk ongeveer 90 of hoger, bij voorkeur ongeveer 100 of hoger is. Premium-basisoliën hebben een VI van ten minste 120. Basissmeeroliën die bedoeld zijn voor het bereiden van gerede smeermiddelen dienen een Noack-vluchtigheid te hebben die iet hoger is dan de huidige gebruikelijke

5 lichte neutrale oliën uit groep I of groep II.

De uitdrukking "basisolie" heeft betrekking op een koolwaterstofproduct met de voorgaande eigenschappen voordat additieven worden toegevoegd. Basisoliën worden in het algemeen gewonnen uit de hoger kokende fracties die worden gewonnen uit de vacuümdestillatiebewerking. Ze kunnen worden bereid uit ofwel uit aardolie verkregen

10 ofwel uit syncrude verkregen voedingen. "Additieven" zijn chemicaliën die worden toegevoegd voor het verbeteren van bepaalde eigenschappen van het gerede smeermiddel zodat dit voldoet aan de minimale prestatiestandaards voor de kwaliteit van het gerede smeermiddel. Bijvoorbeeld kunnen additieven die worden toegevoegd aan de motoroliën worden toegepast voor het verbeteren van de stabiliteit van het

15 smeermiddel, het verlagen van de viscositeit daarvan, het verhogen van de viscositeitsindex en het regelen van afzettingen. Additieven zijn duur en kunnen problemen met de mengbaarheid in het gerede smeermiddel veroorzaken. Derhalve wordt het in het algemeen gewenst om het additiefgehalte van de motoroliën tot de minimale hoeveelheid die noodzakelijk is om te voldoen aan de desbetreffende eisen te

20 verlagen.

Er zijn twee hoofdcategorieën van additieven voor motorolie: DI-additiefpakket (Detergens-inhibitor-additiefpakket) en VI-verbeteraars (Viscositeitsindex-verbeteraars). DI-additiefpakketten dienen voor het uitstellen van olie-verontreinigingen en bijproducten van de verbranding alsook voor het voorkomen van

25 oxidatie van de olie met de resulterende vorming van vernis- en slib-afzettingen. VI-verbeteraars modificeren de viscometrische eigenschappen van smeermiddelen door het verminderen van de mate van verdunning met toenemende temperatuur en de mate van verdikking bij lage temperaturen. VI-verbeteraars verschaffen daarbij een verbeterd gedrag bij lage en hoge temperaturen. Bij veel toepassingen van multigrade motorolie

30 dienen VI-verbeteraars met DI-additiefpakketten te worden toegepast. Additiefpakketten voor motorolie zijn verkrijgbaar bij leveranciers van additieven. Additiefpakketten worden zodanig geformuleerd, dat, als ze worden gemengd met een basisolie of basisoliemengsel met de gewenste eigenschappen, de verkregen motorolie

waarschijnlijk voldoet aan een gespecificeerde servicecategorie voor motorolie. Specifieke servicecategorieën voor motorolie die tegenwoordig worden toegepast, of worden ontwikkeld, omvatten ILSAC GF-3, ILSAC GF-4, API CI-4 en API PC-10.

De minimale specificaties voor de verschillende viscositeitskwaliteiten van motoroliën zijn vastgesteld door SAE J300 standaards, die zijn herzien in juni 2001. Basisoliën die worden bereid uit producten die zijn bereid door de Fischer-Tropsch-synthesereactie worden gekenmerkt door een zeer laag zwavelgehalte en uitstekende stabiliteit, waardoor het uitstekende kandidaten zijn voor mengen in gerede smeermiddelen van hoge kwaliteit. Ongelukkigerwijze vertonen gerede smeermiddelen die zijn gemengd uit via Fischer-Tropsch verkregen basisoliën in het algemeen slechte eigenschappen bij lage temperatuur, in het bijzonder pompbaarheid bij lage temperatuur. Derhalve hadden via Fischer-Tropsch verkregen basisoliën problemen om te voldoen aan de strenge mini-rotatie-viscometer (MRV) TP-1 viscositeitsspecificaties volgens SAE J300, herzien in 2001.

ILSAC GF-3 heeft betrekking op een servicecategorie voor motorolie voor benzinemotoren van auto's. Deze specificatie werd officieel op 1 juli 2001. ILSAC GF-4 heeft betrekking op een nieuwe servicecategorie voor motorolie voor benzinemotoren van auto's die werd goedgekeurd op 8 januari 2004. Deze werd officieel op 1 juli 2004. Deze categorie introduceert nieuwe grenzen voor zwavel, die wordt gemeten volgens standaard testwerkwijze ASTM D 1552. De maximale grens voor zwavel voor 0W-XX en 5W-XX oliën is 0,5 gew.%. De maximale grens voor zwavel voor 10W-XX oliën is 0,7 gew.%. Een motorolie die voldoet aan GF-4-eisen voldoet tevens aan GF-3-eisen, maar een motorolie die voldoet aan GF-3-eisen hoeft niet te voldoen aan de eisen voor een GF-3-motorolie.

Een multigrade motorolie heeft betrekking op een motorolie die viscositeit/temperatuureigenschappen heeft die binnen de grenzen vallen van twee verschillende SAE-getallen in SAE J300. De onderhavige uitvinding heeft betrekking op de ontdekking dat multigrade motoroliën die voldoen aan de specificaties volgens SAE J300, herzien in 2001, inclusief de MRV TP-1 viscositeitsspecificaties, bereid kunnen worden uit Fischer-Tropsch-basisoliën met een gedefinieerde cycloparaffine-functionaliteit als ze worden gemengd met een vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent en een additiefpakket.

Zoals toegepast in deze beschrijving is de uitdrukking "omvat" of "omvattende" bedoeld als een transitie met een open einde, hetgeen de opname van de genoemde elementen, maar niet noodzakelijkerwijze de uitsluiting van andere niet genoemde elementen betekent. De uitdrukking "bestaat in wezen uit" of "in wezen bestaande uit" betekent de uitsluiting van andere elementen van enige essentiële significantie voor de samenstelling. De uitdrukking "bestaande uit" of "bestaat uit" is bedoeld als een transitie, hetgeen de uitsluiting van alle behalve de genoemde elementen, met uitzondering van slechts kleine sporenhoeveelheden verontreinigingen, betekent.

10 Korte beschrijving van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een multigrade motorolie die voldoet aan de specificaties volgens SAE J300, herzien in juni 2001, waarbij de motorolie (a) tussen ongeveer 15 tot ongeveer 94,5 gew.% van een gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie, die wordt gekenmerkt door (i) een kinematische viscositeit tussen ongeveer 2,5 en ongeveer 8 cSt bij 100°C, (ii) ten minste ongeveer 3 gew.% van de moleculen met een cycloparaffine-functionaliteit en (iii) een verhouding van het gewichtspercentage moleculen met monocycloparaffine-functionaliteit tot het gewichtspercentage moleculen met multicycloparaffine-functionaliteit hoger dan ongeveer 15; (b) tussen ongeveer 0,5 tot ongeveer 20 gew.% van een vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent, bereid uit een gehydroïsommeriseerd bodemmateriaal met een gemiddelde vertakkingsgraad in de moleculen tussen ongeveer 5 en ongeveer 9 alkylvertakkingen per 100 koolstofatomen en waarbij niet meer dan 10 gew.% kookt bij een temperatuur lager dan ongeveer 900°F (482,2°C); en (c) tussen ongeveer 5 tot ongeveer 30 gew.% van een additiefpakket, dat is ontworpen om te voldoen aan de specificaties voor ILSAC GF-3, omvat. Onder toepassing van de onderhavige uitvinding kunnen multigrade motoroliën worden bereid die voldoen aan de specificaties voor SAE viscositeitskwaliteit 0W-XX, 5W-XX of 10W-XX motorolie, waarbij XX het gehele getal 20, 30 of 40 voorstelt. Een multigrade motorolie die voldoet aan de specificaties voor SAE 0W-20 kan worden bereid volgens de onderhavige uitvinding.

De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een multigrade motorolie die voldoet aan de specificaties van SAE J300,

herzien in juni 2001, die (a) het hydroisomeriseren van een was-achtige Fischer-Tropsch-basisolie in een isomerisatiezone bij aanwezigheid van een hydroisomerisatiekatalysator en waterstof onder vooraf gekozen omstandigheden, die zijn bepaald voor het verschaffen van een gehydroïsommeriseerd Fischer-Tropsch-basisolieproduct; (b) het uit de isomerisatiezone winnen van een gehydroïsommeriseerd Fischer-Tropsch-basisolieproduct; (c) het destilleren van het gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-basisolieproduct dat is gewonnen uit de isomerisatiezone onder destillatie-omstandigheden die vooraf zijn gekozen voor het verzamelen van een Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie die wordt gekenmerkt door (i) een kinematische viscositeit tussen ongeveer 2,5 en ongeveer 8 cSt bij 100°C, (ii) ten minste ongeveer 3 gew.% van de moleculen met een cycloparaffine-functionaliteit en (iii) een verhouding van het gewichtspercentage moleculen met monocycloparaffine-functionaliteit tot het gewichtspercentage moleculen met multicycloparaffine-functionaliteit hoger dan ongeveer 15; (d) het mengen van de Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie met (i) een vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent, bereid uit een gehydroïsommeriseerd bodemmateriaal met een gemiddelde vertakingsgraad in de moleculen tussen ongeveer 5 en ongeveer 9 alkylvertakkingen per 100 koolstofatomen en waarbij niet meer dan 10 gew.% kookt bij een temperatuur lager dan ongeveer 900°F (482,2°C) en (ii) een additiefpakket dat is ontworpen om te voldoen aan de specificaties voor ILSAC GF-3 in de juiste verhoudingen voor het verkrijgen van een multigrade motorolie die voldoet aan de specificaties voor SAE J300, herzien in juni 2001, omvat. Bij voorkeur wordt de gehydroïsommeriseerde destillaatbasisoliefractie ook onderworpen aan hydrofinishen voor de mengstap (c), voor het verlagen van zowel aromaten als alkenen die aanwezig zijn tot een laag gehalte.

De vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent kan worden bereid uit de bodemfractie van ofwel een uit aardolie verkregen ofwel een via Fischer-Tropsch verkregen product. Als de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent een geïsommeriseerd, uit aardolie verkregen bodemproduct is heeft deze bij voorkeur een gemiddeld molecuulgewicht van ten minste 600. Als de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent een gehydroïsommeriseerd, via Fischer-Tropsch verkregen bodemproduct is heeft deze bij voorkeur een molecuulgewicht tussen ongeveer 600 en ongeveer 1100.

Gedetailleerde beschrijving van de uitvinding

De SAE J300-specificaties (herzien in juni 2001) voor motorolie worden weergegeven in de onderstaande tabel 1.

5

Tabel 1*

SAE Viscositeits- kwaliteit	Hoge-tempera- tuur-hoge-af- schuifsnelheid- viscositeit bij 150°C (cP), min	Viscositeit (cP) bij temperatuur (°C), max		Kinematische viscositeit mm ² /s (cSt) bij 100°C	
		CCS	MRV TP-1 w/ geen vloeispanning	Min	Max
0W	-	6200 bij -35	60.000 bij -40	3,8	-
5W	-	6600 bij -30	60.000 bij -35	3,8	-
10W	-	7000 bij -25	60.000 bij -30	4,1	-
15W	-	7000 bij -20	60.000 bij -25	5,6	-
20W	-	2500 bij -15	60.000 bij -20	5,6	-
25W	-	13.000 bij -10	60.000 bij -15	9,3	-
20	2,6	-	-	5,6	<9,3
30	2,9	-	-	9,3	<12,5
40	2,9 (0W-40, 5W-40 en 10W-40 kwaliteiten) 3,7 (15W-40, 20W-40 en 25W-40 kwaliteiten)	-	-	12,5	<16,3
50	3,7	-	-	16,3	<21,9
60	3,7	-	-	21,9	<26,1

*Opmerkingen 1cP = 1centipoise = 1mPa.s. Deze dynamische viscositeit kan als volgt worden omgezet: Dynamische viscositeit = Dichtheid x Kinematische viscositeit.

Hoge-temperatuur-hoge-afschuifsnelheid-viscositeit wordt bepaald bij 106 s-1 volgens ASTM D 4683, ASTM D 4741 of ASTM D 5481.

Koude-verluchting-simulator-viscositeit (CCS Vis) wordt bepaald volgens ASTM D 5293.

Mini-rotatie-viscometer (MRV) TP-1 viscositeit wordt bepaald volgens ASTM D 4684.

Kinematische viscositeit wordt bepaald volgens ASTM D 445.

Analytische werkwijzen

De kinematische viscositeit die wordt beschreven in deze beschrijving werd
5 gemeten volgens ASTM D 445-01.

De koude-verluchting-simulator-viscositeit (CCS VIS) is een test die wordt
toegepast voor het meten van de viscometrische eigenschappen van basissmeeroliën bij
lage temperatuur en hoge afschuiving. De testwerkwijze voor het bepalen van CCS VIS
is ASTM D 5293-02. De resultaten worden vermeld in centipoise, cP. CCS VIS bleek
10 te correleren met het zonder ontsteking laten lopen van de motor bij lage temperatuur.
Specificaties voor de maximale CCS VIS worden voor motorolie voor auto's
gedefinieerd door SAE J300, herzien in juni 2001, zoals weergegeven in de voorgaande
tabel 1.

Hoge-temperatuur-hoge-afschuifsnelheid-viscositeit (HTHS) is een maat voor de
15 weerstand van een vloeistof om te vloeien onder omstandigheden die lijken op hoog
belaste glijlagers in lopende verbrandingsmotoren, gewoonlijk 1 miljoen s⁻¹ bij 150°C.
HTHS is een betere indicatie hoe een motor werkt bij hoge temperatuur met een
gegeven smeermiddel dan de kinematische viscositeiten bij lage afschuifsnelheid bij
100°C. De HTHS-waarde is direct gecorreleerd met de dikte van een oliefilm in een
20 lager. SAE J300 van juni 2001 (zie tabel 1) bevat de huidige specificaties voor HTHS,
gemeten volgens ASTM D 4683, ASTM D 4741 of ASTM D 5481. Bijvoorbeeld dient
een motorolie met viscositeitskwaliteit SAE 20 een maximale HTHS van 2,6 centipoise
(cP) te hebben.

De Mini-Rotatie-Viscometer (MRV TP-1) test houdt verband met het
25 mechanisme van de pompbaarheid en is een meting bij lage afschuifsnelheid die werd
gemeten volgens standaard testwerkwijze ASTM D 4684. Een langzame afkoelsnelheid
van het monster is een sleutelfactor van de werkwijze. Een monster wordt
voorbehandeld zodat dit een gespecificeerde thermische geschiedenis heeft die
verwarmings-, langzame afkoel- en weekcycli omvat. Met de MRV TP-1 wordt de
30 schijnbare vloeispanning gemeten, die, als deze hoger is dan een drempelwaarde, op

een mogelijk faalprobleem van het aan lucht gebonden pompen duidt. Boven een bepaalde viscositeit (momenteel gedefinieerd als 60.000 cP volgens SAE J300 van juni 2001) kan de olie onderhevig zijn aan falen van de pompbaarheid volgens een mechanisme dat "vloei-beperkt" gedrag wordt genoemd. Bijvoorbeeld dient een SAE
5 10W-olie een maximale viscositeit van 60.000 cP bij -30°C zonder vloeispanning te hebben. Met deze werkwijze wordt tevens een schijnbare viscositeit onder afschuifsnelheden van 1 tot 50 s-1 gemeten.

Naast het voldoen aan de eisen voor SAE J300 (herzien in juni 2001), kunnen multigrade motoroliën volgens de onderhavige uitvinding zodanig worden
10 geformuleerd, dat ze voldoen aan de ILSAC GF-3 specificaties, alsook aan de strengere GF-4 specificaties. Zowel GF-3 als GF-4 vereisen een minimale waarde van de Noack-vluchtigheid van 15. Bij voorkeur is de waarde van de Noack-vluchtigheid van het gereede smeermiddel echter 10 of lager. Bij Noack-vluchtigheid zoals gespecificeerd in ILSAC GF-3 en GF-4 wordt gebruik gemaakt van standaard testwerkwijze ASTM D
15 5800. Volgens deze werkwijze wordt Noack gedefinieerd als de hoeveelheid olie, uitgedrukt in gewichtsprocent, die verloren gaat als de olie wordt verhit op 250°C en 20 mm Hg (2,67 kPa; 26,7 mbar) onder atmosferische druk in een testkroes waardoor gedurende 60 minuten een constante stroom lucht wordt gevoerd. Bij een meer geschikte werkwijze voor het berekenen van de Noack-vluchtigheid, en die goed
20 overeenkomt met ASTM D 5800, wordt gebruik gemaakt van een thermogravimetrische analysetest (TGA) volgens ASTM D 6375.

Vloeipunt heeft betrekking op de temperatuur waarbij het monster begint te vloeien onder zorgvuldig gecontroleerde omstandigheden. In deze beschrijving is, waar het vloeipunt wordt gegeven, dit bepaald volgens standaard analytische werkwijze
25 ASTM D 5950 of het equivalent daarvan. De VI kan worden bepaald onder toepassing van ASTM D 2270-93 (1998) of et equivalent daarvan. Het molecuulgewicht kan worden bepaald volgens ASTM D 2502, ASTM D 2503 of een andere geschikte werkwijze. Voor toepassing in verband met deze uitvinding wordt het molecuulgewicht bij voorkeur bepaald volgens ASTM D 2503-02. Zoals hierin wordt gebruikt heeft een
30 equivalente analytische werkwijze aan de standaard referentiewerkwijze betrekking op een analytische werkwijze die in hoofdzaak dezelfde resultaten geeft als de standaardwerkwijze.

De vertakkingseigenschappen van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent volgens de onderhavige uitvinding werden bepaald door het analyseren van een monster van de olie onder toepassing van koolstof-13 NMR volgens de volgende, uit zeven stappen bestaande werkwijze. Referenties die worden vermeld in de beschrijving van de werkwijze geven details van de processtappen. Stappen 1 en 2 worden alleen uitgevoerd bij de aanvankelijke materialen van een nieuwe werkwijze.

1) Identificeer de CH-vertakkingssentra en de terminatiepunten van de CH₃-vertakking onder toepassing van de DEPT-Puls-sequentie (Doddrell, D.T.; D.T. Pegg; M.R. Bendall, Journal of Magnetic Resonance 1982, 48, 323 e.v.).

2) Verifieer de afwezigheid van koolstofatomen die meerdere vertakkingen initiëren (quaternaire koolstofatomen) onder toepassing van de APT-puls-sequentie (Patt, S.L.; J.N. Shoolery, Journal of Magnetic Resonance 1982, 46, 535 e.v.).

3) Ken de verschillende vertakking-koolstofresonanties toe aan specifieke vertakkingposities en -lengtes onder toepassing van gtabelleerde en berekende waarden (Lindeman, L.P., Journal of Qualitative Analytical Chemistry 43, 1971, 1245 e.v.; Netzel, D.A., et al., Fuel, 60, 1981, 307 e.v.).

20

Voorbeelden:

Vertakking	NMR-chemische verschuiving (ppm)
2-methyl	22,5
3-methyl	19,1 of 11,4
25 4-methyl	14,0
4+methyl	19,6
Inwendig ethyl	10,8
Propyl	14,4
Naburig methyl	16,7

30

4) Kwantificeer de relatieve frequentie van het voorkomen van vertakking bij verschillende koolstofposities door het vergelijken van de geïntegreerde intensiteit van de eindstandige methylkoolstof daarvan met de intensiteit van een enkel koolstofatoom

(= totale integraal/aantal koolstofatomen per molecuul in het mengsel). Voor het unieke geval van de 2-methylvertakking, waar zowel de eindstandige als het vertakte methyl voorkomen op dezelfde resonantiepositie, werd de intensiteit gedeeld door twee voordat de berekening van frequentie van het voorkomen van vertakking wordt uitgevoerd. Als de 4-methylvertakkingsfractie wordt berekend en getabelleerd moet de bijdrage daarvan aan de 4+methylen worden afgetrokken teneinde dubbel tellen te voorkomen.

5) Bereken het gemiddelde koolstofgetal. Het gemiddelde koolstofgetal kan met voldoende nauwkeurigheid worden bepaald voor smeermiddelmaterialen door het delen van het molecuulgewicht van het monster door 14 (het formulegewicht van CH_2).

6) Het aantal vertakkingen per molecuul is de som van d vertakkingen die zijn gevonden in stap 4.

7) Het aantal alkylvertakkingen per 100 koolstofatomen wordt berekend uit het aantal vertakkingen per molecuul (stap 6) $\times 100/\text{gemiddeld koolstofgetal}$.

Metingen kunnen worden uitgevoerd onder toepassing van iedere Fourier-Transform-NMR-spectrometer. Bij voorkeur worden de metingen uitgevoerd onder toepassing van een spectrometer met een magneet van 0,7T of groter. In alle gevallen werd, na verificatie door massaspectrometrie, UV- of een NMR-onderzoek dat aromatische koolstofatomen afwezig waren, de spectrale breedte beperkt tot het gebied van verzadigde koolstof, ongeveer 0 tot 80 ppm vs. TMS (tetramethylsilaan). Oplossingen van 15 tot 25 gew.% in chloroform- d_1 werden aangeslagen met pulsen van 45° , gevolgd door een bepalingstijd van 0,8 seconden. Teneinde niet-uniforme intensiteitsgegevens te minimaliseren werd de protonontkoppelaar uitgeschakeld gedurende een vertraging van 10 seconden voor de excitatiepuls en ingeschakeld tijdens de bepaling. De totale duur van de experimenten varieerde van 11 tot 80 minuten. De DEPT- en APT-sequenties werden uitgevoerd volgens literatuurbeschrijvingen, met kleine afwijkingen die zijn beschreven in de bedrijfshandleidingen van Varian of Bruker.

DEPT is vervormingsloze versterking door polarisatie-overdracht (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer). DEPT toont geen quaternaire verbindingen. De DEPT 45 sequentie geeft een signaal voor alle koolstofatomen die aan protonen zijn gebonden. DEPT 90 toont alleen CH-koolstofatomen. DEPT 135 toont CH en CH₃ naar
 5 boven en CH₂ dat 180 graden uit fase is (naar beneden). APT is bevestigde-protontest (Attached Proton Test). Deze test maakt het mogelijk dat alle koolstofatomen worden waargenomen, maar als CH en CH₃ naar boven zijn, dan zijn quaternaire verbindingen en CH₂ naar beneden. De sequenties zijn bruikbaar omdat iedere methylvertakking een
 10 overeenkomende CH dient te hebben. En de methylgroepen worden duidelijk geïdentificeerd door chemische verschuiving en fase. Beide worden beschreven in de geciteerde referenties. De vertakkingseigenschappen van ieder monster werden bepaald door C-13 NMR onder de aanname in de berekeningen dat het volledige monster isoparaffinisch was. Er werden geen correcties uitgevoerd voor n-paraffinen of naftenen, die in verschillende hoeveelheden in de oliemonsters aanwezig kunnen zijn.
 15 Het naftengehalte werd gemeten met behulp van veldionisatie-massaspectroscopie (FIMS).

FIMS-analyse werd uitgevoerd door een kleine hoeveelheid (ongeveer 0,1 mg) van de te testen basisolie in een glazen capillairbuisje te brengen. Het capillairbuisje werd op de punt van een sonde voor vaste stof voor een massaspectrometer geplaatst en
 20 de sonde werd met een snelheid van 100°C per minuut van ongeveer 50°C tot 600°C in een massaspectrometer die wordt bedreven bij ongeveer 10⁻⁶ torr verhit. De toegepaste massaspectrometer was een Micromass Time-of-Flight massaspectrometer. De zender was een Carbotec 5µm zender die is ontworpen voor FI-bedrijf. Een constante stroom pentafluorchloorbenzeen, toegepast als afsluitmassa, werd afgegeven aan de
 25 massaspectrometer via een dunne capillaire buis. Er werd aangenomen dat de responsfactoren voor alle soorten verbindingen 1,0 waren, zodat het gewichtspercentage direct uit het oppervlaktepercentage werd gegeven.

Omdat uit aardolie verkregen koolwaterstoffen en via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstoffen een mengsel van verschillende molecuulgewichten met een breed
 30 kooktraject omvatten verwijst deze beschrijving naar het 10%-kookpunt van het kooktraject van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent. Het 10%-kookpunt heeft betrekking op die temperatuur waarbij 10 gewichtsprocent van de koolwaterstoffen die aanwezig zijn in de vloeipunt verlagende basisolie-

mengcomponent verdampen bij atmosferische druk. Alleen het 10%-kookpunt wordt gebruikt als wordt verwezen naar de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent, daar deze in het algemeen is verkregen uit een bodemfractie, waardoor de bovenste kookgrens irrelevant is voor de doeleinden van het definiëren van het materiaal. Voor
5 monsters met een kooktraject hoger dan 1000°F (537,8°C) werden de kooktrajectverdelingen in deze beschrijving gemeten onder toepassing van de standaard analytische werkwijze D-6352 of het equivalent daarvan. Voor monsters met een kooktraject lager dan 1000°F (537,8°C) werden de kooktrajectverdelingen in deze beschrijving gemeten onder toepassing van de standaard analytische werkwijze D-2887
10 of het equivalent daarvan.

Hydroisomerisatie

Hydroisomerisatie is bedoeld voor het verbeteren van de koude vloeieigenschappen van de Fischer-Tropsch-basisolie door het selectief toevoegen van
15 vertakking aan de moleculaire structuur. Hydroisomerisatie wordt tevens toegepast voor het bereiden van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent. Met hydroisomerisatie worden in het ideale geval hoge omzettingniveaus van de was in niet-was-achtige isoparaffinen bereikt terwijl tegelijkertijd de omzetting door kraken
20 wordt verminderd. Bij voorkeur worden de omstandigheden voor hydroisomerisatie in de onderhavige uitvinding zodanig geregeld, dat de omzetting van de verbindingen die koken bij een temperatuur hoger dan ongeveer 700°F (371,1°C) in de wasvoeding in verbindingen die koken bij een temperatuur lager dan ongeveer 700°F (371,1°C) tussen ongeveer 10 gew.% en 50 gew.%, bij voorkeur tussen 15 gew.% en 45 gew.% wordt
25 gehouden.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt de hydroisomerisatie uitgevoerd onder toepassing van een voor vorm selectieve moleculaire zeef met een gemiddelde poriegrootte. Hydroisomerisatiekatalysatoren die bruikbaar zijn in de onderhavige uitvinding omvatten een voor vorm selectieve moleculaire zeef met gemiddelde
30 poriegrootte en eventueel een katalytisch actieve metaal-hydrogeneringscomponent op een drager van een vuurvast oxide. De uitdrukking "gemiddelde poriegrootte", zoals hierin wordt gebruikt, betekent een effectieve porie-opening in het traject van ongeveer 3,9 tot ongeveer 7,1 Å als het poreuze anorganische oxide een gecalcineerde vorm

heeft. De voor vorm selectieve moleculaire zeven met een gemiddelde poriegrootte die worden toegepast bij de uitvoering van de onderhavige uitvinding zijn in het algemeen moleculaire zeven met een 1-D 10-, 11- of 12-ring. De moleculaire zeven die de voorkeur hebben volgens de uitvinding zijn van de 1-D 10-ring-variëteit, waarbij

5 moleculaire zeven met een 10- (of 11- of 12-) ring 10 (of 11 of 12) tetraedrisch gecoördineerde atomen (T-atomen) hebben die zijn gebonden aan zuurstofatomen. In de 1-D moleculaire zeef zijn de 10-ring (of grotere) poriën evenwijdig aan elkaar en vormen deze geen onderlinge verbinding. Er dient echter te worden opgemerkt dat moleculaire zeven met een 1-D 10-ring die voldoen aan de bredere definitie van de

10 moleculaire zeef met een gemiddelde poriegrootte, maar kruisende poriën met 8 leden tellende ringen hebben, ook omvat kunnen worden door de definitie van de moleculaire zeef volgens de onderhavige uitvinding. De klassificering van intrazeolietkanalen als 1-D, 2-D en 3-D wordt weergegeven door R.M. Barrer in *Zeolites, Science and Technology*, uitgegeven door F.R. Rodrigues, L.D. Rollman en C. Naccache, NATO

15 ASI Series, 1984, welke klassificering in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd (zie in het bijzonder bladzijde 75).

Voor vorm selectieve moleculaire zeven met een gemiddelde poriegrootte die de voorkeur hebben en die worden toegepast voor hydroisomerisatie zijn gebaseerd op aluminiumfosfaten, zoals SAPO-11, SAPO-31 en SAPO-41. SAPO-11 en SAPO-31

20 hebben meer voorkeur, waarbij SAPO-11 de meeste voorkeur heeft. SM-3 is een voor vorm selectieve SAPO met gemiddelde poriegrootte die bijzondere voorkeur heeft, die een kristalstructuur heeft die binnen die van de SAPO-11-moleculaire zeven valt. De bereiding van SM-3 en de unieke eigenschappen daarvan worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4943424 en 5158665. Voor vorm selectieve moleculaire

25 zeven met een gemiddelde poriegrootte die ook de voorkeur hebben en die worden toegepast voor hydroisomerisatie zijn zeolieten, zoals ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, SSZ-32, offretiet en ferrieriet. SSZ-32 en ZSM-23 hebben meer voorkeur.

Een moleculaire zeef met gemiddelde poriegrootte die de voorkeur heeft wordt

30 gekenmerkt door gekozen kristallografische vrije diameters van de kanalen, gekozen kristalgrootte (overeenkomend met een gekozen kanaallengte) en gekozen zuurgraad. Gewenste kristallografische vrije diameters van de kanalen van de moleculaire zeven liggen in het traject van ongeveer 3,9 tot ongeveer 7,1 Å, met een maximale

kristallografische vrije diameter van niet meer dan 7,1 en een minimale kristallografische vrije diameter van niet minder dan 3,9 Å. Bij voorkeur is de maximale kristallografische vrije diameter niet groter dan 7,1 Å en de minimale kristallografische vrije diameter niet kleiner dan 4,0 Å. Met de meeste voorkeur is de maximale kristallografische vrije diameter niet groter dan 6,5 Å en de minimale kristallografische vrije diameter niet kleiner dan 4,0 Å. De kristallografische vrije diameters van de kanalen van de moleculaire zeven zijn gepubliceerd in de "Atlas of Zeolite Framework Types", vijfde herziene druk, 2001, van Ch. Baerlocher, W.M. Meier en D.H. Olson, Elsevier, blz. 10-15, welke als hierin ingelast dient te worden beschouwd.

Een moleculaire zeef met gemiddelde poriegrootte die bijzondere voorkeur heeft, die bruikbaar is bij de onderhavige werkwijze, wordt bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 5135638 en 5282958, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd. In het Amerikaanse octrooischrift 5282958 heeft een dergelijke moleculaire zeef met gemiddelde poriegrootte een kristalgrootte van niet meer dan ongeveer 0,5 micron en poriën met een minimale diameter van ten minste ongeveer 4,8 Å en met een maximale diameter van ongeveer 7,1 Å.

De katalysator heeft een voldoende zuurgraad, zodat 0,5 gram daarvan als dit is aangebracht in een buisreactor bij 370°C, een druk van 1200 psig, een watersofdebiet van 160 ml/min en een toevoersnelheid van 1 ml/uur ten minste 50% hexadecaan omzet. De katalysator vertoont tevens een isomerisatie-selectiviteit van 40 procent of hoger (de isomerisatie-selectiviteit wordt als volgt bepaald: $100 \times (\text{gewichtsperscentage vertakt } C_{16} \text{ in product}) / (\text{gewichtsperscentage vertakt } C_{16} \text{ in product} + \text{gewichtsperscentage } C_{13} \text{ in product})$ bij toepassing onder omstandigheden die leiden tot een omzetting van 96% normaal-hexadecaan (n-C₁₆) in andere species).

Een dergelijke moleculaire zeef die bijzondere voorkeur heeft kan verder worden gekenmerkt door poriën of kanalen met een kristallografische vrije diameter in het traject van ongeveer 4,0 Å tot 7,1 Å en bij voorkeur in het traject van 4,0 tot 6,5 Å. De kristallografische vrije diameters van de kanalen van moleculaire zeven zijn gepubliceerd in de "Atlas of Zeolite Framework Types", vijfde herziene druk, 2001, van Ch. Baerlocher, W.M. Meier en D.H. Olson, Elsevier, blz. 10-15, welke als hierin ingelast dient te worden beschouwd.

Als de kristallografische vrije diameters van de kanalen van een moleculaire zeef onbekend zijn kan de effectieve poriegrootte van de moleculaire zeef worden gemeten onder toepassing van standaard adsorptietechnieken en koolwaterstofhoudende verbindingen met bekende minimale kinetische diameters. Zie Breck, Zeolite
 5 Molecular Sieves, 1974 (in het bijzonder hoofdstuk 8); Anderson et al., J. Catalysis 58, 114 (1979); en het Amerikaanse octrooischrift 4440871, waarvan de desbetreffende delen als hierin ingelast dienen te worden beschouwd. Bij het uitvoeren van adsorptiemetingen voor het bepalen van de poriegrootte worden standaardtechnieken toegepast. Het is geschikt om een bepaalde molecuul als uitgesloten te beschouwen als
 10 deze niet ten minste 95% van zijn evenwichtsadsorptiewaarde op de moleculaire zeef in minder dan ongeveer 10 minuten ($p/p_0=0,5$; 25°C) bereikt. Moleculaire zeven met een gemiddelde poriegrootte laten gewoonlijk met weinig sterische hindering moleculen met kinetische diameters van 5,3 tot 6,5 Å toe.

Hydroisomerisatiekatalysatoren die bruikbaar zijn in de onderhavige uitvinding
 15 omvatten een katalytisch actief hydrogeneringsmetaal. De aanwezigheid van een katalytisch actief hydrogeneringsmetaal leidt tot productverbetering, in het bijzonder VI en stabiliteit. Gewoonlijk omvatten katalytisch actieve hydrogeneringsmetalen chroom, molybdeen, nikkel, vanadium, kobalt, wolfraam, zink, platina en palladium. De metalen platina en palladium hebben bijzondere voorkeur, waarbij platina de meeste
 20 voorkeur heeft. Als platina en/of palladium wordt toegepast ligt de totale hoeveelheid van het actieve hydrogeneringsmetaal gewoonlijk in het traject van 0,1 tot 5 gewichtsprocent van de totale katalysator, gewoonlijk 0,1 tot 2 gewichtsprocent, en niet meer dan 10 gewichtsprocent.

De drager van een vuurvast oxide kan worden gekozen uit die oxidedragers, die
 25 gewoonlijk worden toegepast voor katalysatoren, waaronder siliciumdioxide, aluminiumoxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide, magnesiumoxide, titaanoxide en combinaties daarvan.

De omstandigheden voor de hydroisomerisatie worden op maat ingesteld voor het bereiken van een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliefractie die meer dan 5
 30 gew.% moleculen met cycloparaffine-functionaliteit omvat, en een verhouding van het gewichtspercentage moleculen met monocycloparaffine-functionaliteit tot het gewichtspercentage moleculen met multicycloparaffine-functionaliteit hoger dan 15.

De omstandigheden voor hydroisomerisatie hangen af van de eigenschappen van de voeding die wordt toegepast, de katalysator die wordt toegepast, of de katalysator al dan niet gezwaveld is, de gewenste opbrengst en de gewenste eigenschappen van de basissmeerolie. Omstandigheden waaronder het hydroisomerisatieproces volgens de onderhavige uitvinding kan worden uitgevoerd omvatten temperaturen van ongeveer 288°C tot ongeveer 413°C (ongeveer 550°F tot ongeveer 775°F), bij voorkeur ongeveer 315°C tot ongeveer 399°C (ongeveer 600°F tot ongeveer 750°F), met meer voorkeur ongeveer 315°C tot ongeveer 371°C (600°F tot ongeveer 700°F); en drukken van ongeveer 15 tot 3000 psig, bij voorkeur 100 tot 2500 psig. De hydroisomerisatie-ontwasdrukken in deze context hebben betrekking op de partiële waterstofdruk in de hydroisomerisatiereactor, hoewel de partiële waterstofdruk in hoofdzaak hetzelfde (of vrijwel hetzelfde) is als de totale druk. De vloeistof-ruimtedoorvoersnelheid per uur tijdens het in contact brengen bedraagt in het algemeen ongeveer 0,1 tot 20 uur⁻¹, bij voorkeur ongeveer 0,1 tot ongeveer 5 uur⁻¹. Waterstof is aanwezig in de reactiezone tijdens het hydroisomerisatieproces, gewoonlijk in een verhouding van waterstof tot voeding van ongeveer 0,5 tot 30 MSCF/bbl (duizend standaard kubieke feet per vat), bij voorkeur ongeveer 1 tot ongeveer 10 MSCF/bbl. Waterstof kan worden afgescheiden van het product en worden teruggevoerd naar de reactiezone. Geschikte omstandigheden voor het uitvoeren van hydroisomerisatie worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 5282958 en 5135638, waarvan de inhoud in hun geheel als hierin ingelast dienen te worden beschouwd.

Hydrofinishen

Hydrofinishbewerkingen zijn bedoeld voor het verbeteren van de UV-stabiliteit en kleur van de producten. Er wordt aangenomen dat dit gebeurt door het verzadigen van de dubbele bindingen die aanwezig zijn in de koolwaterstofmolecuul, waardoor tevens de hoeveelheid van zowel aromaten als alkenen tot een laag niveau wordt verminderd. In de onderhavige uitvinding wordt de gehydroisomeriseerde destillaatbasisolie voor de mengstap bij voorkeur naar een hydrofinishinrichting gevoerd. Een algemene beschrijving van het hydrofinishproces kan worden gevonden in de Amerikaanse octrooischriften 3852207 en 4673487. Zoals toegepast in deze beschrijving heeft de uitdrukking UV-stabiliteit betrekking op de stabiliteit van de

basissmeerolie of andere producten bij blootstelling aan ultraviolet licht en zuurstof. Instabiliteit wordt aangegeven als een zichtbaar precipitaat wordt gevormd of er zich een donkerder kleur ontwikkelt bij blootstelling aan ultraviolet licht en lucht, hetgeen resulteert in een troebeling of vlokken in de basisolie. Basissmeeroliën die worden
 5 toegepast in de onderhavige uitvinding vereisen in het algemeen UV-stabilisatie voordat ze geschikt zijn voor toepassing bij de bereiding van in de handel verkrijgbare smeeroliën.

In de onderhavige uitvinding is de totale druk in de hydrofinishzone hoger dan 500 psig, bij voorkeur hoger dan 1000 psig en met de meeste voorkeur hoger dan 1500
 10 psig. De maximale totale druk is niet kritiek voor de werkwijze, maar vanwege beperkingen van de apparatuur is de totale druk niet hoger dan 3000 psig en gewoonlijk niet hoger dan ongeveer 2500 psig. Temperatuurtrajecten in de hydrofinishreactor liggen gewoonlijk in het traject van ongeveer 150°C (300°F) tot ongeveer 370°C (700°F), waarbij temperaturen van ongeveer 205°C (400°F) tot ongeveer 260°C
 15 (500°F) de voorkeur hebben. De LHSV ligt gewoonlijk in het traject van van ongeveer 0,2 tot ongeveer 2,0, bij voorkeur 0,2 tot 1,5 en met de meeste voorkeur ongeveer 0,7 tot 1,0. Waterstof wordt gewoonlijk in een hoeveelheid van ongeveer 1000 tot ongeveer 10.000 SCF per vat voeding aan de hydrofinishreactor toegevoerd. Gewoonlijk wordt de waterstof toegevoerd in een hoeveelheid van ongeveer 3000 SCF per vat voeding.

20 Geschikte hydrofinishkatalysatoren bevatten gewoonlijk een component van een edelmetaal uit groep VIII samen met een oxidedrager. Metalen of verbindingen van de volgende metalen die als geschikt worden beschouwd in hydrofinishkatalysatoren omvatten ruthenium, rhodium, iridium, palladium, platina en osmium. Bij voorkeur is het metaal of zijn de metalen platina, palladium of mengsels van platina en palladium.
 25 De drager van het vuurvaste oxide bestaat gewoonlijk uit siliciumdioxide-aluminiumoxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide-zirkoniumoxide en dergelijke. Gebruikelijke hydrofinishkatalysatoren worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3852207, 4157294 en 4673487.

30 **De gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie**

De scheiding van Fischer-Tropsch-producten wordt in het algemeen uitgevoerd door ofwel atmosferische ofwel vacuümdestillatie of door een combinatie van

atmosferische en vacuümdestillatie. Atmosferische destillatie wordt gewoonlijk toegepast voor het afscheiden van de lichtere destillaatfracties, zoals nafta en middeldestillaten, van een bodemfractie met een aanvankelijk kookpunt hoger dan ongeveer 700°F tot ongeveer 750°F (ongeveer 370°C tot ongeveer 400°C). Bij hogere
5 temperaturen kan thermisch kraken van de koolwaterstoffen plaatsvinden, hetgeen leidt tot vervuiling van de apparatuur en tot lagere opbrengsten van de zwaardere fracties. Vacuümdestillatie wordt gewoonlijk toegepast voor het afscheiden van het materiaal met een hoger kookpunt, zoals de destillaatbasisoliefractie die wordt toegepast in de onderhavige uitvinding.

10 Zoals gebruikt in deze beschrijving heeft de uitdrukking "destillaatfractie" of "destillaat" betrekking op een zijstroomproduct dat wordt gewonnen uit ofwel een atmosferische fractioneringskolom ofwel uit een vacuümkolom, in tegenstelling tot het "bodemproduct", dat de resterende fractie met een hoger kookpunt vertegenwoordigt welke wordt gewonnen via de bodem van de kolom.

15 De gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie die wordt toegepast in de uitvinding heeft gewoonlijk een zeer laag zwavelgehalte, een hoge VI en uitstekende koude-vloei-eigenschappen. Na de hydroïsommerisatiestap wordt de gehydroïsommeriseerde destillaatbasisolie gewoonlijk onderworpen aan hydrofinishen, waardoor, naast het feit dat de UV-stabiliteit van de basisolie wordt verbeterd, ook de
20 aromaten tot een laag gehalte worden verminderd; bij voorkeur bedraagt het gehalte aan aromaten minder dan ongeveer 0,3 gew.%. Na de hydrofinishstap bevat de basisolie ook weinig alkenen; bij voorkeur in hoeveelheden lager dan het detectieniveau volgens langdurige koolstof-13 NMR.

In het algemeen hebben de Fischer-Tropsch-basisoliën een minimale
25 kinematische viscositeit bij 100°C van ten minste 2,5 cSt, bij voorkeur ten minste 3 cSt en met meer voorkeur ten minste 4 cSt, met een bovengrens van ongeveer 8 cSt. De Fischer-Tropsch-basisolie heeft een vloeipunt lager dan 20°C, bij voorkeur lager dan -12°C en een VI welke gewoonlijk hoger is dan 90, bij voorkeur hoger dan 100, met nog meer voorkeur hoger dan 120.

30 Het aantal moleculen van de gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie met cycloparaffine-functionaliteit bedraagt ten minste 5 gew.%; bij voorkeur bedraagt het aantal moleculen met cycloparaffine-functionaliteit ten minste ongeveer 10 gew.%. De gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-basisolie heeft tevens

een verhouding van het gewichtspercentage moleculen met monocycloparaffine-functionaliteit tot het gewichtspercentage moleculen met multicycloparaffine-functionaliteit hoger dan ongeveer 15, bij voorkeur hoger dan ongeveer 50. Zowel de totale cycloparaffine-functionaliteit als de verhouding van monocycloparaffine-functionaliteit tot multicycloparaffine-functionaliteit welke aanwezig zijn in de basisolie kunnen worden geregeld door het zorgvuldig kiezen van de bedrijfsomstandigheden van de hydroisomerisatistap.

De viscositeitsindex van de gehydroisomeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie is bij voorkeur gelijk aan of hoger dan een waarde die wordt berekend met de vergelijking:

$$VI = 28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^{\circ}\text{C}) + 95$$

waarbij: VI de viscositeitsindex voorstelt
ln de natuurlijke logaritme is.

De koude-verluchting-simulator-viscositeit bij -35°C van de gehydroisomeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie is bij voorkeur gelijk aan of lager dan een waarde die wordt berekend met de vergelijking:

$$\text{CCS VIS}(-35^{\circ}\text{C}) = 38 \times (\text{kinematische viscositeit bij } 100^{\circ}\text{C})^3$$

waarbij: CCS VIS(-35°C) de koude-verluchting-simulator-viscositeit bij -35°C voorstelt.

Met nog meer voorkeur is de koude-verluchting-simulator-viscositeit bij -35°C van de gehydroisomeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie gelijk aan of lager dan een waarde die wordt berekend met de vergelijking:

$$\text{CCS VIS}(-35^{\circ}\text{C}) = 38 \times (\text{kinematische viscositeit bij } 100^{\circ}\text{C})^{2,8}$$

waarbij: CCS VIS(-35°C) de koude-verluchting-simulator-viscositeit bij -35°C voorstelt.

De vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent

De vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent wordt gewoonlijk bereid uit
5 de bodemfractie met een hoog kookpunt die in de vacuümtoren achterblijft na het
afdestilleren van de basisoliefracties met een lager kookpunt. Deze heeft een
molecuulgewicht van ten minste 600. Deze kan worden bereid uit ofwel een via
Fischer-Tropsch verkregen bodemproduct ofwel een uit aardolie verkregen
bodemproduct. Het bodemproduct wordt gehydroïsommeriseerd voor het bereiken van
10 een gemiddelde vertakkingsgraad in de molecuul tussen ongeveer 5 en ongeveer 9
alkylvertakkingen per 100 koolstofatomen. Na de hydroïsommerisatie dient de vloeipunt
verlagende basisolie-mengcomponent een vloeipunt tussen ongeveer -20°C en
ongeveer 20°C, gewoonlijk tussen ongeveer -10°C en ongeveer 20°C te hebben. Het
molecuulgewicht en de vertakkingsgraad in de moleculen zijn in het bijzonder kritiek
15 voor de juiste uitvoering van de uitvinding.

In het geval van Fischer-Tropsch-synchrude wordt de vloeipunt verlagende
basisolie-mengcomponent bereid uit de was-achtige fractie die gewoonlijk vast is bij
kamertemperatuur. De wasachtige fractie kan direct uit de Fischer-Tropsch-synchrude
worden bereid of deze kan worden bereid uit de oligomerisatie van vis Fischer-Tropsch
20 verkregen alkenen met een lager kookpunt. Ongeacht de bron van de Fischer-Tropsch-
was moet deze koolwaterstoffen bevatten die koken bij een temperatuur hoger dan
ongeveer 950°F zodat het bodemproduct wordt geproduceerd dat wordt toegepast bij
het bereiden van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent. Voor het
verbeteren van het vloeipunt en de VI wordt de was gehydroïsommeriseerd voor het
25 introduceren van gunstige vertakking in de moleculen.

De gehydroïsommeriseerde was wordt gewoonlijk naar een vacuümkolom gevoerd,
waar de verschillende destillaatbasisoliefracties worden verzameld. In het geval van via
Fischer-Tropsch verkregen basisolie kunnen deze destillaatbasisoliefracties worden
toegepast voor de gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie. Het
30 bodemmateriaal dat is verzameld uit de vacuümkolom omvat een mengsel van
koolwaterstoffen met een hoog kookpunt welke worden gebruikt voor het bereiden van
de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent. Naast hydroïsommerisatie en
fractionering kan de wasachtige fractie verschillende andere bewerkingen ondergaan,

zoals bijvoorbeeld hydrokraken, hydrobehandelen en hydrofinishen. De vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent volgens de onderhavige uitvinding is geen additief in de gebruikelijke betekenis van deze uitdrukking in de stand der techniek, daar deze in feite slechts een basisoliefractie met een hoog kookpunt is.

- 5 De vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent heeft een vloeipunt dat ten minste 3°C hoger is dan het vloeipunt van de gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie. Er is gebleken dat als het gehydroïsommeriseerde bodemproduct zoals is beschreven in deze beschrijving wordt toegepast voor het verlagen van het vloeipunt
- 10 va het mengsel, het vloeipunt van het mengsel lager is dan het vloeipunt van zowel de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent als de gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie. Derhalve is het niet noodzakelijk om het vloeipunt van het bodemproduct te verlagen tot het beoogde vloeipunt van de motorolie. Dienovereenkomstig hoeft de feitelijke hydroïsommerisatiegraad niet zo hoog te zijn als
- 15 anderzijds zou worden verwacht en de hydroïsommerisatiereactor kan bij een lagere kriticiiteit met minder kraken en minder verlies van opbengst worden bedreven. Er is gebleken dat het bodemproduct niet over-gehydroïsommeriseerd dient te worden daar anders het vermogen daarvan om werkzaam te zijn als een vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent nadelig wordt beïnvloed. Dienovereenkomstig dient de gemiddelde vertakingsgraad in de moleculen van het Fischer-Tropsch-bodemproduct
- 20 in het traject van ongeveer 5 tot ongeveer 9 alkylvertakkingen per 100 koolstofatomen te vallen.

- Een vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent die is verkregen uit een Fischer-Tropsch-voeding heeft een gemiddeld molecuulgewicht tussen ongeveer 600 en ongeveer 1100, bij voorkeur tussen ongeveer 700 en ongeveer 1000. De
- 25 kinematische viscositeit bij 100°C valt gewoonlijk in het traject van ongeveer 8 cSt tot ongeveer 22 cSt. Het 10%-kookpunt van het kooktraject van het bodemproduct valt gewoonlijk tussen ongeveer 850°F en ongeveer 1050°F. In het algemeen zijn de koolwaterstoffen met een hoger molecuulgewicht effectiever als vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponenten dan de koolwaterstoffen met een lager molecuulgewicht.
- 30 Gewoonlijk is het molecuulgewicht van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent 600 of hoger. Derhalve hebben hogere fractioneringspunten in de fractioneringskolom, die resulteren in een bodemmateriaal met een hoger kookpunt, gewoonlijk de voorkeur bij het bereiden van de vloeipunt verlagende basisolie-

mengcomponent. Het hogere fractioneringspunt heeft tevens het voordeel dat een hogere opbrengst aan de destillaatbasisoliefracties wordt geproduceerd.

Tevens is gebleken dat door oplosmiddel-ontwassen van het gehydroïsommeriseerde bodemmateriaal bij een lage temperatuur, in het algemeen -10°C of lager, de effectiviteit van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent kan worden verbeterd. Het wasachtige product dat tijdens het oplosmiddel-ontwassen is afgescheiden van het bodemproduct bleek verbeterde vloeipunt verlagende eigenschappen te vertonen, vooropgesteld dat de vertakkingseigenschappen binnen de grenzen van de uitvinding blijven. Het olie-achtige product dat wordt gewonnen na de oplosmiddel-ontwasbewerking is, hoewel het enige vloeipunt verlagende eigenschappen vertoont, minder effectief dan het wasachtige product.

In het geval van uit aardolie verkregen is de basisbereidingswerkwijze in wezen hetzelfde als reeds hiervoor is beschreven. Bijzondere voorkeur voor de bereiding van een uit aardolie verkregen vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent heeft dik olieresidu dat een hoog wasgehalte heeft. Dik olieresidu vormt een bodemfractie welke in hoge mate geraffineerd en ontwast is. Dik olieresidu is een basisolie met een hoge viscositeit die is genoemd naar de SUS-viscositeit bij 210°F. Gewoonlijk heeft uit aardolie verkregen dik olieresidu een viscositeit hoger dan 180 cSt bij 40°C, bij voorkeur hoger dan 250 cSt bij 40°C en met meer voorkeur variërend van 500 tot 1100 cSt bij 40°C. Dik olieresidu dat is verkregen uit Daqing-ruwe olie bleek in het bijzonder geschikt te zijn voor toepassing als de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent volgens de onderhavige uitvinding. Het dikke olieresidu dient te worden gehydroïsommeriseerd en kan eventueel worden onderworpen aan oplosmiddel-ontwassen. Dik olieresidu dat is bereid door alleen oplosmiddel-ontwassen bleek veel minder effectief te zijn als een vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent.

De uit aardolie verkregen vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent heeft bij voorkeur een paraffine-gehalte van ten minste ongeveer 30 gew.%, met meer voorkeur ten minste 40 gew.% en met de meeste voorkeur ten minste 50 gew.%. Het kooktraject van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent dient hoger te zijn dan ongeveer 510°C (950°F). Het 10%-kookpunt dient hoger te zijn dan ongeveer 565°C (1050°F), waarbij een 10%-kookpunt hoger dan 620°C (1150°F) de voorkeur heeft. De gemiddelde vertaktingsgraad in de moleculen van de vloeipunt verlagende

basisolie-mengcomponent valt bij voorkeur in het traject van ongeveer 6 tot ongeveer 8 alkylvertakkingen per 100 koolstofatomen.

Additiefpakket

5

Additiefpakketten zijn bedoeld voor het verschaffen van additieven die het gerede smeermiddel van gewenste eigenschappen, zoals anti-vermoeidheid-, anti-slijtage- en extreme-druk-eigenschappen, voorzien. Het additiefpakket dat in de multigrade motorolie wordt gemengd dient zodanig te zijn ontworpen, dat wordt voldaan aan de specificaties van ILSAC GF-3 of GF-4. De specificaties voor GF-4 komen overeen met die voor GF-3, hoewel moeilijker kan worden voldaan aan de eisen voor GF-4 bij bepaalde tests. Derhalve voldoet een multigrade motorolie die voldoet aan de specificaties voor GF-4 ook aan GF-3. Het omgekeerde is echter niet waar. Dat wil zeggen dat niet alle multigrade motoroliën die voldoen aan de specificaties voor GF-3 ook voldoen aan GF-4. Er zijn een aantal commerciële leveranciers die GF-3- en GF-4-additiefpakketten te koop aanbieden. Twee specifieke voorbeelden van in de handel verkrijgbare GF-3-additiefpakketten zijn Lubrizol LZ20000 (The Lubrizol Corporation) en Oloa 55006A (Chevron Oronite Company LLC). Hoewel de in de handel verkrijgbare additiefpakketten gedeponeerde handelsmerken zijn worden in de Amerikaanse octrooischriften 6500786 en 6730638 formuleringen beschreven die dienen te voldoen aan de eisen van ILSAC GF-4 voor een additiefpakket.

Zinkdialkyldithiofosfaten (ZDDP) is een anti-slijtage-additief welke een geruikelijke component is die aanwezig is in in de handel verkrijgbare pakketten. ZDDP geeft echter aanleiding tot as, hetgeen bijdraagt aan deeltjesvormig materiaal in de uitlaatmissies van auto's, en regelgevende instanties willen de emissies van zink in het milieu verminderen. Daarnaast wordt aangenomen dat fosfor, ook een component van ZDDP, de levensduur van de katalytische omzetinrichtingen die worden toegepast in auto's voor het verminderen van vervuiling beperken. Het is wenselijk om het deeltjesvormige materiaal en de vervuiling die worden gevormd tijdens het in gebruik zijn van de motor vanwege toxicologische en milieuredenen te beperken, maar het is ook belangrijk om de anti-slijtage-eigenschappen van de smeerolie onverminderd in stand te houden. Ten aanzien van de tekortkoming van de bekende zink en fosfor bevattende additieven zijn er inspanningen gedaan voor het verminderen van de

hoeveelheid zink en fosfor die aanwezig zijn in de additiefpakketten. Bij voorkeur bevatten additiefpakketten die worden toegepast bij het bereiden van de multigrade motoroliën volgens de onderhavige uitvinding minder dan ongeveer 1,00 gew.% zink, uitgedrukt als elementair metaal. Het additiefpakket bevat bij voorkeur tevens minder
 5 dan ongeveer 0,90 gew.% fosfor, uitgedrukt als elementair metaal.

De multigrade motorolie

Een in de handel verkrijgbare multigrade motorolie heeft betrekking op een
 10 motorolie die viscositeit/temperatuur-eigenschappen heeft die binnen de grenzen vallen van twee verschillende SAE-getallen in SAE J300 (zie tabel 1) en tevens voldoet aan de eisen van ofwel ILSAC GF-3 ofwel GF-4, plus een API servicecategorie, zoals SL (voor benzinevoertuigen) of CI-4 (voor diesellootvoertuigen). Europa heeft zijn eigen specificatiesysteem, hoewel ze enkele tests van Noord Amerika overnemen. De rest van
 15 de wereld gebruikt voor het grootste gedeelte in enige mate het Noord Amerikaanse systeem, hoewel in ontwikkelingslanden in overvloed verouderde API servicecategorieën in gebruik zijn. Een multigrade motorolie binnen de omvang van de onderhavige uitvinding omvat tussen ongeveer 15 en ongeveer 94,5 gew.% van de gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie, tussen ongeveer 0,5 tot
 20 ongeveer 20 gew.% van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent en tussen ongeveer 5 tot ongeveer 30 gew.% van het additiefpakket. In het algemeen bevatten de multigrade motorolienmengsels volgens de uitvinding voldoende vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent voor het verlagen van het vloeipunt van de gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie met ten minste 2°C.
 25 Daarnaast kan de multigrade motorolie eventueel ook andere componenten of additieven bevatten. Bijvoorbeeld kan de multigrade motorolie ook ongeveer 5 gew.% tot ongeveer 70 gew.% van een gepolymeriseerde alkeen, die wordt gekozen uit ten minste een polyalfa-alkeen-basisolie, een poly-inwendige-alkeen-basisolie of een mengsel van polyalfa-alkeen- en poly-inwendige-alkeen-basisoliën, omvatten.
 30 Gewoonlijk zijn echter geen extra vloeipunt verlagende middelen en/of middelen die de viscositeitsindex verbeteren noodzakelijk in formuleringen die zijn bereid volgens deze uitvinding.

Bij het mengen van de multigrade motorolie volgens de uitvinding is de volgorde waarin de verschillende componenten worden gemengd niet belangrijk. Als bijvoorbeeld wordt vermeld dat voldoende vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent aanwezig dient te zijn voor het verlagen van het vloeipunt van de gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie met ten minste 2°C wordt niet gesuggereerd dat de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent en de gehydroïsommeriseerde destillaatbasisolie eerst met elkaar gemengd dienen te worden en vervolgens het additiefpakket wordt ingemengd. De bedoeling is dat de verhouding van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent en de gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie in het uiteindelijke mengsel zodanig is, dat als de twee component zonder het additiefpakket met elkaar worden gemengd, het vloeipunt van de gehydroïsommeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie wordt verlaagd met ten minste 2°C. De feitelijke volgorde waarin de componenten worden gemengd is irrelevant.

Multigrade motoroliën binnen de omvang van de uitvinding kunnen zodanig worden geformuleerd, dat ze voldoen aan de specificaties voor SAE viscositeitskwaliteit 0W-XX, 5W-XX of 10W-XX motorolie, waarbij XX het gehele getal 20, 30 of 40 voorstelt. Formuleringen die voldoen aan de specificaties voor SAE viscositeitskwaliteit 0W-20 zijn met succes bereid onder toepassing van de onderhavige uitvinding. Dit vereist dat de MRV TP-1 van de formulering een resultaat van 60.000 cP bij -40°C zonder vloeispanning dient te hebben. Op overeenkomende wijze kunnen multigrade motoroliën binnen de omvang van de uitvinding worden geformuleerd met een MRV TP-1 resultaat van 60.000 bij temperaturen van -35°C respectievelijk -30°C. Formuleringen met een MVR TP-1 resultaat bij -40°C van 30.000 en 15.000 zijn ook mogelijk.

Om te voldoen aan de eisen van ILSAC GF-3 en GF-4 is een waarde van de Noack-vluchtigheid van 15, zoals gemeten volgens standaard testwerkwijze ASTM D 5800, noodzakelijk. Vanwege de lage vluchtigheid van Fischer-Tropsch-materialen die worden toegepast in de formuleringen volgens de uitvinding kunnen waarden van de Noack-vluchtigheid van 10 of lager worden bereikt.

De onderhavige uitvinding kan verder worden geïllustreerd aan de hand van het volgende voorbeeld, dat echter niet bedoeld is als een beperking voor de omvang van de uitvinding.

Voorbeeld

- Er werden twee Fischer-Tropsch-wassen bereid met ofwel een op ijzer gebaseerde ofwel een op kobalt gebaseerde Fischer-Tropsch-katalysator. Ze hadden de eigenschappen die worden getoond in tabel 2:

Tabel 2

Fischer-Tropsch-katalysator	Op Fe gebaseerd	Op Co gebaseerd
Totaal stikstof en zwavel, ppm	minder dan 10	minder dan 25
Zuurstof volgens neutronenactivering, gew.%	0,15	0,69
Olie-gehalte, D 721, gew.%	<0,8	6,68
Totaal normaal paraffine, gew.% volgens GC	92,15	83,72
D 6352 SIMDIST (gew.%), °F		
T0,5	784	129
T5	853	568
T10	875	625
T20	914	674
T30	941	717
T40	968	756
T50	995	792
T60	1013	827
T70	1031	873
T80	1051	914
T90	1081	965
T95	1107	1005
T99,5	1133	1090

- Vier verschillende via Fischer-Tropsch verkregen producten werden bereid door het hydroisomeriseren van de Fischer-Tropsch-wassen van tabel 2 over Pt/SAPO-11 op een drager van aluminiumoxide. Twee van de producten werden bereid uit de op ijzer gebaseerde Fischer-Tropsch-was en twee werden bereid uit de op kobalt gebaseerde Fischer-Tropsch-was. De geïsommeriseerde wasproducten met een volledig breed kooktraject werden vervolgens gescheiden door vacuümdestillatie. De eigenschappen

van deze vier fracties worden samengevat in tabel 3. FT-4,4 en FT-4,5 waren gehydroïsommeriseerde, via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie-destillaatfracties en FT-8,0 en FT-9,8 waren bodemfracties. Merk op dat FT-9,8 een 10%-kookpunt in zijn kooktraject hoger dan 900°F had en een vloeipunt tussen ongeveer -15°C en ongeveer 20°C had.

Tabel 3

Eigenschappen van het monster	FT-4,4	FT-4,5	FT-8,0	FT-9,8
	Basisolie-destillaatfracties		Destillaat-bodemproducten	
FT-was	Op Co gebaseerd	Op Fe gebaseerd	Op Co gebaseerd	Op Fe gebaseerd
Viscositeit bij 100°C, cSt	4,415	4,524	7,953	9,830
Viscositeitsindex	147	149	165	163
Vloeipunt, °C	-12	-17	-12	-12
CCS Vis @ -35°C, cP	2079	2090	13.627	28.850
SIMDIST (gew.%), °F				
5	743	716	824	911
10 / 30	753/726	732/792	830/877	921/936
50	823	843	919	971
70 / 90	868/929	883/917	977/1076	999/1050
95	949	929	1120	1074
FIMS-analyse, gew.%				
Paraffinen	85,0	89,4	70,2	81,3
Monocycloparaffinen	14,0	10,4	28,0	16,4
Multicycloparaffinen	1,0	0,2	1,8	2,3
Totaal	100,0	100,0	100,0	100,0
Methylvertakkingen per 100 koolstofatomen				6,63
N-Praffinen volgens GC, gew.%				Minder dan 2

Merk op dat FT-9,8 voldoet aan de eigenschappen van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent die wordt gebruikt voor het bereiden van mengsels volgens deze uitvinding. Het heeft de mate van methylvertakking, n-paraffrine-samenstelling, CCS VIS, 10%-kookpunt en vloeipunt welke de voorkeur hebben. FT-8 voldoet niet

aan de eigenschappen van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent volgens deze uitvinding. Het heeft een 10%-kookpunt dat veel lager is dan 900°F.

Drie verschillende multigrade motorolieformuleringen werden bereid onder toepassing van de via Fischer-Tropsch verkregen basisoliën die hiervoor zijn
5 beschreven. De componenten van elk van deze motorolieformuleringen worden getoond in tabel 4.

Tabel 4

Component, gew.%	Motorolie 1	Vergelijkende motorolie 2	Vergelijkende motorolie 3
SAE kwaliteit	0W-20	0W-20	5W-20
FT-4,4	0	53,74	15,34
FT-4,5	79,83	0	0
FT-8	0	35,61	74,01
FT-9,8	8,87	0	0
GF-3 Additief #1	11,30	0	0
GF-3 Additief #2	0	10,35	10,35
PAMA PPD	0	0,30	0,30
Totaal	100,00	100,00	100,00

Vergelijkende motoroliën 2 en 3 bevatten een polyalkylmethacrylaat (PAMA)
10 vloeipunt verlagend middel, terwijl motorolie 1 dit niet bevatte. Geen van de voorbeelden bevatte een extra middel voor het verbeteren van de viscositeitsindex, anders dan in bijkomende hoeveelheden in de GF-3 additiefpakketten aanwezig kan zijn.

De viscometrische eigenschappen van deze drie motorolieformuleringen worden
15 weergegeven in tabel 5.

Tabel 5

Eigenschappen	Motorolie 1	Vergelijkende motorolie 2	Vergelijkende motorolie 3
Viscositeit bij 100°C	6,67	7,09	8,89
Vloeipunt, °C	-43	-43	Niet getest
MRV TP-1 @-40°C	12.400	71.156	Niet getest
Vloeispanning	Geen	Geen	
MRV TP-1 @-35°C	Niet getest	Niet getest	176.400
Vloeispanning			80
Noack-vluchtigheid, gew.%	9,0	Niet getest	Niet getest

Merk de uitermate lage MRV TP-1 viscositeit van motorolie 1 op. Dit resultaat was verrassend gezien het feit dat de motorolieformulering was bereid onder toepassing van een bodemproduct met hoge viscositeit, waarvan niet werd verwacht dat dit goede eigenschappen bij lage temperatuur had. De resultaten zijn in het bijzonder verrassend gezien het feit dat geen vloeipunt verlagend middel of middel voor het verbeteren van de viscositeitsindex werd toegevoegd aan de formulering. Er wordt aangenomen dat deze uitstekende eigenschappen bij lage temperatuur verband houden met (a) het hoge kookpunt en in het bijzonder de vertakkingseigenschappen van de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent en (b) de gewenste eigenschappen van de gehydroisomeriseerde Fischer-Tropsch-basissmeerolie die in de motorolieformulering zijn gemengd.

Conclusies

1. Multigrade motorolie die voldoet aan de specificaties voor SAE J300, herzien in juni 2001, waarbij de motorolie omvat:
 - 5 (a) tussen 15 tot 94,5 gew.% van een gehydroisomeriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie die wordt gekenmerkt door (i) een kinematische viscositeit tussen 2,5 en 8 cSt bij 100°C, (ii) ten minste 3 gew.% van de moleculen met cycloparaffine-functionaliteit en (iii) een verhouding van het gewichtspercentage moleculen met monocycloparaffine-functionaliteit tot
 - 10 het gewichtspercentage moleculen met multicycloparaffine-functionaliteit hoger dan ongeveer 15;
 - (b) tussen 0,5 tot 20 gew.% van een vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent die is bereid uit een gehydroisomeriseerd bodemmateriaal met een gemiddelde vertakingsgraad in de moleculen tussen 5 en 9
 - 15 alkylvertakkingen per 100 koolstofatomen en waarbij niet meer dan 10 gew.% kookt bij een temperatuur lager dan ongeveer 900°F; en
 - (c) tussen 5 tot 30 gew.% van een additiefpakket dat zodanig is ontworpen, dat wordt voldaan aan de specificaties voor ILSAC GF-3.
2. Multigrade motorolie volgens conclusie 1, waarbij het additiefpakket zodanig is
 - 20 ontworpen, dat wordt voldaan aan de specificaties voor ILSAC GF-4.
3. Multigrade motorolie volgens conclusie 1 of conclusie 2, waarbij het additiefpakket minder dan 1,00 gew.% zink, uitgedrukt als elementair metaal, bevat.
4. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-3, waarbij het additiefpakket
 - 25 minder dan 0,90 gew.% fosfor, uitgedrukt als elementair metaal, bevat.
5. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-4, die voldoet aan de specificaties voor SAE viscositeitskwaliteit 0W-XX, 5W-XX of 10W-XX motorolie, waarbij XX het gehele getal 20, 30 of 40 is.
6. Multigrade motorolie volgens conclusie 5, die voldoet aan de specificaties voor
 - 30 SAE viscositeitskwaliteit 0W-20.
7. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-6, met een MRV TP-1 resultaat lager dan 60.000 cP bij -30°C.

8. Multigrade motorolie volgens conclusie 7, met een MRV TP-1 resultaat lager dan 60.000 cP bij -35°C.
9. Multigrade motorolie volgens conclusie 8, met een MRV TP-1 resultaat lager dan 60.000 cP bij -40°C.
- 5 10. Multigrade motorolie volgens conclusie 9, met een MRV TP-1 resultaat lager dan 30.000 cP bij -40°C.
11. Multigrade motorolie volgens conclusie 10, met een MRV TP-1 resultaat lager dan 15.000 cP bij -40°C.
12. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-11, met een waarde van de
10 Noack-vluchtigheid van 15% of lager.
13. Multigrade motorolie volgens conclusie 12, met een waarde van de Noack-vluchtigheid van 10% of lager.
14. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-13, waarbij de gehydroïsomriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie wordt gekenmerkt
15 doordat ten minste 10 gew.% van de moleculen cycloparaffine-functionaliteit heeft.
15. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-14, waarbij de gehydroïsomriseerde Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie wordt gekenmerkt door een verhouding van het gewichtspercentage moleculen met monocycloparaffine-
20 functionaliteit tot het gewichtspercentage moleculen met multicycloparaffinefunctionaliteit hoger dan 50.
16. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-15, waarbij de gehydroïsomriseerde destillaatbasisolie minder dan 0,3 gew.% aromaten bevat.
17. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-16, waarbij de
25 gehydroïsomriseerde destillaatbasisolie alkenen bevat in een hoeveelheid die niet detecteerbaar is volgens langdurige koolstof-13 NMR.
18. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-17, waarbij de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent wordt verkregen uit een geïsomriseerd, via Fischer-Tropsch verkregen bodemproduct met een molecuulgewicht tussen
30 600 en 1100.
19. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-18, waarbij de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent een geïsomriseerd, uit aardolie verkregen bodemproduct met een gemiddeld molecuulgewicht van ten minste 600 is.

20. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-19, waarbij de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent een gemiddelde vertakkingsgraad in de moleculen tussen 6 en 8 alkylvertakkingen per 100 koolstofatomen heeft.
21. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-20, welke verder 5 gew.% tot 70 gew.% van een gepolymeriseerd alkeen omvat dat wordt gekozen uit ten minste een polyalfa-alkleen-basisolie, een poly-inwendige-alkleen-basisolie of een mengsel van polyalfa-alkleen- en poly-inwendige-alkleen-basisoliën.
22. Multigrade motorolie volgens een der conclusies 1-21, welke geen extra vloeipunt verlagend additief of middel voor het verbeteren van de viscositeitsindex bevat.
23. Werkwijze voor het bereiden van een multigrade motorolie die voldoet aan de specificaties voor SAE J300, herzien in juni 2001, die omvat:
 - (a) het hydroisomeriseren van een was-achtige Fischer-Tropsch-basisolie in een isomerisatiezone bij aanwezigheid van een hydroisomerisatiekatalysator en waterstof onder vooraf gekozen omstandigheden die zijn bepaald voor het verschaffen van een gehydroisomeriseerd Fischer-Tropsch-basisolieproduct;
 - (b) het uit de isomerisatiezone winnen van een gehydroisomeriseerd Fischer-Tropsch-basisolieproduct;
 - (c) het destilleren van het gehydroisomeriseerde Fischer-Tropsch-basisolieproduct dat is gewonnen uit de isomerisatiezone onder destillatie-omstandigheden die vooraf zijn gekozen voor het verzamelen van een Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie die wordt gekenmerkt door (i) een kinematische viscositeit tussen 2,5 en 8 cSt bij 100°C, (ii) ten minste 3 gew.% van de moleculen met cycloparaffine-functionaliteit en (iii) een verhouding van het gewichtspercentage moleculen met monocycloparaffine-functionaliteit tot het gewichtspercentage moleculen met multicycloparaffine-functionaliteit hoger dan 15;
 - (d) het mengen van de Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie met (i) een vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent die is bereid uit een gehydroisomeriseerd bodemmateriaal met een gemiddelde vertakkingsgraad in de moleculen tussen 5 en 9 alkylvertakkingen per 100 koolstofatomen en waarbij niet meer dan 10 gew.% kookt bij een

temperatuur lager dan 900°F (482,2°C) en (ii) een additiefpakket dat zodanig is ontworpen, dat wordt voldaan aan de specificaties voor ILSAC GF-3, in de juiste gehalten voor het verkrijgen van een multigrade motorolie die voldoet aan de specificaties voor SAE J300, herzien in juni 2001.

5

24. Werkwijze volgens conclusie 23, die de extra stap omvat van het hydrofinishen van het gehydroisomeriseerde Fischer-Tropsch-basisolieproduct, waarbij aromaten niet meer dan 0,3 gew.% van de gehydroisomeriseerde Fischer-Tropsch-basisolie omvatten en de hoeveelheid alkenen niet detecteerbaar is volgens langdurige koolstof-13 NMR.

10

25. Werkwijze volgens conclusie 23 of conclusie 24, waarbij de Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie een viscositeitsindex heeft die gelijk is aan of hoger is dan de viscositeitsindex die wordt berekend met de vergelijking:

15

$$VI = 28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^{\circ}\text{C}) + 95$$

waarbij: VI de viscositeitsindex voorstelt
ln de natuurlijke logaritme is.

26. Werkwijze volgens een der conclusies 23-25, waarbij de Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie een koude-verluchting-simulator-viscositeit bij -35°C heeft die gelijk is aan of lager is dan een waarde die wordt berekend met de vergelijking:

20

$$CCS \text{ VIS}(-35^{\circ}\text{C}) = 38 \times (\text{kinematische viscositeit bij } 100^{\circ}\text{C})^3$$

25

waarbij: CCS VIS(-35°C) de koude-verluchting-simulator-viscositeit bij -35°C voorstelt.

27. Werkwijze volgens 26, waarbij de Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie een koude-verluchting-simulator-viscositeit bij -35°C heeft die gelijk is aan of lager is dan een waarde die wordt berekend met de vergelijking:

30

$$CCS \text{ VIS}(-35^{\circ}\text{C}) = 38 \times (\text{kinematische viscositeit bij } 100^{\circ}\text{C})^{2,8}$$

waarbij: CCS VIS(-35°C) de koude-verluchting-simulator-viscositeit bij -35°C

voorstelt.

28. Werkwijze volgens een der conclusies 23-27, waarbij de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent een molecuulgewicht van ten minste 600 heeft.
29. Werkwijze volgens een der conclusies 23-28, waarbij de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent een gemiddelde vertaktingsgraad in de moleculen tussen 6 en 8 alkylvertakkingen per 100 koolstofatomen heeft.
30. Werkwijze volgens een der conclusies 23-29, waarbij voldoende vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent in de multigrade motorolie wordt gemengd voor het verlagen van het vloeipunt van de Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie met ten minste 2°C.
31. Werkwijze volgens een der conclusies 23-30, waarbij het additiefpakket zodanig is ontworpen, dat wordt voldaan aan de specificaties voor ILSAC GF-4.
32. Werkwijze volgens een der conclusies 23-31, waarbij de Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie in de juiste verhoudingen wordt gemengd met de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent en het additiefpakket, voor het verkrijgen van een multigrade motorolie met een MRV TP-1 resultaat lager dan 60.000 cP bij -30°C.
33. Werkwijze volgens conclusie 32, waarbij de Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie in de juiste verhoudingen wordt gemengd met de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent en het additiefpakket, voor het verkrijgen van een multigrade motorolie met een MRV TP-1 resultaat lager dan 60.000 cP bij -35°C.
34. Werkwijze volgens conclusie 33, waarbij de Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie in de juiste verhoudingen wordt gemengd met de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent en het additiefpakket, voor het verkrijgen van een multigrade motorolie met een MRV TP-1 resultaat lager dan 60.000 cP bij -40°C.
35. Werkwijze volgens conclusie 34, waarbij de Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie in de juiste verhoudingen wordt gemengd met de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent en het additiefpakket, voor het verkrijgen van een multigrade motorolie met een MRV TP-1 resultaat lager dan 30.000 cP bij -40°C.
36. Werkwijze volgens conclusie 35, waarbij de Fischer-Tropsch-destillaatbasisolie in de juiste verhoudingen wordt gemengd met de vloeipunt verlagende basisolie-mengcomponent en het additiefpakket, voor het verkrijgen van een multigrade motorolie met een MRV TP-1 resultaat lager dan 15.000 cP bij -40°C.

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur			
Categorie ¹	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
E, A	WO 2005/113734 A (CHEVRON USA INC) 1 december 2005 * conclusie 1; pagina 33, regels 1-3; pag. 34, regels 11-16 * ---	1-36	C10M169/04 C10M171/02
P, A	WO 2005/066314 A (CHEVRON USA INC) 21 juli 2005 * conclusies 12 en 24; pagina 30, regels 1-15; pagina 14, regels 1-10; pagina 36, regel 30-pagina 39, regel 5; pagina 52, regels 1-2 * ---	1-36	
A	WO 02/064710 A (SHELL INT RESEARCH) 22 augustus 2002 * conclusies 1, 5 en 7 * -----	1-36	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 8 C10M
			Computerbestanden EPODOC, WPI BIOSIS, EMBASE MEDLINE, XPESP

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:

Omvang van het onderzoek:

Volledig

Onderzochte conclusies: Alle

Niet (volledig) onderzochte
conclusies met redenen: ²

Datum waarop het
onderzoek werd voltooid:

13 april 2006

Vooronderzoeker: Dr. R.B. Boers

¹ Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

² Op grond van artikel 3:45 j° de artikelen 6:4 en 6:7 van de Algemene wet bestuursrecht, kan aanvrager tegen de niet-eenhedsbeslissing bezwaar maken bij het Bureau voor de Industriële Eigendom, binnen 6 weken na de bekendmaking van deze beslissing.

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR. 1029672

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 21 april 2006.

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door Octrooicentrum Nederland gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
WO2005113734 A	2005-12-01	GB2415435 A	2005-12-28
WO2005066314 Y	2005-07-21	US2005133407 A	2005-06-23
		NL1027827 A	2005-06-27
		GB2409461 A	2005-06-29
WO02064710 A	2002-08-22	WO02064711 A	2002-08-22
		DK1370633T T	2005-11-21
		DK1368446T T	2006-03-06
		ES2248538T T	2006-03-16

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de 'Official Journal' van het Europees Octrooibureau nr 12/82 blz 448 ev