



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201934734 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：107142695

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl. :

*C10M169/04 (2006.01)**C10M101/04 (2006.01)**C10N20/02 (2006.01)**C10N30/02 (2006.01)**C10N40/25 (2006.01)*

(30)優先權：2017/12/21

美國

62/608,757

(71)申請人：美商艾克頌美孚研究工程公司(美國) EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING CO. (US)

美國

(72)發明人：伊伽多夫 丹尼爾 EICHELSDOERFER, DANIEL J. (US)；道爾提 理查

DOUGHERTY, RICHARD C. (US)；貝克二世 查爾斯 BAKER, JR., CHARLES L.

(US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：16 共 93 頁

(54)名稱

具有改良的氧化效能之潤滑劑組成物

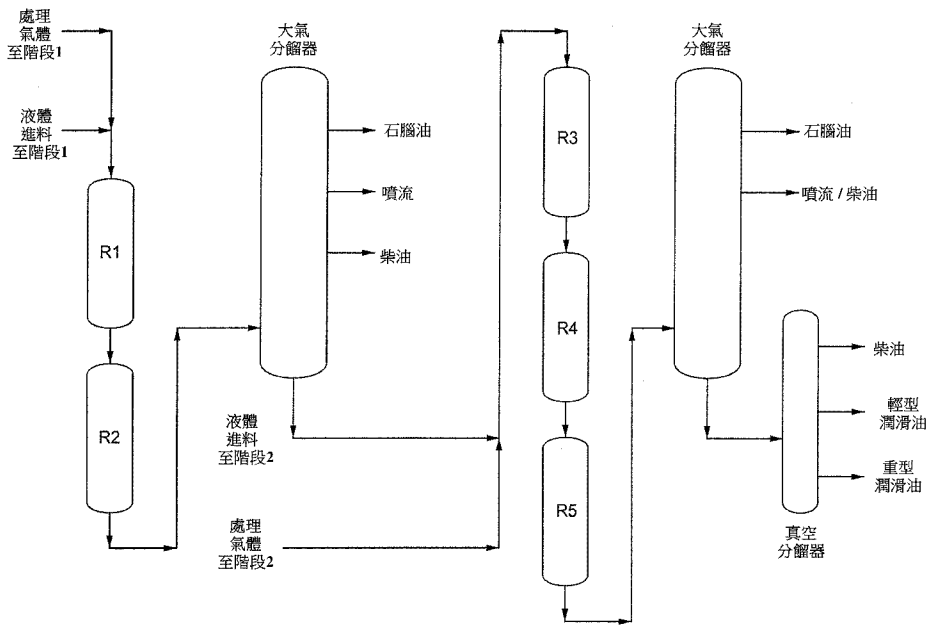
LUBRICANT COMPOSITIONS HAVING IMPROVED OXIDATION PERFORMANCE

(57)摘要

本申請案揭露具有改良的氧化穩定性之潤滑劑組成物，其是以第 III 類基礎油製備，該第 III 類基礎油包括大於或等於約 90 wt% 的飽和烴(飽和物)；黏度指數從 120 至 145；獨特之多環環烷烴與單環環烷烴的分子比率(2R+N/1RN)；獨特之支鏈碳與直鏈碳的比率(BC/SC)；以及獨特之支鏈碳與末端鏈碳的比率(BC/TC)。

Disclosed are lubricant compositions with improved oxidation stability which are prepared with Group III base stocks comprising greater than or equal to about 90 wt. % saturated hydrocarbons (saturates); a viscosity index from 120 to 145; a unique ratio of molecules with multi-ring naphthenes to single ring naphthenes (2R+N/1RN); a unique ratio of branched carbons to straight chain (BC/SC) carbons; and a unique ratio of branched carbons to terminal chain (BC/TC) carbons.

指定代表圖：



【圖 1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有改良的氧化效能之潤滑劑組成物

【英文發明名稱】

LUBRICANT COMPOSITIONS HAVING IMPROVED OXIDATION
PERFORMANCE

【技術領域】

【0001】本發明是關於以獨特的第III類基礎油與此等基礎油混合物所調配之潤滑劑組成物。

【先前技術】

【0002】基礎油是成品潤滑劑的主要成分，並且對潤滑劑的性質有很大貢獻。例如，機油是用於汽車引擎和柴油引擎的成品曲軸箱潤滑劑 (finished crankcase lubricant)，並且包含兩種通用成分，即基礎油 (base stock 或 base oil) (一種基礎油或基礎油的混合物) 和添加劑。通常，藉由改變個別潤滑基礎油和個別添加劑的混合物，一些潤滑基礎油用於製造各種機油。

【0003】根據美國石油協會 (American Petroleum Institute, API) 分類，基礎油基於其飽和烴含量、硫含量和黏度指數分為五類 (表1)。潤滑油基礎油通常從不可再生的石油來源大規模製造。第I、II和III類基礎油皆得自

於原油，經由大量加工，例如溶劑萃取、溶劑或催化脫蠟、以及加氫異構化(hydroisomerization)。亦可從由天然氣、煤炭或其他化石資源所得到的合成烴液體製造第III類基礎油，第IV類基礎油為聚 α -烯烴(polyalphaolefins, PAO)且是藉由 α -烯烴(例如1-癸烯)的寡聚合作用而製得。第V類基礎油包含不屬於第I-IV類的所有基礎油，例如環烷(naphthenic)、聚伸烷二醇(polyalkylene glycols, PAG)以及酯類。

API					
分類	第I類	第II類	第III類	第IV類	第V類
%飽和物	<90	≥ 90	≥ 90	聚 α -	所有其他
% S	>0.03	≤ 0.03	≤ 0.03	烯烴	不
黏度	80-120	80-120	≥ 120	(PAOs)	屬於
指數(VI)					第I-IV類

【0004】通常由從真空蒸餾操作中回收的較高沸點餾分製備基礎油。它們可由石油衍生的或來自合成原油(syncrude)衍生的原料或由較低分子量分子的合成而製備。添加劑是添加到基礎油中的化學品，以改善成品潤滑劑的某些性能，使得其符合成品潤滑劑之等級的最低效能標準。例如，添加至機油的添加物可用以改良潤滑劑的氧化穩定性、增加其黏度、提高黏度指數、並且控制沉積物。添加物是昂貴的，並且可能造成成品潤滑劑的混溶性

(miscibility)問題。由於這些原因，通常希望將機油的添加劑含量優化至符合適當要求所需的最小量。

【0005】 由於需要提高品質，驅使配方正在進行改變。例如，管理組織(例如美國石油協會)幫助定義機油的規格。越來越多的機油規格要求產品具有優異的低溫性質和高氧化穩定性。目前，只有一小部分混合到機油中的基礎油能夠符合最苛刻的所需機油規格。目前，配方設計師正在使用一系列基礎油，包含第I、II、III、IV和V類基礎油，以調配其產品。

【0006】 工業油亦被要求改善氧化穩定性、清潔度、界面性質和沈積物控制的品質。

【0007】 儘管潤滑基礎油和潤滑油配方技術進步了，仍存在改良調配油之氧化效能(例如，對機油與工業油而言，具有較長的壽命)與低溫效能的需求。特別地，存在有改良調配油之氧化效能與低溫效能而不需要添加更多添加劑至潤滑油配方的需求。

【發明內容】

【0008】 本發明是關於含有獨特之第III類基礎油與混合物之經調配的潤滑劑組成物。本發明部分是關於以第III類基礎油製備的潤滑組成物，該第III類基礎油具有100°C時的運動黏度為大於2 cSt，例如從2.0 cSt至14 cSt以上，例如從2 cSt至12 cSt 以及從4 cSt至7 cSt。這些基礎油在本發明中亦稱為潤滑油基礎油或產物。在一實施例中，本

發明提供潤滑組成物，其包括第III類基礎油，該第III類基礎油具有：至少90 wt%的飽和烴；100°C時的運動黏度(KV100)為4.0 cSt至12.0 cSt；黏度指數為120至133；多環環烷烴對單環環烷烴的比率(2R+N/1RN)小於0.43；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【0009】 在另一實施例中，本發明提供一種客車機油組成物，其包括第III類基礎油，該第III類基礎油具有：至少90 wt%的飽和烴；100°C時的運動黏度為4.0 cSt至5.0 cSt、黏度指數為從120至小於140；多環環烷烴對單環環烷烴的比率(2R+N/1RN)小於0.45；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該油組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【0010】 在另一實施例中，本發明提供一種重型柴油引擎潤滑油組成物，其包括第III類基礎油，該第III類基礎油具有：至少90 wt%的飽和烴；100°C時的運動黏度為5.5 cSt至7.0 cSt；黏度指數為從120至小於144；多環環烷烴對單環環烷烴的比率(2R+N/1RN)小於0.56；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該潤滑油組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【0011】 在另一實施例中，本發明提供一種潤滑組成物，其包括第III類基礎油，該第III類基礎油具有：至少90 wt%的飽和烴；100°C時的運動黏度為4.0 cSt至5.0 cSt；黏度指數為120至140；多環環烷烴對單環環烷烴的

比率 $(2R+N/1RN)$ 小於 0.52；以及支鏈碳對直鏈碳的比率 (BC/SC) 小於或等於 0.21；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於 120 分鐘。

【0012】在另一實施例中，本發明提供一種潤滑組成物，其包括第 III 類基礎油，該第 III 類基礎油具有：至少 90 wt% 的飽和烴；100°C 時的運動黏度為 5.0 cSt 至 12.0 cSt；黏度指數為 120 至 140；多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於 0.59；以及支鏈碳對直鏈碳的比率 (BC/SC) 小於或等於 0.26；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該潤滑油組成物的氧化誘導時間為大於 120 分鐘。

【0013】在另一實施例中，本發明提供一種潤滑組成物，其包括第 III 類基礎油，該第 III 類基礎油具有：至少 90 wt% 的飽和烴；100°C 時的運動黏度 (KV100) 為 5.0 cSt 至 12.0 cSt；黏度指數為 120 至 144；多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於 0.56；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於 120 分鐘。

【0014】使用製造柴油燃料和第 III 類基礎油的方法可獲得用於製備本發明之潤滑劑組成物的第 III 類基礎油。通常，經由第一階段 (stage) (其主要是提升黏度指數 (viscosity index, VI) 並且移除硫與氮的加氫處理單元)，處理原料 (例如，具有溶劑脫蠟油進料黏度指數 (solvent

dewaxed oil feed viscosity index)為從約45至約150的重真空氣體油原料(heavy vacuum gas oil feed stock)或是具有溶劑脫蠟油進料黏度指數為從約45至約150的混合原料)。接下來是汽提部分，在此移除輕質油(light end)與柴油。而後較重的潤滑油餾分進入第二階段(stage)，在此進行加氫裂化、脫蠟和加氫精製(hydrofinishing)。原料與處理方式的這種組合製造具有獨特之組成特性的基礎油。在所製造的低、中與高黏度基礎油中，皆觀察到這些獨特的組成特性。

【0015】從以下詳細的說明，本發明的其他目的與優點將變得顯而易見。

【圖式簡單說明】

【0016】圖1為根據本發明之實施例的多階段(stage)反應系統。

【0017】圖2顯示適合用於製造本發明之第III類基礎油的處理架構之實例。

【0018】圖3為說明相較於其他第III類基礎油，本發明之輕型中性第III類基礎油(light neutral Group III base stock)之具有多環環烷烴之分子對具有單環環烷烴之分子的比率($2R+N/1RN$)和黏度指數之間的關係之圖式。

【0019】圖4為說明相較於其他第III類基礎油，本發明之中型中性第III類基礎油(medium neutral Group III base stock)之具有多環環烷烴之分子對具有單環環烷烴之分子

的比率($2R+N/1RN$)和黏度指數之間的關係之圖式。

【0020】圖5為說明相較於其他第III類基礎油，本發明之輕型中性第III類基礎油之具有多環環烷烴之分子對具有單環環烷烴之分子的比率($2R+N/1RN$)和分支程度(支鏈碳/直鏈碳)之間的關係之圖式。

【0021】圖6為說明相較於其他第III類基礎油，本發明之輕型中性第III類基礎油之具有多環環烷烴之分子對具有單環環烷烴之分子的比率($2R+N/1RN$)和分支的本質(支鏈碳/末端碳)之間的關係之圖式。

【0022】圖7為說明相較於其他第III類基礎油，本發明之中高型中性第III類基礎油(*medium and high neutral Group III base stock*)之具有多環環烷烴之分子對具有單環環烷烴之分子的比率($2R+N/1RN$)和分支程度(支鏈碳/直鏈碳)之間的關係之圖式。

【0023】圖8為說明相較於其他第III類基礎油，本發明之中重型中性第III類基礎油之具有多環環烷烴之分子對具有單環環烷烴之分子的比率($2R+N/1RN$)和分支的本質(支鏈碳/末端碳)之間的關係之圖式。

【0024】圖9為說明相較於其他第III類基礎油，根據本發明所製備的經調配的輕型中性第III類基礎油的傾點(*pour point*)和微旋轉黏度(*mini-rotary viscosity, MRV*)行為之間的關係之圖式。

【0025】圖10為說明相較於其他第III類基礎油，根據本發明所製備的經調配的輕型中性第III類基礎油的具有多

環環烷烴之分子對具有單環環烷烴之分子的比率($2R+N/1RN$)和微旋轉黏度(MRV)行為之間的關係之圖式。

【0026】圖11為說明相較於其他第III類基礎油，根據本發明所製備的經調配的中型中性第III類基礎油的傾點和微旋轉黏度(MRV)行為之間的關係之圖式。

【0027】圖12為說明相較於其他第III類基礎油，根據本發明所製備的經調配的中型中性第III類基礎油的具有多環環烷烴之分子對具有單環環烷烴之分子的比率($2R+N/1RN$)和微旋轉黏度(MRV)行為之間的關係之圖式。

【0028】圖13為根據一實施例之基礎油的氧化誘導時間與黏度指數之作圖。

【0029】圖14為根據一實施例之基礎油的氧化誘導時間與黏度指數之作圖。

【0030】圖15為根據一實施例之基礎油的氧化誘導時間與(藉由SFC校正的GCMS所測量的) $2R+N/1RN$ 之作圖。

【0031】圖16為根據一實施例之基礎油的氧化誘導時間與(藉由SFC校正的GCMS所測量的) $2R+N/1RN$ 之作圖。

【實施方式】

【0032】在本文中的詳細說明與申請專利範圍內的所有數值皆修飾為「約」或「近似」指示值，並且考量該技藝中具有通常技術之人士已知的實驗誤差與變異。

【0033】如本文所用，術語「主要成分」是指存在本發明的潤滑油中的成分(例如基礎油)的量大於約50重量百

分比(wt%)。

【0034】如本文所用，術語「次要成分」是指存在本發明的潤滑油中的成分(例如一或多種潤滑油添加劑)的量小於50重量百分比。

【0035】如本文所用，術語「單環環烷烴」是指具有通式 C_nH_{2n} 的飽和烴基，其以單個閉環的形式排列，其中 n 是碳原子的數目。它在本文中亦表示為1RN。

【0036】如本文所用，術語「多環環烷烴」是指具有通式 $C_nH_{2(n+1-r)}$ 的飽和烴基，其以多個閉環的形式排列，其中 n 是碳原子的數目，並且 r 是環的數目(在本文， $r>1$)。它在本文中亦表示為2+RN。

【0037】如本文所用，術語「100°C時的運動黏度」將與「KV100」交換使用，以及「40°C時的運動黏度」將與「KV40」交換使用。該兩個術語應被認為是均等的。

【0038】如本文所用，術語「直鏈碳」是指藉由 ^{13}C 核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)光譜測量的 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ 峰的總和。

【0039】如本文所用，術語「支鏈碳」是指藉由 ^{13}C NMR測量的懸垂甲基(pendant methyl)、懸垂乙基(pendant ethyl)、以及懸垂丙基(pendant propyl)的總和。

【0040】如本文所用，術語「末端碳」是指 ^{13}C NMR測量的末端甲基、末端乙基、以及末端丙基的總和。

潤滑油基礎油

【0041】根據本發明，提供具有某些種類的石蠟分子(paraffin molecule)之潤滑組成物(例如引擎潤滑油組成物)。本案發明人驚訝地發現相較於現存的市售基礎油，具有低 $2R+N/1RN$ 比率與/或較少的支鏈碳的基礎油所製備的潤滑劑組成物，諸如藉由本文所述之方法所製造者，顯示改良的氧化效能。較低含量的 $2R+N$ 分子和支鏈碳物質在潤滑劑組成物中是理想的，因為高含量的 $2R+N$ 分子和支鏈碳物質會阻礙所調配的油之氧化效能。本案發明人亦已經發現用具有比現存市售基礎油低的支鏈碳對末端碳的比率之基礎油所製備的潤滑劑組成物亦顯示改良的氧化效能。例如，相較於用目前市售習知的基礎油所製備的潤滑劑，本發明(使用CEC-L-85或ASTM D6186)之經調配的基礎油的氧化效能顯示改良10-100倍，例如20-50倍，例如30-40倍。

【0042】藉由壓差掃描熱量分析法(pressure differential scanning calorimetry)(CEC-L-85)所測量之氧化誘導時間(oxidation induction time, OIT)可決定氧化效能。藉由將樣品溫度維持恆定在 175°C 一段時間(例如2小時)以測量氧化誘導時間。在至少一實施例中，本發明之潤滑劑組成物具有氧化誘導時間為90分鐘或更長，例如100分鐘或更長，例如110分鐘或更長，例如120分鐘或更長。在至少一實施例中，潤滑劑組成物具有氧化誘導時間為從60分鐘至120分鐘，例如從70分鐘至120分鐘，例如從80分鐘至120分鐘。

【0043】根據本發明之各種實施例，本發明之潤滑組成物中所使用的基礎油為API第III類基礎油。可使用原料(例如，具有溶劑脫蠟油進料黏度指數為至少45(例如至少55，例如至少60至150，或60至90)的真空氣體油原料或具有溶劑脫蠟油進料黏度指數為至少45(例如至少55，例如至少60至約150，或60至90)之重真空氣體油與重大氣氣體油的混合原料)，藉由先進的加氫裂化程序而製造本發明的第III類基礎油。第III類是至少45，例如至少55，例如至少60至150，或60至90。本發明的第III類基礎油可具有100°C時的運動黏度為大於2 cSt，例如從2 cSt至14 cSt，例如從2 cSt至12 cSt以及從4 cSt至12 cSt。本發明的第III類基礎油可具有多環環烷烴對單環環烷烴的比率(2R+N/1RN)小於約0.59，以及支鏈碳對直鏈碳的比率小於或等於0.21。本發明的第III類基礎油可具有支鏈碳對末端碳的比率小於2.1。

【0044】對於具有100°C時的運動黏度為4-12 cSt的基礎油，本發明之潤滑劑組成物中所使用的API第III類基礎油可具有多環環烷烴對單環環烷烴的比率小於0.59，例如小於0.52，例如小於0.46，例如小於0.45或是小於0.43。基礎油可具有支鏈碳對末端碳的比率(BC/TC)，其中 $BC/TC \leq 2.3$ 。輕型中性基礎油可具有黏度指數從102至133，並且小於或等於 $142 * (1 - 0.0025 \exp(8 * (2R + N / 1RN)))$ 。中重型中性基礎油可具有黏度指數為120至133，並且小於或等於 $150.07 * (1 - 0.0106 * \exp(4.5 * (2R + N / 1RN)))$ 。此外，相較

於市售已知的基礎油之黏度範圍，在本發明的基礎油中之環烷烴的量可為較低。環烷烴含量可為30 wt%至70 wt%。

【0045】本發明之第III類基礎油可具有小於0.03 wt%的硫，傾點為-10°C至-30°C，Noack揮發性(volatility)為0.5 wt%至20 wt%，於-35°C時的CCS（冷曲軸模擬器(cold crank simulator，CCS)值為100 cP至70,000cP，以及環烷烴含量為30 wt%至70 wt%。輕型中性第III類基礎油，亦即具有KV100為2 cSt至5 cSt的基礎油，可具有Noack揮發性為8 wt%至20 wt%，於-35°C時的CCS值為100 cP至6,000cP，傾點為-10°C至-30°C以及環烷烴含量為30 wt%至60 wt%。本發明之中型中性第III類基礎油，亦即具有KV100為5 cSt至7 cSt的基礎油，可具有Noack揮發性為2 wt%至10 wt%，於-35°C時的CCS值為3,500 cP至20,000cP，傾點為-10°C至-30°C以及環烷烴含量為30 wt%至60 wt%。本發明之重型中性第III類基礎油，亦即具有KV100為7 cSt至12 cSt的基礎油，可具有Noack揮發性為0.5 wt%至4 wt%，於-35°C時的CCS值為10,000 cP至70,000cP，傾點為-10°C至-30°C以及環烷烴含量為30 wt%至70 wt%。根據本發明之各種實施例，第III類基礎油包括30 wt%至70%的石蠟，或是31 wt%至69 wt%的石蠟，或是32 wt%至68 wt%的石蠟。根據本發明的各種實施例，輕型中性第III類基礎油可含有40 wt%至70 wt%、或45 wt%至70 wt%、或45 wt%至65 wt%的石蠟。根據本發明的各種實施例，中型中性第III類基礎油可含有35 wt%至65 wt%、或40 wt%至65 wt%、或40 wt%至60 wt%

的石蠟。根據本發明的各種實施例，重型中性第III類基礎油可含有30 wt%至60 wt%、或30 wt%至55 wt%、或30 wt%至50 wt%、或30 wt%至45 wt%、或30 wt%至40 wt%的石蠟。

製程(process)

【0046】下列描述的製程可用以製造本發明之組成上有利的第III類基礎油。通常，經由第一階段(stage)(其主要為加氫處理單元，該加氫處理單元提高黏度指數(VI)且移除硫與氮)，處理原料(例如，具有溶劑脫蠟油進料黏度指數為從至少45(較佳為至少55，且更佳為至少60至約150)的重真空氣體油原料)或是具有溶劑脫蠟油進料黏度指數為從至少45(較佳為至少55，且更佳為至少60至約150)的混合原料)。接下來是汽提部分，在此移除輕質油(light end)與柴油。而後較重的潤滑油餾分進入第二階段，其中進行加氫裂化、脫蠟和加氫精製(hydrofinishing)。原料與處理方式的這種組合製造具有獨特之組成特性的基礎油。在所製造的低、中與高黏度基礎油中，皆觀察到這些獨特的組成特性。

【0047】相較於習知的第III類基礎油，本發明的製程架構製造高品質第III類基礎油，其具有獨特的組成特性。可從組成物之多環環烷烴對單環環烷烴的比率得到組成上的優點。

【0048】本發明的製程可製造基礎油，該基礎油具有

100°C時的運動黏度(KV100)為大於或等於2 cSt、或大於或等於4 cSt (例如從4 cSt至7 cSt)、或大於或等於6 cSt、或大於或等於8 cSt、或大於或等於10 cSt、或大於或等於12 cSt、或大於或等於14 cSt。使用本發明之製程所製造的基礎油可製造具有VI為至少120至約145 (例如120至140或120至133)的基礎油。

【0049】如本文所用，階段(stage)可相當於單一個反應器或是複數個反應器。任選地，可使用多個平行反應器以進行一或多個製程，或是在一階段中可使用多個平行反應器用於所有製程。每一個階段與/或反應器可包含一或多個催化劑床，該催化劑床含有加氫處理催化劑或是脫蠟催化劑。應注意，催化劑的「床」可指部分物理性催化床。例如，在反應器內的催化劑床可用加氫裂化催化劑局部填充並且可用脫蠟催化劑局部填充。為便於說明，即使兩種催化劑可在單一催化劑床中堆疊在一起，加氫裂化催化劑與脫蠟催化劑在概念上仍可各自稱為個別的催化劑床。

架構實例

【0050】圖1顯示在本發明中適合用於製造基礎油的處理架構之實例。圖2顯示適合用於處理原料以製造基礎油的一般處理架構之實例。應注意，R1對應於圖2中的110；再者，R2、R3、R4與R5分別對應於圖2的120、130、140與150。可在美國專利申請案公開案第2015/715,555號

中找到處理架構的細節。在圖2中，可將原料105引入第一反應器110中。反應器(例如第一反應器110)可包含饋送入口與流出物出口。第一反應器110可對應於加氫處理反應器、加氫裂化反應器、或其組合。任選地，可使用複數個反應器，用於不同條件的選擇。例如，如果第一反應器110與任選的第二反應器120皆包含於反應系統中，則第一反應器110可對應於加氫處理反應器，而第二反應器120可對應於加氫裂化反應器。亦可使用在反應器內配置反應器與/或催化劑之其他選擇以進行原料的初始加氫處理與/或加氫裂化。任選地，如果架構包含多個反應器於初始階段中，則在反應器之間可進行氣-液分離，以使得輕質油與污染物氣體之移除。在初始階段包含加氫裂化反應器的情況下，初始階段中的加氫裂化反應器可指額外的加氫裂化反應器。

【0051】而後，來自初始階段的最終反應器(例如反應器120)之經加氫處理之流出物125可進入分餾器130中或是進入另一種分離階段。分餾器130(或其他分離階段)可分離經加氫處理的流出物以形成一或多個燃料沸點範圍餾分(fuel boiling range fraction)137、輕質油餾分132、以及潤滑劑沸點範圍餾分135。潤滑劑沸點範圍餾分135通常可對應於來自分餾器130的底部餾分。潤滑劑沸點範圍餾分135可在第二階段加氫裂化反應器140中進一步進行加氫裂化。而後，來自第二階段加氫裂化反應器140的流出物145可進入至脫蠟/加氫精製反應器150中以進一步改良最終製

造的潤滑劑沸點範圍產物之性質。在圖2所示的架構中，來自第二階段脫蠟/加氫精製反應器150的流出物155可經分餾160以從一或多個所欲之潤滑劑沸點範圍餾分155分離出輕質油152與/或燃料沸點範圍餾分157。

【0052】圖2中的架構可使得第二階段加氫裂化反應器140與脫蠟/加氫精製反應器150在甜(sweet)處理條件(相當於進料(至第二階段)的硫含量為100 wppm或更低的均等物)下操作。在此「甜」處理條件下，圖2中的架構結合使用高表面積、低酸性催化劑，可使得以製造具有降低或最小化的芳香族含量之加氫裂化的流出物。

【0053】在圖2所示之架構中，初始階段中的最終反應器(例如反應器120)可稱為與分餾器130的入口(或另一種分離階段的入口)直接流體連通。基於初始階段中的最終反應器所提供的間接流體連通，在初始階段中的其他反應器可稱為與分離階段的入口間接流體連通。基於直接流體連通或是間接流體連通，初始階段中的反應器通常可稱為與分離階段流體連通。在一些任選方面中，可包含一或多個回收迴路作為反應系統架構的一部分。回收迴路可使得反應器/階段之間流出物的淬熄(quenching)以及反應器/階段內的淬熄。

【0054】在一實施例中，在加氫處理條件下，將原料引入反應器中。而後，經加氫處理的流出物進入至分餾器中，其中流出物被分離為燃料沸點範圍餾分與潤滑劑沸點範圍餾分。而後，潤滑劑沸點範圍餾分進入至第二階段，

在此進行加氫裂化、脫蠟與加氫精製步驟。而後，來自第二階段的流出物進入至分餾器，在此本發明的第III類基礎油被回收。

原料

【0055】根據本發明，可對大範圍的石油和化學原料進行加氫處理。合適的原料包含全原油(whole petroleum crude)和蒸餾後的石油原油(reduced petroleum crudes)，例如 Arab Light、extra Light、Midland Sweet、Delaware Basin、West Texas Intermediate、Eagle Ford、Murban and Mars原油、大氣油、循環油、氣體油(包含真空氣體油與焦化氣體油)、輕質至重質餾出液(包含原始初始餾出液)、加氫裂化產物、加氫處理油、石油衍生蠟(包含鬆蠟)、Fischer-Tropsch蠟、萃餘液(raffinate)、脫瀝青油、以及這些物質的混合物。

【0056】定義原料的一種方式是基於進料的沸點範圍(boiling range)。一種定義沸點範圍的選擇是使用進料的初始沸點與/或進料的最終沸點。另一種選擇是基於在一或多個溫度沸騰的進料的量以將進料定性。例如，進料的「T5」沸點/蒸餾點定義為5wt%的進料將沸騰的溫度。同樣地，「T95」沸點/蒸餾點為95wt%的進料將沸騰的溫度。可使用適當的ASTM測試方法(例如ASTM D2887、D2892、D6352、D7129和/或D86中描述的方法)決定沸點(包含分數重量沸點(fractional weight boiling point))。

【0057】典型的進料包含例如具有初始沸點為至少 600°F (~ 316°C) 的進料；同樣地，進料的 T5 與 / 或 T10 沸點可為至少 600°F (~ 316°C)。此外抑或者，進料的最終沸點可為 1100°F (~ 593°C) 或更低；同樣地，進料的 T95 沸點與 / 或 T90 沸點亦可為 1100°F (~ 593°C) 或更低。作為一個非限制實例，典型進料可具有 T5 沸點為至少 600°F (~ 316°C) 與 T95 沸點為 1100°F (~ 593°C) 或更低。任選地，如果加氫處理亦用以形成燃料，則進料可包含較低的沸點範圍部分。例如，此進料可具有初始沸點為至少 350°F (~ 177°C) 與最終沸點為 1100°F (~ 593°C) 或更低。

【0058】在一些方面，(由 UV-Vis 吸收或均等方法(例如 ASTM D7419 或 ASTM D2007 或均等方法)決定的)進料的芳香族含量可為至少 20 wt%、或至少 25 wt%、或至少 30 wt%、或至少 40 wt%、或至少 50 wt%、或至少 60 wt%，例如 15 至 75 wt% 或至多 90 wt%。特別地，芳香族含量可為 25 wt% 至 75 wt%、或 25 wt% 至 90 wt%、或 35 wt% 至 75 wt%、或 35 wt% 至 90 wt%。在其他方面，進料可具有較低的芳香族含量，例如芳香族含量為 35 wt% 或更少、或 25 wt% 或更少，例如低至 0 wt%。特別地，芳香族含量可為 0 wt% 至 35 wt%、或 0 wt% 至 25 wt%、或 5.0 wt% 至 35 wt%、或 5.0 wt% 至 25 wt%。

【0059】可用於本發明之製程中的特別的原料成分包含真空氣體油原料(例如，中型真空氣體油進料(*medium vacuum gas oil feeds*, MVGO))，其具有溶劑脫蠟油進料黏

度指數為從至少 45、至少 50、至少 55、或至少 60 至 150，例如從 65 至 125、至少 65 至 110，從 65 至 100 或 65 至 90。

【0060】 可用於本發明之製程中的其他特別的原料成分包含具有混合的真空氣體油進料(例如，中型真空氣體油進料(MVGO))與重型大氣氣體油進料之原料，其中混合原料具有溶劑脫蠟油進料黏度指數為從至少 45、至少 55、至少 60 至 150，例如從 65 至 145、從 65 至 125、從 65 至 100 或 65 至 90。

【0061】 在加氫處理包含加氫處理製程與/或酸加氫裂化製程的方面，進料可具有硫含量為 500 wppm 至 20000 wppm 或更多、或 500 wppm 至 10000 wppm、或 500 wppm 至 5000 wppm。此外抑或者，此進料的氮含量可為 20 wppm 至 4000 wppm、或 50 wppm 至 2000 wppm。在一些方面，進料可相當為「甜(sweet)」進料，因而進料的硫含量為 25 wppm 至 500 wppm 與/或氮含量為 1 wppm 至 100 wppm。

第一加氫處理階段-加氫處理與/或加氫裂化

【0062】 在各種方面，第一加氫處理階段可用以改良潤滑劑基礎油製造之原料的一或多種品質。原料的改良之實例可包含(但不限於)降低進料的雜原子含量、在進料上進行轉換以提供黏度指數上升、以及/或在進料上進行芳香族飽和反應。

【0063】 關於雜原子移除，在初始加氫處理階段(加氫處理與/或加氫裂化)中的條件可足以將經加氫處理之流

出物的硫含量降低至 250 wppm 或更少、或 200 wppm 或更少、或 150 wppm 或更少、或 100 wppm 或更少、或 50 wppm 或更少、或 25 wppm 或更少、或 10 wppm 或更少。特別地，加氫處理之流出物的硫含量可為 1 wppm 至 250 wppm、或 1 wppm 至 50 wppm、或 1 wppm 至 10 wppm。此外抑或者，在初始加氫處理階段中的條件可足以將氮含量降低至 100 wppm 或更少、或 50 wppm 或更少、或 25 wppm 或更少、或 10 wppm 或更少。特別地，氮含量可為 1 wppm 至 100 wppm、或 1 wppm 至 25 wppm、或 1 wppm 至 10 wppm 或更少。

【0064】 在包含加氫處理作為初始加氫處理階段之一部分的方面，加氫處理催化劑可包括任何合適的加氫處理催化劑，例如包括第 8-10 族非貴金屬(例如選自 Ni、Co 及其組合)中的至少一者以及至少一個第 6 族金屬(例如選自 Mo、W 及其組合)之催化劑，任選地包含合適的支撐與/或填充劑材料(例如，包括氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋯或其組合)。根據本發明之方面的加氫處理催化劑可為鬆散催化劑 (bulk catalyst) 或經支撐的催化劑 (supported catalyst)。製造經支撐的催化劑之技術在該技藝中是廣為人知的。製造鬆散金屬催化劑顆粒的技術為已知的，並且先前已經描述，例如在美國專利第 6,162,350 號，其併入本文作為參考。可經由所有金屬催化劑前驅物皆在溶液中的方法，或是經由該等前驅物中的至少一者是至少部分為固體形式而任選地但較佳為該等前驅物中的至

少另一者是僅以溶液形式提供的方法，來製造鬆散金屬催化劑顆粒。例如，可藉由提供金屬前驅物的溶液(其亦包含溶液中的固體與/或沉澱的金屬)(例如懸浮顆粒的形式)而達成提供金屬前驅物至少部分為固體形式。作為說明，美國專利第 6,156,695 號、第 6,162,350 號、第 6,299,760 號、第 6,582,590 號、第 6,712,955 號、第 6,783,663 號、第 6,863,803 號、第 6,929,738 號、第 7,229,548 號、第 7,288,182 號、第 7,410,924 號、第 7,544,632 號與第 8,294,255 號、美國專利申請案公開案第 2005/0277545 號、第 2006/0060502 號、第 2007/0084754 號與第 2008/0132407 號以及國際專利申請案公開案 WO 04/007646、WO 2007/084437、WO 2007/084438、WO 2007/084439 與 WO 2007/084471 中的一或多個描述合適的加氫處理催化劑的一些實例。較佳的金屬催化劑包含鈷/鉬(1-10% Co 氧化物、10-40% Mo 氧化物)、鎳/鉬(1-10% Ni 氧化物、10-40% Co 氧化物)、或鎳/鎢(1-10% Ni 氧化物、10-40% W 氧化物)在氧化鋁上。

【0065】在各種方面，加氫處理條件可包含溫度為 200°C 至 450°C、或 315°C 至 425°C；壓力為 250 psig(~ 1.8 MPag)至 5000 psig(~ 34.6 MPag)或 500 psig(~ 3.4 MPag)至 3000 psig(~ 20.8 MPag)、或 800 psig(~ 5.5 MPag)至 2500 psig(~ 17.2 MPag)；每小時之液體空間速度(Liquid Hourly Space Velocity, LHSV)為 0.2-10 hr⁻¹；以及加氫處理速率為 200 scf/B(35.6 m³/m³)至 10,000 scf/B(1781 m³/m³)、或

500(89 m³/m³)至10,000 scf/B(1781 m³/m³)。

【0066】加氫處理催化劑通常為含有第6族金屬以及第8-10族非貴金屬(亦即鐵、鈷與鎳)及其混合物的催化劑。這些金屬或金屬的混合物通常氧化物或硫化物形式存在於耐火性(refractory)金屬氧化物支撐物(support)上。合適的金屬氧化物支撐物包含低酸性氧化物，例如二氧化矽、氧化鋁或二氧化鈦，較佳為氧化鋁。在一些方面，較佳的氧化鋁可相當於多孔氧化鋁，如 γ 或 η ，其具有平均孔徑為50至200 Å、或75至150 Å；表面積為從100至300 m²/g、或150至250 m²/g；與/或孔體積為從0.25至1.0 cm³/g、或0.35至0.8 cm³/g。較佳不用鹵素(例如氟)促進支撐物，因為這通常會增加支撐物的酸性。

【0067】外表面積與微孔表面積是指定性催化劑之總表面積的一種方式。基於使用測量表面積之BET法的氮孔隙度測量(porosimetry)數據的分析，計算這些表面積。參閱例如Johnson, M. F. L., Jour. Catal., 52, 425(1978)。微孔表面積是指基於催化劑中沸石的一維孔洞而得到的表面積。催化劑中僅沸石將貢獻此部分的表面積。外表面積可歸因於催化劑內的沸石或結合劑(binder)。

【0068】或者，加氫處理催化劑可為鬆散金屬催化劑，或是經支撐的金屬催化劑與鬆散金屬催化劑之堆疊床的組合。對於鬆散金屬，它是指未受支撐的催化劑，其中基於鬆散催化劑顆粒的總重量(以金屬氧化物計算)，鬆散催化劑顆粒包括30-100 wt%的至少一種第8-10族非貴金屬

以及至少一種第6族金屬，以及其中該鬆散催化劑顆粒具有表面積為至少 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 。再者，基於鬆散催化劑顆粒的總重量(以金屬氧化物計算)，較佳為本文所使用的鬆散金屬加氫處理催化劑包括50至100 wt%，且甚至較佳為70至100 wt%的至少一種第8-10族非貴金屬以及至少一種第6族金屬。可經由TEM-EDX而決定第6族與第8-10族非貴金屬的量。

【0069】較佳為包括一種第8-10族非貴金屬與兩種第6族金屬的鬆散催化劑組成物。已經發現在此情況下，鬆散催化劑顆粒為耐燒結性(sintering-resistant)。因此，在使用過程中，維持鬆散催化劑顆粒的活性表面積。第6族與第8-10族非貴金屬的莫耳比率範圍通常為從10：1至1：10，並且較佳為從3：1至1：3。在芯-殼結構的顆粒情況下，這些比例當然適用於殼中所含的金屬。如果鬆散催化劑顆粒含有超過一種第6族金屬，則不同的第6族金屬之比率通常不是關鍵的。當使用超過一種第8-10族非貴金屬時，同樣適用。當鉬與鎢存在為第6族金屬時，鉬：鎢比率範圍較佳為9：1至1：9。較佳地，第8-10族非貴金屬包括鎳與/或鈷。更較佳地，該第6族金屬包括鉬與鎢的組合。較佳地，使用鎳/鉬/鎢與鈷/鉬/鎢與鎳/鈷/鉬/鎢的組合。這些種類的沉澱物顯然為耐燒結的。因此，在使用過程中，維持沉澱物的活性表面積。該等金屬較佳以對應金屬之氧化的化合物形式存在，或是如果催化劑組成物已經被硫化，則為對應金屬之硫化的化合物。

【0070】在一些任選方面，本文所用的鬆散金屬加氫處理催化劑具有表面積為至少 50 m²/g，且較佳為至少 100 m²/g。在此等方面，亦期望鬆散金屬加氫處理催化劑的孔徑分布大致與習知的加氫處理催化劑的孔徑分布相同。藉由氫吸附決定鬆散金屬加氫處理催化劑可具有孔體積為 0.05-5 ml/g、或 0.1-4 ml/g、或 0.1-3 ml/g 或 0.1-2 ml/g。較佳地，不存在小於 1 nm 的孔。鬆散金屬加氫處理催化劑可具有中位數直徑為至少 50 nm、或至少 100 nm。鬆散金屬加氫處理催化劑可具有中位數直徑為不超過 5000 μm、或不超過 3000 μm。在一實施例中，中位數顆粒直徑範圍落在 0.1-50 μm，且最佳的範圍在 0.5-50 μm。

【0071】合適的加氫處理催化劑之實例包含(但不限於) Albemarle KF 848、KF 860、KF 868、KF 870、KF 880、KF 861、KF 905、KF 907、以及 Nebula；Criterion LH-21、LH-22 與 DN-3552；Haldor-Topsøe TK-560 BRIM、TK-562 HyBRIM、TK-565 HyBRIM、TK-569 HyBRIM、TK-907、TK-911 與 TK-951；Axens HR 504、HR 508、HR 526 與 HR 544。可藉由前述所列之催化劑中的一個催化劑或其組合來進行加氫處理。

第二階段處理-加氫裂化或轉換條件

【0072】在各種方面，在轉換進料的第二(甜)反應階段中取代習知的加氫裂化催化劑，反應系統可包含文中所述之高表面積、低酸性轉換催化劑。在潤滑劑沸點範圍進

料(例如相當於「甜」進料的進料)具有足夠低含量的雜原子之方面，進料可暴露至高表面積、低酸性轉換催化劑，如本文所述，而不必先進行加氫處理以移除雜原子。

【0073】 在各種方面，經選擇用於潤滑劑基礎油製造的轉換條件可取決於所欲之轉換量、輸入進料至轉換階段之污染物的量、以及潛在的其他因子。例如，可選擇在單一階段或在多階段系統之第一階段與/或第二階段中的加氫裂化與/或轉換條件，以達成反應系統中所欲之轉換量。加氫裂化與/或轉換條件可稱為酸(sour)條件或甜(sweet)條件，取決於存在於進料內與/或存在反應環境之氣相中的硫與/或氮的量。例如，具有100 wppm或更少的硫與50 wppm或更少的氮(較佳為少於25 wppm的硫與/或少於10 wppm的氮)之進料代表在甜條件下之用於加氫裂化與/或轉換的進料。可在酸條件下處理具有250 wppm或更多的硫含量之進料。具有中間量的硫之進料可在甜條件或酸條件下處理。

【0074】 在包含加氫裂化作為酸條件下之初始加氫處理階段之一部分的方面，初始階段加氫裂化催化劑可包括任何合適的或標準的加氫裂化催化劑，例如選自於沸石 β 、沸石X、沸石Y、八面沸石(faujasite)、超穩Y沸石(ultrastable Y) (USY)、脫鋁Y沸石(Deal Y)、絲光沸石(Mordenite)、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-20、ZSM-48、及其組合的沸石基底(zeolitic base)，該沸石基底可有利地承載一或多種活性金屬(例如(i)第8-10族貴金屬，例

如鉑與/或鈮，或是(ii)第8-10族非貴金屬，例如鎳、鈷、鐵、及其組合，以及第6族金屬，例如鉬與/或鎢)。在此討論中，沸石材料經定義為包含具有經認可的沸石骨架結構的材料，例如由國際沸石協會認可的骨架。此等沸石材料可相當於矽鋁酸鹽 (silicoaluminate)、矽鋁磷酸鹽 (silicoaluminophosphate)、鋁磷酸鹽 (aluminophosphate) 與/或可用以形成沸石骨架結構之原子的其他組合。除了沸石材料之外，其他種類的結晶狀酸性支撐材料亦可為合適的。任選地，沸石材料與/或其他結晶狀酸性的材料可混合或是與其他金屬氧化物(例如氧化鋁、二氧化鈦和/或二氧化矽)結合。可在US2015/715555中得到合適的加氫裂化催化劑之細節。

【0075】 在一些任選的方面，本文所述之高表面積、低酸性轉換催化劑可任選地作為初始階段中的催化劑之一部分。

【0076】 可於溫度為 200°C 至 450°C、氫氣分壓為從 250 psig 至 5000 psig (~ 1.8 MPag 至 ~ 34.6 MPag)、每小時液體空間速度為從 0.2 hr⁻¹ 至 10 hr⁻¹ 以及加氫處理氣體速率為從 35.6 m³/m³ 至 1781 m³/m³ (~ 200 SCF/B 至 ~ 10,000 SCF/B) 進行第一階段中(或者在酸條件下)的加氫裂解製程，通常，在大部分的情況下，條件可包含溫度範圍為 300°C 至 450°C、氫氣分壓為從 500 psig 至 2000 psig (~ 3.5 MPag 至 ~ 13.9 MPag)、每小時液體空間速度為從 0.3 hr⁻¹ 至 5 hr⁻¹ 以及加氫處理氣體速率為從 213 m³/m³ 至 1068

m^3/m^3 ($\sim 1200 \text{ SCF/B}$ 至 $\sim 6,000 \text{ SCF/B}$)。

【0077】在多階段反應系統中，加氫裂化反應系統的第一反應階段可包含一或多種加氫處理與/或加氫裂化催化劑。而後，可在反應系統的第一與第二階段之間使用分離器，以移除氣相的硫與氮污染物。分離器的一個選擇是簡單地進行氣-液分離以移除污染物。另一個選擇是使用分離器，例如閃蒸分離器(flash separator)，其可在較高的溫度進行分離。例如，可使用此高溫分離器，以將進料分離成沸點低於溫度切割點(例如約 350°F (177°C)或約 400°F (204°C))的部分，以及沸點高於溫度切點的部分。在此種分離中，亦可移除來自第一反應階段之流出物的石腦油(naphtha)沸點範圍部分，因而降低在第二或其他後續階段中處理的流出物之體積。當然，來自第一階段的流出物中的任何低沸點污染物亦被分離至沸點低於溫度切割點的部分中。如果在第一階段中進行足夠的污染物移除，則第二階段可被操作成為「甜」或低污染物階段。

【0078】另一種選擇可為在加氫處理反應系統的第一與第二階段之間使用分離器，其亦可對來自第一階段的流出物進行至少一部分的分餾。在這種方面，來自第一加氫處理階段的流出物可被至少分離為沸點低於餾出物(例如柴油)燃料範圍的部分、沸點在餾出物燃料範圍中的部分、以及沸點高於餾出物燃料範圍的部分。基於習知的柴油沸點範圍，可定義餾出物燃料範圍，例如具有下端切割點溫度為至少約 350°F (177°C)或至少約 400°F (204°C)至具

有上端切割點溫度為約700°F (371°C)或更低、或650°F (343°C)或更低。任選地，例如藉由選擇下端切割點溫度為至少約300°F (149°C)，餾出物燃料範圍可延伸至包含額外的煤油(kerosene)。

【0079】 在階段間分離器亦用以製造餾出物燃料餾分的方面，沸點低於餾出物燃料餾分的一部分包含石腦油(naphtha)沸點範圍的分子、輕質油、以及污染物(例如H₂S)。可用任何方便的方法將這些不同的產物彼此分離。同樣地，如果需要，可從餾出物沸點範圍餾分形成一或多種餾出物燃料餾分。沸點高於餾出物燃料範圍的部分代表潛在的潤滑劑基礎油。在此等方面，沸點高於餾出物燃料沸點範圍的部分用以在第二加氫處理階段中進行進一步的加氫處理。沸點高於餾出物燃料沸點範圍的部分可相當於潤滑劑沸點範圍餾分，例如具有T5或T10沸點為至少約343°C的餾分。任選地，較輕的潤滑油餾分可在封閉操作中的催化劑脫蠟部分中蒸餾與操作，其中條件經調整以使每個潤滑油餾分(cut)的產率和性質最大化。

【0080】 可在類似於用於酸加氫裂化製程中的條件下進行甜條件下的轉換方法，或是條件可為不同。在一實施例中，相較於在酸階段中加氫裂化處理，甜轉換階段的條件可具有較不嚴格的條件。非酸階段之合適的轉換條件可包含(但不限於)類似於第一或酸階段的條件。合適的轉換條件可包含溫度為約550°F (288°C)至約840°F (449°C)、氫氣分壓為從約1000 psia至約5000 psia(~ 6.9 MPa-a至34.6

MPa-a)、每小時液體空間速度為從 0.05 hr^{-1} 至 10 hr^{-1} 以及加氫處理氣體速率為從 $35.6 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 至 $1781 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (200 SCF/B至10,000 SCF/B)。在其他實施例中，條件可包含溫度範圍為約 600°F (343°C)至約 815°F (435°C)、氫氣分壓為從約1000 psia至約3000 psia($\sim 6.9 \text{ MPa-a}$ 至 20.9 MPa-a)、以及加氫處理氣體速率為從約 $213 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 至 $1068 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (1200 SCF/B至6,000 SCF/B)。LHSV可為從約 0.25 hr^{-1} 至約 50 hr^{-1} 、或從約 0.5 hr^{-1} 至約 20 hr^{-1} ，並且較佳為從約 1.0 hr^{-1} 至約 4.0 hr^{-1} 。

【0081】 在另一方面，可使用相同的條件用於加氫處理、加氫裂化與/或轉換床或階段，例如使用加氫處理條件於所有床或階段、使用加氫裂化條件於所有床或階段、以及/或使用轉換條件於所有床或階段。在另一實施例中，用於加氫處理、加氫裂化、與/或轉換床或階段的壓力可為相同。

【0082】 在另一方面，加氫處理反應系統可包含超過一種加氫裂化與/或轉換階段。如果存在多個加氫裂化與/或轉換階段，則至少一個加氫裂化階段可具有上述之有效的加氫裂化條件，包含氫氣分壓為至少約1000 psia($\sim 6.9 \text{ MPa-a}$)。在這方面，在可包含較低氫氣分壓的條件下，可進行其他(後續的)轉換製程。用於其他轉換階段之合適的轉換條件可包含(但不限於)溫度為約 550°F (288°C)至約 840°F (449°C)、氫氣分壓為從約250 psia至約5000 psia(1.8 MPa-a 至 34.6 MPa-a)、每小時液體空間速度為從 0.05 hr^{-1}

至 10 hr^{-1} 、以及加氫處理氣體速率為從 $35.6 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 至 $1781 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (200 SCF/B 至 10,000 SCF/B)。在其他的實施例中，用於其他轉換階段的條件可包含溫度範圍為約 600°F (343°C) 至約 815°F (435°C)、氫氣分壓為從約 500 psia 至約 3000 psia (3.5 MPa-a 至 20.9 MPa-a)、以及加氫處理氣體速率為從約 $213 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 至約 $1068 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (1200 SCF/B 至 6000 SCF/B)。LHSV 可為從約 0.25 hr^{-1} 至約 50 hr^{-1} 、或從約 0.5 hr^{-1} 至約 20 hr^{-1} ，以及較佳為從約 1.0 hr^{-1} 至約 4.0 hr^{-1} 。

額外的第二階段處理 - 脫蠟與加氫精製 / 芳香族飽和 (Aromatic Saturation)

【0083】在各種方面，可包含催化性脫蠟成為第二與 / 或甜與 / 或後續處理階段 (例如亦包含在高表面積、低酸性催化劑存在的轉換之處理階段) 的一部分。較佳地，脫蠟催化劑為沸石 (與 / 或沸石晶體)，其主要藉由異構化烴原料而進行脫蠟。更佳地，催化劑為具有一維孔隙結構的沸石。合適的催化劑包含 10 員環孔沸石，例如 EU-1、ZSM-35 (或鎂鹼沸石 (ferrierite))、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、SAPO-11、以及 ZSM-22。較佳的材料為 EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、或 ZSM-23。ZSM-48 是最佳的。應注意，具有二氧化矽對氧化鋁之比率為從 20 : 1 至 40 : 1 的 ZSM-23 結構之沸石有時可稱為 SSZ-32。與上述材料同等結構的其他沸石晶體包含 Theta-1、NU-10、EU-13、KZ-1、以及 NU-23。美國專利第 7,625,478 號、第 7,482,300

號、第5,075,269號與第4,585,747號進一步揭露可用在本發明的製程中脫蠟催化劑，上述美國專利案皆併入本文作為參考。

【0084】在各種實施例中，脫蠟催化劑可進一步包含金屬氫化成分。金屬氫化成分通常為第6族與/或第8-10族金屬。較佳地，金屬氫化成分為第8-10族貴金屬。較佳地，金屬氫化成分為Pt、Pd或其混合物。在另一較佳實施例中，金屬氫化成分可為非貴第8-10族金屬與第6族金屬的組合。合適的組合可包含Ni、Co或Fe與Mo或W，較佳為Ni與Mo或W。

【0085】可用任何方便的方法將金屬氫化成分加至脫蠟催化劑中。一種添加金屬氫化成分的技術是藉由初濕含浸法(incipient wetness)。例如，在組合沸石與結合劑之後，所組合的沸石與結合劑可被擠製成催化劑顆粒。這些催化劑顆粒而後可暴露至含有合適之金屬前驅物的溶液。或者，可藉由離子交換而將金屬加至催化劑，其中在擠出之前將金屬前驅物加至沸石(或沸石與結合劑)的混合物中。

【0086】在脫蠟催化劑中的金屬量基於催化劑可為至少0.1 wt%、或至少0.15 wt%、或至少0.2 wt%、或至少0.25 wt%、或至少0.3 wt%、或至少0.5 wt%。在催化劑中的金屬量基於催化劑可為20 wt%或更少、或10 wt%或更少、或5 wt%或更少、或2.5 wt%或更少、或1 wt%或更少。對於金屬為Pt、Pd、另一種金屬第8-10族貴金屬、或其組合的

方面，金屬量可為從0.1至5 wt%，較加為從0.1至2 wt%、或0.25至1.8 wt%、或0.4至1.5 wt%。對於金屬為非貴第8-10族金屬與第6族金屬之組合的方面，金屬的組合量可為從0.5 wt%至20 wt%、或1 wt%至15 wt%、或2.5 wt%至10 wt%。

【0087】較佳地，脫蠟催化劑可為具有二氧化矽對氧化鋁之低比率的催化劑。例如，對於ZSM-48，沸石中的二氧化矽對氧化鋁之比率可為小於200：1、或小於110：1、或小於100：1、或小於90：1、或小於80：1。特別地，二氧化矽對氧化鋁的比率可為從30：1至200：1、或60：1至110：1、或70：1至100：1。

【0088】脫蠟催化劑亦可包含結合劑。在一些實施例中，使用低表面積結合劑調配用於根據本發明之製程中的脫蠟催化劑，低表面積結合劑表示具有表面積為100 m²/g或更小、或80 m²/g或更小、或70 m²/g或更小，例如低至40 m²/g或再更小的結合劑。

【0089】或者，結合劑與沸石顆粒尺寸可經選擇以提供具有所欲之微孔表面積對總表面積的比率之催化劑。在根據本發明所使用的脫蠟催化劑中，微孔表面積相當於在脫蠟催化劑中的沸石的一維孔隙的表面積。總表面積相當於微孔表面積加上外表面積。在催化劑中使用的任何結合劑將不會貢獻至微孔表面積並且不會顯著增加催化劑的總表面積。外表面積表示總催化劑的表面積減去微孔表面積的結餘。結合劑與沸石皆可貢獻於外表面積的值。較佳

地，脫蠟催化劑之微孔表面積對總表面積的比率將可等於或大於25%。

【0090】可用任何方便的方式，組合沸石(或其他沸石材料)與結合劑。例如，可藉由以沸石與結合劑二者的粉末開始、將粉末與加入的水結合並且研磨以形成混合物，而後擠出該混合物以製造所欲尺寸的結合催化劑而製造結合催化劑(bound catalyst)。亦可使用擠出助劑(extrusion aid)以修飾沸石與結合劑混合物的擠出流體性質。任選地，亦可使用由兩種或更多種金屬氧化物組成的結合劑。

【0091】催化性脫蠟區中的處理條件可包含溫度為從200至450°C(較佳為270至400°C)、氫氣分壓為從1.8至34.6 MPag(～250至～5000 psi)(較佳為4.8至20.8 MPag)、每小時液體空間速度為從0.2至10 hr⁻¹(較佳為0.5至3.0 hr⁻¹)、以及氫循環速率為從35.6至1781 m³/m³(～200至～10,000 SCF/B)(較佳為178至890.6 m³/m³(～1000至～5000 scf/B))。此外抑或者，該條件可包含溫度範圍為600°F(～343°C)至815°F(～435°C)、氫氣分壓為從500 psig至3000 psig(～3.5 MPag至～20.9 MPag)、以及加氫處理氣體速率為從213 m³/m³至1068 m³/m³(～1200 SCF/B至～6000 SCF/B)。

【0092】在各種方面，亦可提供加氫精製與/或芳香族飽和製程。加氫精製與/或芳香族飽和製程可在脫蠟之前與/或脫蠟之後發生。加氫精製與/或芳香族飽和製程可

在分餾之前或之後發生。如果加氫精製與/或芳香族飽和製程在分餾之後發生，則可在分餾產物的一或多個部分上進行加氫精製，例如在一或多個潤滑劑基礎油部分上進行。或者，可將來自最後轉換或脫蠟製程的全部流出物進行加氫精製與/或進行芳香族飽和。

【0093】 在一些情況下，加氫精製製程與芳香族飽和製程可指使用相同催化劑的單一製程。或者，可提供一種催化劑或催化劑系統以進行芳香族飽和，而可使用第二催化劑或催化劑系統用於加氫精製。通常，由於實際原因，例如便於在加氫精製或芳香族飽和製程使用較低溫度，加氫精製與/或芳香族飽和過程將在個別的反應器中進行脫蠟或加氫裂化製程。然而，在加氫裂化或脫蠟製程之後但在分餾之前，概念上仍可將另一個加氫精製反應視為反應系統的第二階段的一部分。

【0094】 加氫精製與/或芳香族飽和催化劑可包含具有第6族金屬、第8-10族金屬、及其混合物的催化劑。在一實施例中，較佳的金屬包含具有強的氫化功能之至少一種金屬硫化物。在另一實施例中，加氫精製催化劑可包含第8-10族貴金屬，例如Pt、Pd或其組合。金屬的混合物亦可存在為鬆散金屬催化劑，其中金屬量基於催化劑為30 wt% 或更大。合適的金屬氧化物支撐物包含低酸性氧化物，例如二氧化矽、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁或二氧化鈦，較佳為氧化鋁。用於芳香族飽和之較佳的加氫精製催化劑將包括至少一種在多孔支撐物上具有相對強的氫化功

能之金屬。典型的支撐材料包含無定型或結晶狀氧化物材料，例如氧化鋁、二氧化矽、以及二氧化矽-氧化鋁。支撐材料亦可被修飾，例如藉由鹵化，或特別是氟化。催化劑的金屬含量，對於非貴金屬的含量通常是高達20重量百分比。在一實施例中，較佳的加氫精製催化劑可包含屬於M41S類或家族的催化劑之結晶材料。M41S家族的催化劑為具有高二氧化矽含量的中孔材料。實例包含MCM-41、MCM-48以及MCM-50。此類的較佳成員為MCM-41。如果對於芳香族飽和與加氫精製使用個別的催化劑，則可基於芳香族飽和的活性與/或選擇性而選擇芳香族飽和催化劑，而可基於用於改良產物規格(例如產物顏色與多環芳香族還原(polynuclear aromatic reduction))的活性而選擇加氫精製催化劑。美國專利第7,686,949號、第7,682,502號與第8,425,762號進一步揭露可用於本發明之製程的催化劑，該等專利皆併入本文作為參考。

【0095】加氫精製條件可包含溫度從125°C至425°C(較佳為180°C至280°C)、總壓力從500 psig(~3.4 MPag)至3000 psig(~20.7 MPag)(較佳為1500 psig(~10.3 MPag)至2500 psig(~17.2 MPag))、以及每小時液體空間速度(LHSV)為從0.1 hr⁻¹至5 hr⁻¹(較佳為0.5 hr⁻¹至1.5 hr⁻¹)。

【0096】在第二或後續的階段之後，在一或多個位置可進行第二分餾或分離。在一些方面，在甜條件下，在USY催化劑存在下，於第二階段中在加氫裂化之後，可進行分餾。而後，可將第二階段加氫裂化流出物中的至少一

個潤滑劑沸點範圍部分傳送至脫蠟與/或加氫精製反應器以供進一步處理。在一些方面，可在第二分餾之前，進行加氫裂化與脫蠟。在一些方面，可在第二分餾之前進行加氫精製、脫蠟、以及芳香族飽和。任選地，可在第二分餾之前、第二分餾之後、或在第二分餾之前與之後，進行芳香族飽和與/或加氫精製。

【0097】 如果潤滑劑基礎油產物是期望的，則可將潤滑劑基礎油產物進一步分餾以形成複數個產物。例如，潤滑劑基礎油產物可製成黏度相當於2 cSt的餾分(cut)、4 cSt的餾分、6 cSt的餾分、與/或大於6 cSt的餾分。例如，具有黏度為至少2 cSt的潤滑劑基礎油餾分可為適合用於低傾點應用(例如變壓器油(transformer oil)、低溫液壓油(low temperature hydraulic oil)、或自動變速器油(automatic transmission fluid))的餾分。具有黏度為至少4 cSt的潤滑劑基礎油餾分可為具有受制的揮發性與低傾點的餾分，因而該餾份適合用於根據SAE J300而製造的0W-或5W-或10W等級的機油。此分餾可在柴油(或其他燃料)產物從第二階段自潤滑劑基礎油產物分離之時進行，或是該分餾可在之後發生。任何加氫精製與/或芳香族飽和可發生在分餾之前或之後。在分餾之後，潤滑劑基礎油產物餾分可與適當的添加劑組合作為機油或其他潤滑劑用途。美國專利第8,992,764號、第8,394,255號、美國專利申請案公開案第2013/0264246號與美國專利申請案公開案第2015/715,555號揭露可用於本發明中的說明性的製程流程方

案，該等揭露內容之全文併入本文作為參考。

潤滑油添加劑

【0098】基礎油構成本發明之引擎或其他機械組件之油潤滑劑組成物的主要成分，並且通常存在量基於組成物的總重量而為從約50至約99重量百分比，較佳為從約70至約95重量百分比，以及更佳為從約85至約95重量百分比。如本文所述，添加物構成本發明之引擎或其他機械組件之油潤滑劑組成物的次要成分，並且通常存在量範圍基於組成物的總重量而為從約小於50重量百分比，較佳為小於約30重量百分比，且更佳為小於約15重量百分比。

【0099】若需要，可使用基礎油的混合物，例如，基礎油成分與共基礎油(co-base stock)成分。在本發明的潤滑油中，基於組成物的總重量，共基礎油成分的量是從約1至約99重量百分比，較佳為從約5至約95重量百分比，以及更佳為從10至約90重量百分比。在本發明的較佳方面，以基礎油混合物形式的使用低黏度與高黏度基礎油，其包括從5至95 wt%的低黏度基礎油與從5至95 wt%的高黏度基礎油。較佳的範圍包含從10至90 wt%的低黏度基礎油與從10至90 wt%的高黏度基礎油。基於油潤滑劑組成物的總重量，在引擎或其他機械組件之油潤滑劑組成物中，基礎油混合物可包含從15至85 wt%的低黏度基礎油與從15至85 wt%的高黏度基礎油，較佳為從20至80 wt%的低黏度基礎油與從20至80 wt%的高黏度基礎油，以及更佳為從25至75

wt%的低黏度基礎油與從25至75 wt%的高黏度基礎油。

【0100】在本發明的一方面，基於組成物的總重量，在引擎或其他機械組件之油潤滑劑組成物中，低黏度、中黏度與/或高黏度基礎油存在量為從約50至約99重量百分比，較佳為從約70至約95重量百分比，以及更佳為從約85至約95重量百分比。

【0101】可用於本發明之經調配的潤滑油可含有一或多種其他常用的潤滑油效能添加劑，其包含(但不限於)抗磨損添加劑、清潔劑、分散劑、黏度改質劑、腐蝕抑制劑、防鏽劑、金屬鈍化劑、極壓添加劑、防卡劑(anti-seizure)、蠟改質劑、其他黏度改質劑、流體損失添加劑(fluid-loss additive)、密封相容劑、潤滑劑、防污劑、發色劑(chromophoric agent)、消泡劑、去乳化劑(demulsifier)、乳化劑、增稠劑、潤濕劑、膠凝劑(gelling agent)、黏附劑(tackiness agent)、著色劑等。關於許多常用的添加劑之評論，參閱“Lubricant Additives, Chemistry and Applications”, Ed. L. R. Rudnick, Marcel Dekker, Inc. 270 Madison Ave. New York, N.J. 10016, 2003、以及 Klamann in Lubricants and Related Products, Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL; ISBN 0-89573-177-0。亦參考“Lubricant Additives” by M. W. Ranney, published by Noyes Data Corporation of Parkridge, NJ(1973); 亦參閱美國專利第7,704,930號，該揭露之全文併入本文作為參考。這些添加劑通常與不同量的稀釋油一起遞送，稀釋油的量

範圍可為從5重量百分比至大於90重量百分比。

【0102】 可用於本發明的添加劑非必須可溶於潤滑油中。不溶性添加劑(例如油中的硬脂酸鋅)可分散在本發明的潤滑油中。

【0103】 當潤滑油組成物包含一或多種添加劑時，將添加劑以足以使其進行其應有的功能的量混合至組成物中。如上所述，添加劑通常存在於潤滑油組成物中作為次要成分，基於組成物的總重量，其含量通常為小於50重量百分比，較佳為小於約30重量百分比，以及更佳為小於約15重量百分比。最常添加至潤滑油組成物中的添加劑的量為至少0.1重量百分比，較佳為至少1重量百分比，更佳為至少5重量百分比。可用於本發明中的此等添加劑之通常量係如下列表1所示。

【0104】 應注意，添加劑中的許多是由添加劑製造商運輸作為濃縮物，含有一或多種添加劑與某些量的基礎油稀釋劑。據此，下列表1中的重量含量以及本文所提及的其他量是指活性成分的量(亦即成分的非稀釋劑部分)。下列指示的重量百分比(wt%)是基於潤滑油組成物的總重量。

表 2

其他潤滑油成分的通常量

化合物	近似 wt% (可用的)	近似 wt% (較佳的)
分散劑	0.1-20	0.1-8
清潔劑	0.1-20	0.1-8
摩擦改質劑	0.01-5	0.01-1.5
抗氧化劑	0.1-5	0.1-1.5
傾點抑制劑 (Pour Point Depressant , PPD)	0.0-5	0.01-1.5
抗發泡劑	0.001-3	0.001-0.15
黏度改質劑 (固體聚合物類)	0.1-2	0.1-1
抗磨損劑	0.2-3	0.5-1
抑制劑與防鏽劑	0.01-5	0.01-1.5

【0105】前述添加劑皆為市售可得之材料。可分別添加這些添加劑，但這些添加劑通常預先組合在包裝中，其可從潤滑劑油添加劑供應商獲得。可取得具有各種成分、比例與特性的添加劑包裝，並且考慮最終組成物的必要用途而選擇適當的包裝。

【0106】相對於包含第III類基礎油的習知的潤滑劑組成物，包含本發明之基礎油的潤滑劑組成物具有改良的氧化穩定性。經調配的潤滑劑中的潤滑油基礎油的低溫與氧化效能由MRV(微型旋轉黏度計)測定，根據ASTM D4684量測低溫效能，或藉由壓差掃描熱量測定法(CEC-L-85，其相當於ASTM D6186)測量氧化穩定性時間而測量的氧化

效能。本發明的潤滑油對於作為客車機油 (passenger vehicle engine oil, PVEO)產品特別有利。

【0107】相較於一般習知的潤滑油基礎油，本發明之潤滑油基礎油提供一些優點，包含(但不限於)在機油中之改良的氧化效能，例如由壓差掃描熱量測量定法(CEC-L-85，其相當於ASTM D6186)所測量的氧化誘導時間。

【0108】本發明之潤滑劑組成物可用於各種與潤滑劑相關的最終用途，例如潤滑油或潤滑脂，用於移動與/或相互作用的機械部件、組件或表面需要潤滑的裝置或設備。可用的設備包含引擎與機械。本發明之潤滑基礎油適合用於調配汽車曲軸箱潤滑油、汽車齒輪油、傳動油 (transmission oil)、許多工業潤滑劑(包含循環潤滑劑、工業齒輪潤滑劑、潤滑脂、壓縮機油、泵油、冷凍潤滑劑、液壓潤滑劑和金屬加工液體。再者，本發明的潤滑基礎油可得自於再生資源；此等基礎油可符合永續產品的要求，並且可滿足工業團體或政府法規規定的「永續性 (sustainability)」標準。

【0109】提供下列非限制性實例，以說明本發明。

實例

【0110】對於實例1和2，根據本文與圖1中描述的方法，處理進料A與B。特別地，具有表3所述性質的進料經處理以製造本發明之第III類基礎油。在階段1加氫處理之後，具有表4所述性質的中間進料進行階段2加氫處理以製

造本發明的第III類基礎油。進料A代表具有 ~ 67 VI的萃餘物(raffinate)進料，且進料B代表具有 ~ 92 VI的高品質VGO進料。

【0111】使用5種不同的催化劑於實例1與2中的處理，細節如下所述。對於該兩個實例，階段1加氫處理使用催化劑A與B，且階段2加氫處理使用催化劑C、D與E。

【0112】催化劑A：市售的加氫處理催化劑，其由經 Al_2O_3 支撐的NiMo組成，例如Criterion KF-868。

【0113】催化劑B：市售的加氫處理催化劑，其由鬆散NiMoW氧化物組成，例如ExxonMobil Nebula-20。

【0114】催化劑C：在USY上0.6wt%的Pt，與Versal-300氧化鋁結合。USY具有二氧化矽對氧化鋁的比率($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$)約為75:1。USY是具有12員環孔通道的沸石。

【0115】催化劑D：市售的脫蠟催化劑，其由經ZSM-48支撐的Pt組成，例如ExxonMobil MSDW。

【0116】催化劑E：市售的加氫精製催化劑，其由經MCM-41支撐的Pt/Pd組成，例如ExxonMobil MaxSat。

實例1：

【0117】進料A性質如表3所示。將進料以兩種轉換程度(即17%和33%)進行加氫處理，而後混合(44.6/55.4)以得到具有表3所示性質的產物。關於乾蠟量，基於 $-0.33\text{wt}\%$ 的傾點的校正，將乾蠟的量校正至傾點為 -18°C 的預期

值。關於黏度指數，基於 0.33 VI/°C 的傾點的校正，將黏度指數校正至傾點為 -18°C 的預期值。

表 3

	進料 A	進料 B
溶劑脫蠟的油VI @ -18°C 傾點	67	92
KV100 (cSt)	5.302	5.063
<u>GC 蒸餾</u>		
初始沸點 (°C)	209	196
減少10% (°C)	328	343
減少50% (°C)	417	417
減少90% (°C)	495	509
最終沸點(°C)	570	560
N (ppm)	666	297
S (質量%)	1.28	0.47
乾蠟%	16.8	23.0
總芳香族(mmol/kg)	922	562
3+ 環芳香族(mmol/kg)	312	185

表 4

	進料至階段 2 (A)	進料至階段 2 (A)	進料至階段 2 (B)
	低階段1 轉換	高階段1 轉換	
含蠟的(Waxy) VI	118	129	144
溶劑脫蠟的油VI @ -18°C 傾點	98	111	124
KV100 (cSt)	5.1182	4.3955	4.4009
<u>GC 蒸餾</u>			
初始沸點 (°C)	335	335	331
減少10% (°C)	367	364	369
減少50% (°C)	420	415	418
減少90% (°C)	496	492	500
最終沸點(°C)	579	568	547
N (ppm)	1	<1	<1
S (ppm)	7	<5	<5
乾蠟%	18.7	21.6	33.9

【0118】經由第一階段(其主要是提升黏度指數(VI)且移除硫與氮的加氫處理單元)處理進料A(具有溶劑脫蠟油進料黏度指數為約67)。催化劑A與B皆裝載於相同的反應器中，進料先接觸催化劑A。經加氫處理的進料之後進入汽提部分，在此移除輕質油與柴油。在階段1加氫處理過程中，進料A被分開且於兩種不同程度(標示為「低」與「高」轉換)進行轉換。中間進料(A1與A2)的性質如表4中所示。來自A1與A2的較重潤滑劑餾分而後進入第二階段，在此進行加氫裂化、脫蠟與加氫精製。使用這些步驟(描述如下)中的每一個的各種處理條件以製造五種第III類基礎油料A1至A6，其性質如表6(4-5 cSt)、7(5-7 cSt)與8

(8-11 cSt)所示。已經發現進料和製程的這種組合可製造具有獨特組成特性的第III類基礎油。在所製造的較低與較高黏度基礎油中，皆觀察到這些獨特的組成特性，如圖3與4所示。

【0119】基於最終基礎油產物之所欲的轉換率與VI，調整上述步驟(加氫處理、加氫裂化、催化性脫蠟與加氫精製)中的每一個的處理條件。用於製造本發明之標的的第III類基礎油的條件可在表5中找到。在第一加氫處理階段中的700°F+轉換率程度範圍從20至40%，並且第一階段中的處理條件包含溫度從635°F至725°F；氫氣分壓從500 psig至3000 psig；每小時液體空間速度從0.5 hr⁻¹至1.5 hr⁻¹；以及氫循環速率從3500 scf/bbl至6000 scf/bbl。

【0120】在具有氫氣分壓為300 psig至5000 psig、氫循環速率從1000 scf/bbl至6000 scf/bbl的單一反應器中進行由加氫裂化、催化性脫蠟與加氫精製組成的第二階段。催化劑C、D與E裝載於第二階段中相同的反應器中，其與進料接觸的順序為C、D、E。調整製程參數以達到所欲之700°F+轉換率為15-70%。

【0121】在加氫裂化步驟中的處理條件包含溫度從250°F至700°F；每小時液體空間速度為0.5 hr⁻¹至1.5 hr⁻¹。催化性脫蠟步驟中的處理條件包含溫度從250°F至660°F；以及每小時液體空間速度從1.0 hr⁻¹至3.0 hr⁻¹。加氫處理步驟中的處理條件包含溫度從250°F至480°F；以及每小時液體空間速度從0.5 hr⁻¹至1.5 hr⁻¹。

實例 2：

【0122】進料 B 的性質如表 3 所示。經由第一階段加氫處理單元(其提升黏度指數(VI)且移除硫與氮)處理進料 B。經加氫處理的進料而後進入汽提部分，在此移除輕質油與柴油。催化劑 A 與 B 皆裝載於相同的反應器中，進料先接觸催化劑 A。在階段 1 加氫處理過程中，進料 B 進行一個轉換並且顯示如表 4 所示的性質。來自此中間物之較重的潤滑油餾分而後進入第二階段，在此進行加氫裂化、脫蠟與加氫精製。使用這些步驟中的每一個的各種處理條件(如表 4 所示)以製造六種第 III 類基礎油料 B1 至 B6，如表 6 至 8 所示。已經發現進料和製程的這種組合可製造具有獨特組成特性的基礎油。

【0123】基於最終基礎油產物之所欲的轉換率與 VI，調整上述步驟(加氫處理、加氫裂化、催化性脫蠟與加氫精製)中的每一個的處理條件。用於製造本發明之標的的第 III 類基礎油的條件可在表 5 中找到。在第一加氫處理階段中的 700°F + 轉換率程度範圍從 20 至 40%，並且第一階段中的處理條件包含溫度從 635°F 至 725°F；氫氣分壓從 500 psig 至 3000 psig；每小時液體空間速度從 0.5 hr⁻¹ 至 1.5 hr⁻¹ (較佳為從 0.5 hr⁻¹ 至 1.0 hr⁻¹，最佳為從 0.7 hr⁻¹ 至 0.9 hr⁻¹)；以及氫循環速率從 3500 scf/bbl 至 6000 scf/bbl。

【0124】在具有氫氣分壓為 300 psig 至 5000 psig、氫循環速率從 1000 scf/bbl 至 6000 scf/bbl 的單一反應器中進

行由加氫裂化、催化性脫蠟與加氫精製組成的第二階段。催化劑 C、D 與 E 裝載於第二階段中相同的反應器中，其與進料接觸的順序為 C、D、E。調整製程參數以達到所欲之 700°F + 轉換率為 15-70%，較佳為 15-55%。

【0125】在加氫裂化步驟中的處理條件包含溫度從 250°F 至 700°F；且每小時液體空間速度為 0.5 hr⁻¹ 至 1.5 hr⁻¹。

【0126】催化性脫蠟步驟中的處理條件包含溫度從 250°F 至 660°F；以及每小時液體空間速度從 1.0 hr⁻¹ 至 3.0 hr⁻¹。加氫處理步驟中的處理條件包含溫度從 250°F 至 480°F；以及每小時液體空間速度從 0.5 hr⁻¹ 至 1.5 hr⁻¹。

表 5

說明	階段 1				
	進料	催化劑A & B	催化劑A & B	催化劑A & B	進料
	階段1 進料 VI	700F+ 濃度 (wt. %)	T (°F)	LHSV (hr ⁻¹)	階段2 進料 VI
輕型中性 (LIGHT NEUTRALS)					
A1	66.6	20.9	684	0.8	97.9
A2	66.6	38.9	717	0.8	110.7
A3	66.6	38.9	717	0.8	110.7
B1	91.6	30.3	725	0.8	123.5
B2	91.6	30.3	725	0.8	123.5
中型中性(MEDIUM NEUTRALS)					
A4	66.6	20.9	684	0.8	97.9
A5	66.6	38.9	717	0.8	110.7
B3	91.6	30.3	725	0.8	123.5
B4	91.6	30.3	725	0.8	123.5
重型中性 (HEAVY NEUTRALS)					
A6	66.6	38.9	717	0.8	110.7
B5	91.6	30.3	725	0.8	123.5
B6	91.6	30.3	725	0.8	123.5

表 5 : (繼續)

說明	階段 2						
	700F+ 濃度 (wt. %)	催化劑C T (°F)	催化劑C LHSV (hr ⁻¹)	催化劑D T (°F)	催化劑D LHSV (hr ⁻¹)	催化劑E T (°F)	催化劑E LHSV (hr ⁻¹)
輕型中性 (LIGHT NEUTRALS)							
A1	66.9	645	1.3	620	2.0	480	1.2
A2	58.1	624	1.3	626	2.0	480	1.2
A3	52.1	624	1.3	615	2.0	480	1.2
B1	49.7	610	1.3	609	2.0	480	1.2
B2	17.6	250	1.3	620	2.0	480	1.2
中型中性 (MEDIUM NEUTRALS)							
A4	66.9	645	1.3	620	2.0	480	1.2
A5	58.1	624	1.3	626	2.0	480	1.2
B3	49.7	610	1.3	609	2.0	480	1.2
B4	17.6	250	1.3	620	2.0	480	1.2
重型中性 (HEAVY NEUTRALS)							
A6	58.1	624	1.3	626	2.0	480	1.2
B5	49.7	610	1.3	609	2.0	480	1.2
B6	17.6	250	1.3	620	2.0	480	1.2

表 5：(繼續)

說明	產率	產率	產率	產率
	LN產率(%)	MN產率(%)	HN產率(%)	總潤滑油 產率 (%)
輕型中性 (LIGHT NEUTRALS)				
A1	7.3	4.3	2.7	14.3
A2	6.5	4.6	2.0	13.1
A3	10.5	2.8	2.6	15.9
B1	14.6	3.0	3.7	21.2
B2	20.6	7.4	7.7	35.7
中型中性 (MEDIUM NEUTRALS)				
A4	7.3	4.3	2.7	14.3
A5	6.5	4.6	2.0	13.1
B3	14.6	3.0	3.7	21.2
B4	20.6	7.4	7.7	35.7
重型中性 (HEAVY NEUTRALS)				
A6	6.5	4.6	2.0	13.1
B5	14.6	3.0	3.7	21.2
B6	20.6	7.4	7.7	21.2

實例 3(比較例)：

【0127】根據圖 1 所示之習知基礎油加氫處理方案，處理高品質真空氣體油原料。此習知的加氫處理方案廣泛使用市售的催化劑，並且是習知之經加氫處理的第 III 類基礎油的代表。藉由此方法製造的基礎油在表與圖式中以 K1 與 K2 表示。此外，一些市售的基礎油之性質可在下列表與圖式中找到並且標示為市售比較實例。市售比較基礎油皆為廣泛可市售獲得，並且為現今市場上所提供第 III 類產品

之範圍的代表。總之，這些市售基礎油與基礎油 K1及 K2 用以說明本發明之基礎油(本發明之標的)的獨特性。

測量程序

【0128】使用先進的分析技術(包含氣相層析質譜(gas chromatography mass spectrometry, GCMS)、超臨界流體層析法(supercritical fluid chromatography, SFC)與碳-13核磁共振(^{13}C NMR))的組合，測定潤滑油基礎油組成物。

【0129】根據 ASTM 方法 D2270，測定黏度指數(VI)。VI是關於使用 ASTM 方法 D445於 40°C 與 100°C 所測量的運動黏度(kinematic viscosity)。注意，這些將簡稱為 KV100 與 KV40。藉由 ASTM D5950測量傾點。

【0130】使用氣相色層分析蒸餾(gas chromatograph distillation, GCD)的結果和先前建立的關鍵沸點與使用 ASTM D5800測得的 Noack 之間的相關性來估計 Noack 揮發性。已發現此相關性可預測在 ASTM D5800 的再現性內之測量結果。同樣地，使用 Walther 方程式估計於 -35°C 的冷啟動模擬器(cold cranking simulator, CCS)。輸入方程式的是於 40°C 與 100°C (ASTM D445)實驗測得的運動黏度以及於 15.6°C (ASTM D4052)測得的密度。平均而言，在 -35°C 的這些估計的 CCS 結果與 ASTM D5293 的再現性內的其他基礎油的測量結果相匹配。使用上述方法估計表 6 至 8 中所示的 Noack 和 CCS 之所有結果，因此可將它們相互比較。

【0131】可藉由GCMS測定的環烷烴、支鏈碳、直鏈碳和末端碳的量與分佈來確定本發明的潤滑油基礎油料的獨特組成特性，如圖5至8所示。較佳地，藉由SFC校正GCMS結果；然而，發現無論是否藉由SFC校正GCMS結果， $2R+N/1RN$ 比率是相同的。

【0132】在市售超臨界流體色層分析系統上進行SFC。該系統配備以下組件：用於遞送超臨界二氧化碳移動相的高壓泵；溫度受控的管柱烤箱 (temperature controlled column oven)；具有高壓液體注射閥的自動取樣器 (用於遞送樣品材料至移動相中)；火焰離子化偵測器；移動相分離器 (低無效體積三通管 (low dead volume tee))；背壓調節器 (以維持 CO_2 於超臨界相中)；以及計算機與數據系統 (用於控制組件且記錄數據訊號)。

【0133】關於分析，將 ~ 75 mg樣品稀釋在2 mL甲苯中並裝入標準墊片 (septum)蓋自動取樣瓶中。經由高壓取樣閥，引入樣品。使用多個串聯連接 (長度為250 mm且2 mm或4 mm內徑)的市售矽膠填充管柱 ($5\mu m$ ，具有60或 30\AA 孔)進行SFC分離。管柱溫度通常維持在35或 $40^\circ C$ 。關於分析，管柱頭壓力通常為250 bar。對於2 mm內徑 (inner diameter, i.d.)管柱，液體 CO_2 流速通常為0.3 mL/分鐘，或對於4 mm i.d.管柱為2.0 mL/分鐘。運行的樣品主要是在溶劑 (在本文為甲苯)之前洗提出的所有飽和化合物。SFC FID訊號整合成石蠟 (paraffin)與環烷烴 (naphthene)區域。使用色層分析法分析潤滑基礎油之總石蠟與總環烷烴的分

離峰(split)。使用各種標準材料，校準石蠟/環烷烴比率。

【0134】在市售超臨界流體色層分析系統上進行SFC。該系統配備以下組件：用於遞送超臨界二氧化碳移動相的高壓泵；溫度受控的管柱烤箱(temperature controlled column oven)；具有高壓液體注射閥的自動取樣器(用於遞送樣品材料至移動相中)；火焰離子化偵測器；移動相分離器(低無效體積三通管(low dead volume tee))；背壓調節器(以維持CO₂於超臨界相中)；以及計算機與數據系統(用於控制組件且記錄數據訊號)。關於分析，將~75mg樣品稀釋在2 mL甲苯中並裝入標準墊片蓋自動取樣瓶中。經由高壓取樣閥，引入樣品。使用多個串聯連接(長度為250 mm且2 mm或4 mm內徑)的市售矽膠填充管柱(5μm，具有60或30Å孔)進行SFC分離。管柱溫度通常維持在35或40°C。關於分析，管柱頭壓力通常為250 bar。對於2 mm內徑(inner diameter, i.d.)管柱，液體CO₂流速通常為0.3 mL/分鐘，或對於4 mm i.d.管柱為2.0 mL/分鐘。運行的樣品主要是在溶劑(在本文為甲苯)之前洗提出的所有飽和化合物。SFC FID訊號整合成石蠟(paraffin)與環烷烴(naphthene)區域中。使用色層分析法分析潤滑基礎油之總石蠟與總環烷烴的分離峰(split)。使用各種標準材料，校準石蠟/環烷烴比率。

【0135】關於本文所使用的GCMS，添加將近50毫克的基礎油樣品至標準2微升自動取樣瓶(vial)中，並且用二氯甲烷溶劑稀釋以填充小瓶。用墊片蓋密封小瓶。使用配

備有自動取樣器的 Agilent 5975C GCMS(氣相色層分析質譜儀)運行樣品。使用非極性 GC 管柱來模擬 GC 的蒸餾或碳數洗提特性。所使用的 GC 管柱為 Restek Rxi-1ms。管柱尺寸為長度 30 公尺×內徑 0.32 mm，固定相塗層具有 0.25 微米膜厚度。GC 管柱連接至 GC 的分流(split)/不分流(split-less)注射埠(維持在 360°C 並且以不分流模式操作)。將恆壓模式的氮氣(~ 7 PSI)用於 GC 載體相。GC 管柱的出口經由保持在 350°C 的轉移管線而進入質譜儀。GC 管柱的溫度程序如下：在 100°C 維持 2 分鐘，每分鐘 5°C 升溫，在 350°C 維持 30 分鐘。使用電子衝擊離子化來源(維持在 250°C)操作質譜儀，並且使用標準條件(70 eV 離子化)操作。使用 Agilent Chemstation 軟體獲得儀器控制和質譜數據採集。使用供應商提供的基於儀器自動調諧功能的標準來驗證質量校準和儀器調諧效能。

【0136】基於對含有已知直鏈石蠟(normal paraffin)的標準樣品的分析，測定樣品之相對於直鏈石蠟的遲滯時間的 GCMS 遲滯時間。而後，將質譜平均。

【0137】藉由將 25-30 wt% 的樣品溶解在 CDCl_3 中並添加 7% Cr(III)-乙醯丙酮化物(Cr(III)-acetylacetonate)作為弛緩劑來製備用於 ^{13}C NMR 的樣品。在 JEOL ECS NMR 光譜儀上進行 NMR 實驗，質子共振頻率為 400 MHz。在 27°C 下使用反向門控去耦實驗(inverse gated decoupling experiment)進行定量 ^{13}C NMR 實驗，其具有 45° 翻轉角、脈衝之間 6.6 秒、64k 數據點以及 2400 次掃描。所有光譜均參

考在 0 ppm 的三甲基矽氧烷 (trimethylsiloxane, TMS)。用 0.2-1 Hz 的譜線加寬 (line broadening) 處理光譜，並在手動積分之前應用基線校正。對整個光譜積分以確定不同積分區域的 mole% 如下：32.19-31.90 ppm 的 γ 碳、30.05-29.65 ppm 的 ϵ 碳；29.65-29.17 ppm 的 δ 碳；22.96-22.76 ppm 的 β 碳；22.76-22.50 ppm 的懸垂 (pendant) 和末端甲基；19.87-18.89 ppm 的懸垂甲基；14.73-14.53 ppm 的懸垂丙基；14.53-14.35 ppm 的末端丙基；14.35-13.80 ppm 的 α 碳；11.67-11.22 ppm 的末端乙基；以及 11.19-10.57 ppm 的懸垂乙基。

【0138】關於本文的分析，直鏈碳被定義為 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ 峰的總和。支鏈碳被定義為懸垂甲基、懸垂乙基、以及懸垂丙基的總和。末端碳被定義為末端甲基、末端乙基、以及末端丙基的總和。

【0139】本發明之第 III 類低黏度潤滑油基礎油且具有在 4-5 cSt 範圍中的 KV100 的實例如表 6 中所示。例如，比較本發明之低黏度潤滑油基礎油與具有相同黏度範圍之典型第 III 類低黏度基礎油。具有由先進加氫裂化製程製造的獨特組成物的第 III 類基礎油料呈現 4 cSt 至 12 cSt 的基礎油 KV100 的範圍。組成物的差異包含多環環烷烴對單環環烷烴的比率 ($2R+N/1RN$)、支鏈碳對直鏈碳的比率 (BC/SC) 以及支鏈碳對末端碳的比率 (BC/TC) 的差異，如表 6 至 8 以及圖 3 至 8 所示。

表 6

輕型中性基礎油(Light Neutral Base Stocks)的性質

樣品	原料	KV100, cSt	KV40, cSt	VI	傾點, °C
輕型中性					
市售比較例A	鬆蠟 (Slack Wax)	4.073	17.23	140	-19
市售比較例B	Waxy VGO	4.208	18.57	135	-18
市售比較例C	VGO	4.263	19.49	127	-16
市售比較例D	VGO	4.220	19.47	122	-15
A1	萃餘液/ VGO混合物	4.240	19.79	120	-24
A2	萃餘液/ VGO混合物	4.210	19.00	128	-20
A3	萃餘液/ VGO混合物	4.173	18.48	132	-8
B1	VGO	4.144	18.07	132	-18
B2	VGO	4.290	19.89	124	-19
K1 比較例	VGO	4.173	19.25	121	-26
K2 比較例	VGO	4.934	23.68	137	-17
市售比較例E	萃取的 VGO	4.624	23.45	114	-19
市售比較例F	萃取的 VGO	4.624	23.45	114	-19

表 6 : (繼續)

樣品	在-35°C估計的CCS, cP	估計的Noack, wt%	1RN, wt%	2R+N, wt%	2R+N / 1RN
輕型中性					
市售比較例A	1610	13.1	19.87	6.31	0.32
市售比較例B	2020	12.4	23.29	9.61	0.41
市售比較例C	2640	13.7	36.87	19.83	0.54
市售比較例D	2880	16.0	41.04	21.56	0.53
A1	3040	14.3	34.29	15.82	0.46
A2	2420	13.0	26.88	10.92	0.41
A3	2140	12.6	24.08	9.62	0.40
B1	2050	14.1	29.46	9.35	0.32
B2	2910	14.5	37.41	16.60	0.44
K1比較例	2830	18.1	35.17	18.75	0.53
K2比較例	3580	13.5	38.44	15.82	0.41
市售比較例E	5290	14.1	43.24	25.56	0.59
市售比較例F	5290	14.1	44.82	25.08	0.56

表 6 : (繼續)

樣品	支鏈C	直鏈C	BC/SC	末端C	BC/TC	在-40°C的 MRV, cSt
輕型中性						
市售比較例A	6.9	28.4	0.24	3.27	2.10	7900
市售比較例B	6.4	30.1	0.21	3.00	2.13	13800
市售比較例C	5.9	29.9	0.20	2.97	2.00	15200
市售比較例D	5.6	29.5	0.19	2.83	1.98	22500
A1	5.8	29.4	0.20	2.92	2.00	12200
A2	5.7	30.3	0.19	2.85	2.00	21400
A3	5.7	33.3	0.17	2.83	2.01	400,000+
B1	5.9	30.8	0.19	2.88	2.03	14900
B2	5.3	26.8	0.20	2.70	1.95	
K1比較例	6.2	25.6	0.24	3.43	1.81	
市售比較例E	5.0	24.9	0.20	2.82	1.79	22500
市售比較例F	5.0	24.9	0.20	2.82	1.79	

表 7

中型中性基礎油(Medium Neutral Base Stocks)的性質

樣品	原料	KV100, cSt	KV40, cSt	VI	傾點, °C
中型中性					
市售比較例G	鬆蠟(Slack Wax)	6.547	34.99	144	-27
市售比較例H	VGO	6.427	36.17	131	-12
市售比較例I	VGO	6.181	34.27	130	-24
A4	萃餘液/VGO混合物	5.760	31.67	125	-20
A5	萃餘液/VGO混合物	5.714	32.23	133	-16
B3	VGO	6.464	34.42	141	-12
B4	VGO	6.379	35.47	132	-15
市售比較例J	萃取的VGO	6.563	42.42	106	-17

表 7：(繼續)

樣品	在-35°C 估計的CCS, cP	估計的Noack, wt%	1RN, wt%	2R+N, wt%	2R+N / 1RN
中型中性					
市售比較例G	6910	7.1	36.80	15.90	0.43
市售比較例H	9630	5.5	40.74	24.06	0.59
市售比較例I	8970	5.2	39.39	22.82	0.58
A4	8600	6.4	38.24	22.56	0.59
A5	6650	5.3	29.44	12.36	0.42
B3	7250	2.7	32.52	9.32	0.29
B4	9120	3.6	41.00	17.01	0.41
市售比較例J	24890	8.0	46.73	35.38	0.76

表 7 : (繼續)

樣品	支鏈C	直鏈C	BC/SC	末端C	BC/TC	在-30°C 的 MRV, cP
中型中性						
市售比較例G	5.0	28.1	0.18	2.37	2.11	15900
市售比較例H	6.0	26.1	0.23	2.78	2.17	12900
市售比較例I	4.6	22.5	0.20	2.59	1.76	20400
A4	5.6	29.4	0.19	2.83	1.96	13100
A5	5.7	29.6	0.19	2.80	2.03	17800
B3	5.6	31.5	0.18	2.54	2.22	22200
B4	5.9	27.3	0.22	5.78	2.12	23400
市售比較例F	6.1	27.9	0.22	2.61	2.33	11400

表 8

重型中性基礎油(Heavy Neutral Base Stocks)的性質

樣品	原料	KV100, cSt	KV40, cSt	VI	傾點, °C
重型中性					
A6	萃餘液/VGO混合物	10.570	77.23	122	-22
B5	VGO	8.767	53.35	140	-13
B6	VGO	9.244	59.70	135	-18

表 8 : (繼續)

樣品	在-35°C 估計 的CCS, cP	估計的Noack, wt%	1RN, wt%	2R+N, wt%	2R+N / 1RN
重型中性					
A6	47430	0.9	43.56	20.55	0.57
B5	16260	1.0	56.88	11.52	0.36
B6	22220	0.9	45.73	15.58	0.40

表 8：(繼續)

樣品	支鏈C	直鏈C	BC/SC	末端C	BC/TC	在30°C 的 MRV, cP
重型中性						
A6			0.154		2.20	
B5			0.173		2.29	
B6			0.189		2.37	

【0140】圖 5 與 6 以及表 6 至 8 說明由本發明的輕型中性 (LN) 基礎油劃分的組成空間之獨特區域。圖 5 描述環烷烴比率 (由 GCMS 測量) 與分支程度 (由 NMR 測量)，並且說明本發明的基礎油佔據圖表的獨特區域。由虛線標示的此區域發生在環烷烴比率數值 ≤ 0.52 且分支程度 ≤ 0.21 。

【0141】使用圖 6 進行類似的情況，其描述了環烷烴比率 (由 GCMS 測量) 與分支的本質 (由 NMR 測量)。短語「分支的本質」表示支鏈碳對末端碳的比率，其中較高的比率表示較多的內部分支。在本文中較低的比率表示接近分子的端點 (末端 C) 有較多的分支。與圖 5 中的情況一樣，圖 6 中的本發明的基礎油佔據由虛線表示的圖表的獨特區域。

【0142】與 LN 基礎油的情況一樣，圖 7 與 8 以及表 6 至 8 說明由 MN 基礎油劃分的組成空間的獨特區域。圖 7 說明環烷烴比率 (由 GCMS 測量) 與分支程度 (由 NMR 測量)，並且說明本發明的基礎油佔據圖表的獨特區域。由虛線標示的此區域發生在環烷烴比率數值 < 0.59 且分支程度 ≤ 0.216 。

【0143】圖8說明環烷烴比率(由GCMS測量)與分支程度(由NMR測量)。短語「分支的本質」表示支鏈碳對末端碳的比率，其中較高的比率表示較多的內部分支。較低的比率表示接近分子的端點(末端C)有較多的分支。由虛線標示的區域發生在環烷烴比率數值 < 0.59 且分支程度 < 0.23 。與圖7不同，本發明的基礎油現在佔據由線(而不是框)表示的圖之區域。

實例4

【0144】關於測試第III類MN基礎油，使用10W-40重型機油(heavy-duty engine oil, HDEO)配方作為「主體」配方。所選擇的配方使用添加劑包裝，其是為ACEA E6、9 SSI苯乙烯-異戊二烯VM、以及輕型中性共基礎油而調配。為此目的亦選擇Yubase 4。表9中提供配方，圖5中提供低溫結果。一旦混合，根據ASTM D4684，於 -30°C 使用微型旋轉黏度計(mini-rotary viscometer, MRV)測試HDEO的低溫效能。表9說明用以測試在HDEO中的第III類MN基礎油之配方。低溫效能數據(MRV)如表5中所示。

表9

成分名稱	處理(wt.%)
第III類MN基礎油	40.0
Yubase 4	26.6
ACEA E6	21.4
苯乙烯-異戊二烯	12
總重量百分比	100

【0145】 中型中性(MN)基礎油的傾點相較於分支的本質，亦即由NMR量測的支鏈C/末端C比率。用本發明之第III類基礎油製備的潤滑劑顯示出與習知之經加氫處理的基礎油幾乎正交(無關)的行為。在混合至10W-40 HDEO中的中型中性(MN)基礎油的MRV行為中可以看到類似的趨勢。

實例 5

【0146】 關於在完全調配的客車機油(passenger car motor oil, PCMO)中的測試，選擇「主體」0W-20配方，其使用市場通用的GF-5添加劑包裝、50 SSI高乙烯烯烴共聚物(high ethylene olefin copolymer, HE OCP) VM、聚甲基丙烯酸酯(polymethacrylate, PMA)PPD。下列表10提供配方。配方策略使得所有非基礎油成分在混合物之間保持固定；僅第III類基礎油改變。一旦混合，測試PCMO於-40°C (ASTM D4684)在MRV中的低溫效能。

表 10

成分名稱	處理(wt.%)
第III類MN基礎油	83.1
Yubase 4	9.8
ACEA E6	6.8
苯乙烯-異戊二烯	0.3
總重量百分比	100

實例 6

【0147】 關於測試具有第III類MN基礎油的潤滑劑組

成物，使用類似的策略，但使用10W-40 重型機油(HDEO)配方而不是PCMO配方。所選的配方使用添加劑包裝，其是為ACEA E6和9 SSI苯乙炔-異戊二烯VM而調配。與用以測試LN基礎油的0W-20 PCMO不同，用以測試MN基礎油的10W-40 HDEO需要使用LN共基礎油。為此目的亦選擇Yubase 4。上述表9中提供配方。一旦混合，測試HDEO於-30°C (ASTM D4684)在MRV中的低溫效能。結果如上述表6中所示。

【0148】圖9說明用輕型中性(LN)基礎油混合至0W-20 PCMO中所製備的潤滑組成物之MRV行為與傾點大致無關。一個值得注意的例外是具有相對高傾點(-8°C)的樣品，其顯示在測試溫度下基本上為固體(>400,000 mPa.s)的MRV結果。為清楚起見，圖9中省略了這點。

【0149】圖10顯示用輕型中性(LN)基礎油混合至0W-20 PCMO中所製備的潤滑組成物之與環烷烴比率相關的MRV行為。與MRV黏度相對於傾點之作圖不同，對於用本發明之基礎油製備的潤滑組成物與用習知之經加氫處理的基礎油製備的潤滑組成物，環烷烴比率顯示明顯不同。圖10中的線之方程式為：

本發明組成物的線： $VI = 89582 - 167956 * (2R + N / 1RN)$

習知HDP的線： $VI = -8840 + 49814 * (2R + N / 1RN)$

【0150】圖11顯示用中型中性(MN)基礎油混合至10W-40 HDEO中所製備的潤滑組成物之MRV行為與傾點大

致無關。這與LN基礎油達成的結論類似。同樣地，圖12顯示用中型中性(MN)基礎油混合至10W-40 HDEO中所製備的潤滑組成物之與環烷烴比率相關的MRV行為。與MRV黏度相對於傾點之作圖不同，對於用本發明之基礎油製備的潤滑組成物與用習知之經加氫處理的基礎油製備的潤滑組成物，環烷烴比率顯示明顯不同。值得注意的是，在兩種黏度等級的基礎油中觀察到相同的趨勢：用本發明之基礎油製備的潤滑組成物顯示MRV黏度和環烷烴比率之間的負相關性，而用習知之經加氫處理的基礎油製備的潤滑組成物顯示正相關性。這可以藉由圖10和12的類似外觀看出。圖12中的線之方程式為：

本發明組成物的線： $VI = 39054 - 44125 * (2R + N / 1RN)$

習知組成物的線： $VI = -1480 + 28197 * (2R + N / 1RN)$

實例7

【0151】使用藉由壓差掃描熱量分析法(CEC-L-85)測量的氧化誘導時間(oxidation induction time, OIT)測試上述實例4中製備的HDEO潤滑劑組成物的氧化性能。CEC-L-85的ASTM均等物為D6186。藉由將樣品溫度在175°C維持固定2小時而測量OIT，在此時終止測試。在兩小時測試期間未氧化的樣品在表11的「OIT」欄中用「>120」表示。

表 11

中型中性	OIT (分)
市售比較例G	2.8
市售比較例H	2.7
市售比較例I	2.0
A5	>120
B3	>120
B4	>120
市售比較例F	2.6

【0152】圖 13 與 14 為說明氧化誘導時間 (OIT) 與黏度指數 (VI) 的圖式。圖 14 使用與圖 13 相同的數據，但具有較小的 y 軸範圍。數字越大 (對應於較長的 OIT) 表示較好的氧化效能。測試在 120 分鐘終止 (因此 120 分鐘是最大可能值)。圖 14 顯示 OIT 通常隨著 VI 的增加而改善，但圖 13 顯示單獨的 VI 無法解釋本發明之潤滑組成物的顯著效能差異。

【0153】圖 15 與 16 為說明 OIT 相對於 2R+N/1RN (由 SFC 校正的 GCMS 測量) 的圖式。圖 16 使用與圖 15 相同的數據，但具有較小的 y 軸範圍。相較於用其它基礎油製備的潤滑組成物，兩個圖式皆指示本發明的潤滑組成物在 OIT 的表現得更好。

【0154】

PCT 與 EP 條款

【0155】1. 一種潤滑組成物，其包括：第 III 類基礎油，該第 III 類基礎油具有至少 90 wt% 的飽和烴、100°C 時的運動黏度 (KV100) 為 4.0 cSt 至 12.0 cSt、黏度指數為 120

至 133、以及多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於 0.43；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於 120 分鐘。

【0156】 2. 如第 1 條的組成物，其中該基礎油具有從 4.0 cSt 至 5.0 cSt 的 KV100。

【0157】 3. 如第 1 條的組成物，其中該基礎油具有從 5.0 cSt 至 7.0 cSt 的 KV100。

【0158】 4. 如第 1 或 2 條的組成物，其中該黏度指數為 120 至 133，並且小於或等於 $142*(1-0.0025 \exp(8*(2R+N/1RN)))$ 。

【0159】 5. 如第 1 或 3 條的組成物，其中該黏度指數為 120 至 133，並且小於或等於 $150.07*(1-0.0106*\exp(4.5*(2R+N/1RN)))$ 。

【0160】 6. 一種客車機油組成物，其包括：第 III 類基礎油，該第 III 類基礎油具有至少 90 wt% 的飽和烴、100 °C 時的運動黏度為 4.0 cSt 至 5.0 cSt、黏度指數為從 120 至小於 140、多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於 0.45；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該油組成物的氧化誘導時間為大於 120 分鐘。

【0161】 7. 如第 6 條的組成物，其中該黏度指數為 120 至 140，並且小於或等於 $142*(1-0.0025 \exp(8*(2R+N/1RN)))$ 。

【0162】 8. 一種重型柴油引擎潤滑油組成物，其包括：第 III 類基礎油，該第 III 類基礎油具有至少 90 wt% 的

飽和烴、100℃時的運動黏度為5.5 cSt至7.0 cSt、黏度指數為從120至小於144、以及多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.56；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該潤滑油組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【0163】9. 如第8條的組成物，其中該黏度指數為120至144，並且小於或等於 $142*(1-0.0025 \exp(8*(2R+N/1RN)))$ 。

【0164】10. 一種潤滑組成物，其包括：第III類基礎油，該第III類基礎油具有至少90 wt%的飽和烴、100℃時的運動黏度為4.0 cSt至5.0 cSt、黏度指數為120至140、多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.52、以及支鏈碳對直鏈碳的比率 (BC/SC) 小於或等於0.21；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【0165】11. 如第10條的潤滑組成物，其中該基礎油之支鏈碳對末端碳的比率 (BC/TC) 小於或等於2.1。

【0166】12. 一種潤滑組成物，其包括：第III類基礎油，該第III類基礎油具有至少90 wt%的飽和烴、100℃時的運動黏度為5.0 cSt至12.0 cSt、黏度指數為120至140、多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.59、以及支鏈碳對直鏈碳的比率 (BC/SC) 小於或等於0.26；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【0167】 13. 如第12條的潤滑組成物，其中該基礎油之多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.59，且 $BC/TC \leq 2.3$ 。

【0168】 14. 一種潤滑組成物，其包括：第III類基礎油，其具有：至少90 wt%的飽和烴；100°C時的運動黏度(KV100)為4.0 cSt至5.0 cSt；黏度指數為從120至140；多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.45；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【0169】 15. 如第14條的組成物，其中該基礎油的KV100為4.0至4.7。

【0170】 16. 一種潤滑組成物，其包括第III類基礎油，該基礎油具有：至少90 wt%的飽和烴；100°C時的運動黏度(KV100)為5.0 cSt至12.0 cSt；黏度指數為從120至144；多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.56；以及有效量的一或多種潤滑劑添加劑；其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【0171】 17. 如第16條的組成物，其中該基礎油的KV100為5.5至7.0。

【0172】 本文所引用的所有專利和專利申請案、測試程序(例如ASTM方法、UL方法等)和其他文獻皆藉由引用完全併入本案，只要此等揭露與本發明內容一致，並且適用於允許此類合併的所有司法管轄區。

【0173】 當本文列出數值下限和數值上限時，涵蓋從

任何下限到任何上限的範圍。儘管已經特別地描述了本發明的說明性實施例，但是應該理解，在不脫離本發明的精神和範圍下，本技藝的技術人士將明白並且可以容易地進行各種其他修改。據此，並非旨在將所申請專利範圍的範圍限於本文闡述的實例和說明，而是將申請專利範圍解釋為包含本發明中的可專利的新的穎性之所有特徵，包含本技藝中的技術人士將視為其等同物的所有特徵。

【0174】 本發明已經描述於以上參考許多實施例和具體實例。鑑於以上詳細說明，本技藝中的技術人士將想到許多變化。所有這些明顯的變化都在所附申請專利範圍的全部預期範圍內。

【符號說明】

【0175】

- 105：原料
- 110：第一反應器
- 120：第二反應器
- 125：加氫處理之流出物
- 130：分餾器
- 132：輕質油餾分
- 135：潤滑劑沸點範圍餾分
- 137：燃料沸點範圍餾分
- 140：第二階段加氫裂化反應器
- 145：流出物

- 150：加氫精製反應器
- 152：輕質油
- 157：燃料沸點範圍餾分
- 155：流出物
- 160：經分餾



201934734

【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有改良的氧化效能之潤滑劑組成物

【英文發明名稱】

LUBRICANT COMPOSITIONS HAVING IMPROVED OXIDATION
PERFORMANCE

【中文】

本申請案揭露具有改良的氧化穩定性之潤滑劑組成物，其是以第 III 類基礎油製備，該第 III 類基礎油包括大於或等於約 90 wt% 的飽和烴(飽和物)；黏度指數從 120 至 145；獨特之多環環烷烴與單環環烷烴的分子比率 (2R+N/1RN)；獨特之支鏈碳與直鏈碳的比率 (BC/SC)；以及獨特之支鏈碳與末端鏈碳的比率 (BC/TC)。

【英文】

Disclosed are lubricant compositions with improved oxidation stability which are prepared with Group III base stocks comprising greater than or equal to about 90 wt. % saturated hydrocarbons (saturates); a viscosity index from 120 to 145; a unique ratio of molecules with multi-ring naphthenes to single ring naphthenes (2R+N/1RN); a unique ratio of branched carbons to straight chain (BC/SC) carbons; and a unique ratio of branched carbons to terminal chain (BC/TC) carbons.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種潤滑組成物，其包括：

第III類基礎油，該第III類基礎油具有至少90 wt%的飽和烴、100℃時的運動黏度(KV100)為4.0 cSt至12.0 cSt、黏度指數為120至133、以及多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.43；以及

有效量的一或多種潤滑劑添加劑；

其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之組成物，其中該基礎油具有從4.0 cSt至5.0 cSt的KV100。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之組成物，其中該基礎油具有從5.0 cSt至7.0 cSt的KV100。

【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之組成物，其中該黏度指數為120至133，並且小於或等於 $142*(1-0.0025 \exp(8*(2R+N/1RN)))$ 。

【第5項】

如申請專利範圍第1或3項之組成物，其中該黏度指數為120至133，並且小於或等於 $150.07*(1-0.0106*\exp(4.5*(2R+N/1RN)))$ 。

【第6項】

一種客車機油組成物，其包括：

第III類基礎油，該第III類基礎油具有至少90 wt%的飽和烴、100°C時的運動黏度為4.0 cSt至5.0 cSt、黏度指數為從120至小於140、多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.45；以及

有效量的一或多種潤滑劑添加劑；

其中該油組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【第7項】

如申請專利範圍第6項之組成物，其中該黏度指數為120至140，並且小於或等於 $142*(1-0.0025 \exp(8*(2R+N/1RN)))$ 。

【第8項】

一種重型柴油引擎潤滑油組成物，其包括：

第III類基礎油，該第III類基礎油具有至少90 wt%的飽和烴、100°C時的運動黏度為5.5 cSt至7.0 cSt、黏度指數為從120至小於144、以及多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.56；以及

有效量的一或多種潤滑劑添加劑；

其中該潤滑油組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【第9項】

如申請專利範圍第8項之組成物，其中該黏度指數為120至144，並且小於或等於 $142*(1-0.0025 \exp(8*(2R+N/1RN)))$ 。

【第10項】

一種潤滑組成物，其包括：

第III類基礎油，該第III類基礎油具有至少90 wt%的飽和烴、100°C時的運動黏度為4.0 cSt至5.0 cSt、黏度指數為120至140、多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.52、以及支鏈碳對直鏈碳的比率 (BC/SC) 小於或等於0.21；以及

有效量的一或多種潤滑劑添加劑；

其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【第11項】

如申請專利範圍第10項之潤滑組成物，其中該基礎油之支鏈碳對末端碳的比率 (BC/TC) 小於或等於2.1。

【第12項】

一種潤滑組成物，其包括：

第III類基礎油，該第III類基礎油具有至少90 wt%的飽和烴、100°C時的運動黏度為5.0 cSt至12.0 cSt、黏度指數為120至140、多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.59、以及支鏈碳對直鏈碳的比率 (BC/SC) 小於或等於0.26；以及

有效量的一或多種潤滑劑添加劑；

其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【第13項】

如申請專利範圍第12項之潤滑組成物，其中該基礎油之多環環烷烴對單環環烷烴的比率 $(2R+N/1RN)$ 小於0.59，

且 $BC/TC \leq 2.3$ 。

【第14項】

一種潤滑組成物，其包括：

第III類基礎油，其具有：

至少90 wt%的飽和烴；

100°C時的運動黏度(KV100)為4.0 cSt至5.0 cSt；黏度指數為從120至140；

多環環烷烴對單環環烷烴的比率($2R+N/1RN$)小於0.45；以及

有效量的一或多種潤滑劑添加劑；

其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【第15項】

如申請專利範圍第14項之組成物，其中該基礎油的KV100為4.0至4.7。

【第16項】

一種潤滑組成物，其包括第III類基礎油，該基礎油具有：

至少90 wt%的飽和烴；

100°C時的運動黏度(KV100)為5.0 cSt至12.0 cSt；

黏度指數為從120至144；

多環環烷烴對單環環烷烴的比率($2R+N/1RN$)小於0.56；以及

有效量的一或多種潤滑劑添加劑；

其中該潤滑組成物的氧化誘導時間為大於120分鐘。

【第17項】

如申請專利範圍第16項之組成物，其中該基礎油的KV100為5.5至7.0。

