

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1024225

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1024225

51 Int.Cl.⁷
C10M171/02

22 Ingediend: 04.09.2003

30 Voorrang:
04.09.2002 US 10/235150

41 Ingeschreven:
05.03.2004 I.E. 2004/05

47 Dagtekening:
07.09.2004

45 Uitgegeven:
01.11.2004 I.E. 2004/11

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

72 Uitvinder(s):
Brent K. Lok te San Francisco, Californië (US)
Russell R. Krug te Novato, Californië (US)
John M. Rosenbaum te Richmond, Californië
(US)
Joseph Pudlack te Vallejo, Californië (US)
Stephen J. Miller te San Francisco, Californië
(US)

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

54 Mengen van Fischer-Tropsch-basisoliën met een lage viscositeit voor het produceren van basissmeeroliën van hoge kwaliteit.

57 Werkwijze voor het bereiden van via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën door het mengen van een Fischer-Tropsch-destillaatfractie met een viscositeit van 2 of hoger maar lager dan 3 cSt bij 100 °C met ten minste een extra, via Fischer-Tropsch verkregen destillaatfractie met een viscositeit hoger dan 3,8 cSt bij 100 °C; basissmeeroliesamenstellingen met een viscositeit tussen ongeveer 3 en ongeveer 10 cSt bij 100 °C en een TGA-Noack-vluchtigheid van minder dan ongeveer 35 gewichtsprocent; en gerede smeermiddelen onder toepassing van de hiervoor genoemde basissmeeroliën.

NL C 1024225

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

Mengen van Fischer-Tropsch-basisoliën met een lage viscositeit voor het produceren van basissmeeroliën van hoge kwaliteit

Gebied van de uitvinding

5

De uitvinding heeft betrekking op het mengen van een via Fischer-Tropsch verkregen basisoliefractie met lage viscositeit met een via Fischer-Tropsch verkregen basisoliefractie met hogere viscositeit voor het produceren van een basissmeerolie van hoge kwaliteit die bruikbaar is voor het bereiden van commerciële gerede smeermid-
10 delen zoals krukas-motoroliën.

Achtergrond van de uitvinding

Gerede smeermiddelen die worden gebruikt voor auto's, dieselmotoren, assen,
15 transmissies en industriële toepassingen bestaan uit twee algemene componenten, een basissmeerolie en additieven. Basissmeerolie is het belangrijkste bestanddeel in deze gerede smeermiddelen en draagt significant bij aan de eigenschappen van het gerede smeermiddel. In het algemeen worden enkele basissmeeroliën gebruikt voor het ver-
vaardigen van een grote verscheidenheid van gerede smeermiddelen door het variëren
20 van de mengsels van de afzonderlijke basissmeeroliën en afzonderlijke additieven.

Talrijke bestuurlijke organisaties, waaronder onder andere original equipment manufacturers (OEM's), the American Petroleum Institute (API), Association des Constructeurs d'Automobiles (ACEA), the American Society of Testing and Materials (ASTM) en the Society of Automotive Engineers (SAE), definiëren de specificaties
25 voor basissmeeroliën en gerede smeermiddelen. In toenemende mate vragen de specificaties voor gerede smeermiddelen om producten met uitstekende eigenschappen bij lage temperatuur, hoge oxidatie-stabiliteit en lage vluchtigheid. Momenteel voldoet slechts een kleine fractie van de basisoliën die thans worden geproduceerd aan deze veeleisende specificaties.

30 Syncrudes die worden bereid via het Fischer-Tropsch-proces omvatten een mengsel van verschillende vaste, vloeibare en gasvormige koolwaterstoffen. Die Fischer-Tropsch-producten die koken in het traject van basissmeerolie bevatten een hoog gehalte aan was, waardoor dit ideale kandidaten zijn voor verwerking tot basissmeerolie-

grondstoffen. Dienovereenkomstig zijn de koolwaterstofproducten die worden gewonnen uit het Fischer-Tropsch-proces voorgesteld als voedingen voor het bereiden van basissmeeroliën van hoge kwaliteit. Als de Fischer-Tropsch-wassen volgens verschillende werkwijzen, zoals hydroverwerking en destillatie, worden omgezet in Fischer-Tropsch-basisoliën vallen de basisoliën die worden geproduceerd in verschillende nauwe viscositeitstrajecten. Gewoonlijk varieert de viscositeit van de verschillende fracties tussen 2,1 cSt en 12 cSt bij 100°C. Daar de viscositeit van basissmeeroliën gewoonlijk in het traject valt van 3 tot 32 cSt bij 100°C hebben de basisoliën die buiten dit viscositeitstraject vallen een beperkte toepasbaarheid en hebben derhalve een lagere marktwaarde voor motoroliën.

Het Fischer-Tropsch-proces geeft gewoonlijk een syncrude-mengsel dat een grote reeks van producten met verschillende molecuulgewichten bevat, maar waarbij een betrekkelijk groot gehalte van de producten wordt gekarakteriseerd door een laag molecuulgewicht en viscositeit. Derhalve heeft gewoonlijk slechts een betrekkelijk laag gehalte van de Fischer-Tropsch-producten een viscositeit hoger dan 3 cSt bij 100°C, die direct bruikbaar zijn als basissmeeroliën voor de bereiding van commerciële smeermiddelen, zoals motorolie. Thans hebben die via Fischer-Tropsch verkregen basisoliën met een viscositeit lager dan 3 cSt bij 100°C een beperkte markt en worden deze gewoonlijk gekraakt tot materiaal met een lager molecuulgewicht, zoals diesel en nafta. Diesel en nafta hebben echter een lagere marktwaarde dan basissmeerolie. Het zou wenselijk zijn als men in staat zou zijn om deze basisoliën met een lage viscositeit op te werken tot producten die geschikt zijn voor toepassing als een basissmeerolie.

Gebruikelijke basisoliën die worden bereid uit uit aardolie verkregen voedingen met een viscositeit lager dan 3 cSt bij 100°C hebben een lage viscositeitsindex (VI) en hoge vluchtigheid. Derhalve zijn gebruikelijke basisoliën met een lage viscositeit ongeschikt voor mengen met gebruikelijk basisoliën met een hogere viscositeit omdat het mengsel niet voldoet aan de VI- en vluchtigheidsspecificaties voor de meeste gerede smeermiddelen. Verrassenderwijs is gevonden dat via Fischer-Tropsch verkregen basisoliën met een viscositeit hoger dan 2 en lager dan 3 cSt bij 100°C ongebruikelijk hoge VI's vertonen, hetgeen resulteert in uitstekende eigenschappen bij lage temperatuur en vluchtigheden die overeenkomen met die, welke worden waargenomen bij gebruikelijke lichte neutrale basisoliën uit groep I en groep II, die een viscositeit hebben die in het algemeen in het traject valt tussen 3,8 en 4,7 cSt bij 100°C. Het was zelfs nog

verrassender dat wanneer de via Fischer-Tropsch verkregen basisoliën met een lage viscositeit werden gemengd met bepaalde via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën met een hogere viscositeit een VI-premium werd waargenomen, d.w.z. dat de VI van het mengsel significant hoger was dan werd verwacht van het middelen van de VI's voor de twee fracties. Zoals hierna meer gedetailleerd zal worden toegelicht overschreed de VI van het mengsel in sommige gevallen de afzonderlijke VI van beide fracties die werden toegepast voor het bereiden van het mengsel. Derhalve werd ontdekt dat zowel de Fischer-Tropsch-basisoliën met een lage als met een hoge viscositeit met voordeel toegepast kunnen worden als menggrondstof voor het bereiden van premium smeermiddelen.

Hoewel via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliemengsels zijn beschreven in de stand der techniek, zijn de werkwijzen die worden toegepast om deze te bereiden en de eigenschappen van de mengsels volgens de stand der techniek verschillend van die van de onderhavige uitvinding. Zie bijvoorbeeld de Amerikaanse octrooischriften 6332974; 6096940; 4812246 en 4906350. Er is niet eerder beschreven dat Fischer-Tropsch-fracties met een viscositeit lager dan 3 cSt bij 100°C gebruikt kunnen worden voor het bereiden van basissmeeroliën die geschikt zijn voor het mengen van gerede smeermiddelen die voldoen aan de specificaties voor SAE Grade 0W, 5W, 10W en 15W multigrade motoroliën; automatische-transmissievloeistoffen; en ISO Viscosity Grade 22, 32 en 46 industriële oliën. Met de onderhavige uitvinding wordt dit mogelijk.

Als wordt verwezen naar gebruikelijke basissmeeroliën heeft deze beschrijving betrekking op gebruikelijke, uit aardolie verkregen basissmeeroliën die zijn geproduceerd met behulp van aardolie-raffinageprocessen die zijn beschreven in de literatuur en die bekend zijn bij de deskundige.

Zoals wordt gebruikt in deze beschrijving is het woord "omvat" of "omvattende" bedoelt als een overgang met open einde, die de opname van de genoemde elementen betekent, maar niet noodzakelijkerwijze andere niet genoemde elementen uitsluit. Het is de bedoeling dat de zinsnede "bestaat in wezen uit" of "bestaande in wezen uit" de uitsluiting van andere elementen van enige essentiële significantie voor de samenstelling betekent. De zinsneden "bestaande uit" of "bestaat uit" zijn bedoeld als een overgang die de uitsluiting van alle behalve de genoemde elementen, met uitzondering van slechts kleine sporenhoeveelheden verontreinigingen, betekent.

Samenvatting van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het produceren van een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie die (a) het winnen van een
5 via Fischer-Tropsch verkregen product; (b) het scheiden van het via Fischer-Tropsch verkregen product in ten minste een eerste destillaatfractie en een tweede destillaatfractie, waarbij de eerste destillaatfractie wordt gekarakteriseerd door een viscositeit van ongeveer 2 cSt of hoger, maar lager dan 3 cSt bij 100°C en de tweede destillaatfractie wordt gekarakteriseerd door een viscositeit van ongeveer 3,8 cSt of hoger bij
10 100°C; en (c) het mengen van de eerste destillaatfractie met de tweede destillaatfractie in de juiste verhouding omvat voor het produceren van een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie die wordt gekarakteriseerd doordat deze een viscositeit tussen ongeveer 3 en ongeveer 10 cSt bij 100°C en een TGA Noack vluchtigheid van minder dan ongeveer 35 gewichtsprocent heeft. Basissmeeroliën die zijn bereid met behulp van de
15 werkwijze volgens de uitvinding zijn bereid teneinde te voldoen aan de specificaties voor een premium basissmeerolie. Vanwege de uitstekende eigenschappen van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën is het ook mogelijk om aan het mengsel een via Fischer-Tropsch verkregen bodemfractie, welke in het algemeen een viscositeit tussen ongeveer 9 cSt en ongeveer 20 cSt, bij voorkeur tussen ongeveer 10 cSt en 16
20 cSt heeft, toe te voegen en nog steeds te voldoen aan de verschillende specificaties voor een basissmeerolie die bedoeld is voor toepassing bij de bereiding van een premium motorolie. De uitvinding maakt het mogelijk om via Fischer-Tropsch verkregen basisoliën met zowel een lage als een hoge viscositeit op te werken tot waardevollere premium smeermiddelen die anders gekraakt zouden worden of in transportbrandstoffen met een lagere waarde gemengd zouden worden.
25

De Fischer-Tropsch-basissmeeroliemengsels die zijn bereid met behulp van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding zijn uniek en vertonen bepaalde specificaties die gebruikt kunnen worden om de mengsels te onderscheiden van zowel gebruikelijke als via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën die worden beschreven in de
30 stand der techniek. Basissmeeroliemengsels die zijn bereid volgens de uitvinding hebben bijvoorbeeld een TGA Noack vluchtigheid hoger dan ongeveer 12 en hebben meer in het algemeen een TGA Noack vluchtigheid hoger dan ongeveer 20. De mengsels hebben ook gewoonlijk een VI tussen ongeveer 130 en ongeveer 175 en hebben een

zeer laag totaal zwavelgehalte, gewoonlijk lager dan ongeveer 5 ppm. Daarnaast vertonen de basissmeeroliesamenstellingen volgens de uitvinding unieke kooktraject-verdelingen.

De kooktrajectverdelingkarakteristiek van de basissmeeroliën die zijn bereid volgens de uitvinding zijn in enige mate afhankelijk van de viscositeit van de tweede destillaatfractie die wordt toegepast in het mengsel. Als de tweede destillaatfractie die wordt gebruikt voor het bereiden van het mengsel bijvoorbeeld een viscositeit heeft in het traject van ongeveer 7 tot ongeveer 12 cSt bij 100°C heeft de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie een aanvankelijk kookpunt in het traject tussen ongeveer 288°C (550°F) en ongeveer 329°C (625°F), een uiteindelijk kookpunt tussen ongeveer 538°C (1000°F) en ongeveer 760°C (1400°F), en waarbij minder dan 20 gewichtsprocent van het mengsel kookt in het gebied dat wordt gedefinieerd door het 50 procentkookpunt, plus of min 25°F. In dit geval heeft het mengsel een kooktrajectverdeling tussen de 5 procent- en 95 procent-punten van ten minste 194°C (350°F), gewoonlijk ten minste 222°C (400°F). Als de tweede destillaatfractie die wordt gebruikt voor het bereiden van het mengsel een viscositeit heeft in het traject van ongeveer 3,8 cSt en ongeveer 8,5 cSt bij 100°C heeft de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie gewoonlijk een kooktrajectverdeling van ten minste 167°C (300°F) tussen de 5 procent- en 95 procent-punten. Alle kooktrajectverdelingen in deze beschrijving worden gemeten met behulp van de standaard analytische werkwijze D-6352 of het equivalent daarvan, tenzij anders vermeld. Zoals hierin gebruikt heeft een equivalente analytische werkwijze voor D-6352 betrekking op iedere analytische werkwijze die in hoofdzaak dezelfde resultaten geeft als de standaardwerkwijze.

De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën die zijn bereid volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden gemengd met op gebruikelijke wijze verkregen basissmeeroliën, zoals gebruikelijke basissmeeroliën uit de neutrale groep I en groep II. Als de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie wordt gemengd met een gebruikelijke basisolie uit de neutrale groep I of groep II vormt de gebruikelijke basisolie gewoonlijk tussen ongeveer 40 gewichtsprocent en ongeveer 90 gewichtsprocent van het totale mengsel, waarbij ongeveer 40 gewichtsprocent tot ongeveer 70 gewichtsprocent de voorkeur heeft. Een gereed smeermiddel, zoals bijvoorbeeld een in de handel verkrijgbare multigrade krukas-smeerolie die voldoet aan de SAE J300-specificaties van juni 2001, kan worden bereid uit de basissmeeroliemengsels volgens de uitvinding

door het toevoegen van de juiste additieven. Gebruikelijke additieven die worden toe-
gevoegd aan een basissmeeroliemengsel bij de bereiding van een gereed smeermiddel
omvatten slijtageremmende additieven, detergentia, dispergeermiddelen, antioxidantia,
middelen die het vloeipunt verlagen, middelen die de VI verbeteren, modificeermidde-
len voor de wrijving, demulgatoren, middelen die de schuimvorming tegengaan, corro-
sie-inhibitoren, afsluit-opzwel-middelen en dergelijke. Daarnaast kunnen in de handel
verrijkbare producten die voldoen aan SAE-standaards voor tandwiel-smeermiddelen
en ISO Viscosity Grade standaards voor industriële oliën worden bereid uit de via
Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën volgens de uitvinding.

10

Gedetailleerde beschrijving van de uitvinding

De Noack-vluchtigheid van een motorolie, zoals gemeten volgens TGA Noack en
overeenkomstige werkwijzen, bleek te correleren met het olieconsumptie van motoren van
een personenauto. Strengere eisen met betrekking tot een lage vluchtigheid zijn belang-
rijke aspecten van verscheidene recente motorolie-specificaties, zoals bijvoorbeeld
ACEA A-3 en B-3 in Europa en ILSAC GF-3 in Noord Amerika. Vanwege de hoge
vluchtigheid van gebruikelijke oliën met een lage viscositeit met kinematische viscosi-
teiten lager dan 3 cSt bij 100°C hebben deze de toepasbaarheid daarvan in motoroliën
voor personenauto's beperkt. Alle nieuwe basissmeeroliegrondstoffen die worden ont-
wikkeld voor toepassing in motoroliën voor auto's dienen een vluchtigheid te hebben
die niet hoger is dan de huidige gebruikelijke lichte neutrale oliën uit groep I of groep
II.

De verwerking van Fischer-Tropsch-was geeft gewoonlijk een betrekkelijk hoog
gehalte aan producten met een laag molecuulgewicht en een lage viscositeit, die wor-
den verwerkt tot lichte producten zoals nafta, benzine, diesel, stookolie of kerosine.
Een betrekkelijk klein gehalte van de producten heeft viscositeiten hoger dan 3,0 cSt,
die direct bruikbaar zijn als basissmeeroliën voor veel verschillende producten, waar-
onder motoroliën. Die basisoliën met viscositeiten tussen 2,1 en 2,8 cSt worden ge-
woonlijk verder verwerkt tot lichtere producten (b.v. benzine of diesel) zodat ze een
grotere economische waarde hebben. Daarnaast kunnen deze via Fischer-Tropsch ver-
kregen basisoliën met een lage viscositeit worden toegepast in lichte industriële oliën,
zoals bijvoorbeeld utiliteitsoliën, transformatoroliën, pompoliën of hydraulische oliën;

waarvan er vele minder strenge vluchtigheidseisen hebben en die allemaal veel minder gewild zijn dan motoroliën.

Basissmeeroliën voor toepassing in motoroliën zijn meer gewild dan die voor toepassing in lichte producten. De mogelijkheid om een hoger gehalte van de producten uit Fischer-Tropsch-processen in basissmeeroliemengsels voor motoroliën te gebruiken wordt in hoge mate gewenst. Volgens de onderhavige uitvinding worden via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën die worden gekarakteriseerd door een lage viscositeit gemengd met Fischer-Tropsch-destillaatfracties met een gemiddelde of hoge viscositeit voor het produceren van samenstellingen die bruikbaar zijn als basissmeeroliën voor het bereiden van motorolie. De basissmeeroliegrondstoffen volgens deze uitvinding zijn qua vluchtigheid en viscositeit vergelijkbaar met gebruikelijke neutrale oliën uit groep I en groep II. Daarnaast hebben basissmeeroliën volgens de uitvinding tevens andere verbeterde eigenschappen, zoals een zeer laag zwavelgehalte en een uitzonderlijke oxidatie-stabiliteit.

Fischer-Tropsch-synthese

Tijdens een Fischer-Tropsch-synthese worden vloeibare en gasvormige koolwaterstoffen gevormd door het onder geschikte reactie-omstandigheden van temperatuur en druk in contact brengen van een synthesegas (syngas), dat een mengsel omvat van waterstof en koolmonoxide, met een Fischer-Tropsch-katalysator. De Fischer-Tropsch-reactie wordt gewoonlijk uitgevoerd bij temperaturen van ongeveer 150°C tot ongeveer 370°C (ongeveer 300°F tot ongeveer 700°F), bij voorkeur ongeveer 205°C tot ongeveer 290°C (ongeveer 400°F tot ongeveer 550°F); drukken van ongeveer 10 tot ongeveer 600 psia (0,7 tot 41 bar), bij voorkeur 30 tot 300 psia (2 tot 21 bar) en katalysator-ruimtesnelheden van ongeveer 100 tot ongeveer 10.000 cm³/g/uur, bij voorkeur 300 tot 3000 cm³/g/uur.

De producten van de Fischer-Tropsch-synthese kunnen variëren van C₁- tot C₂₀₀⁺-koolwaterstoffen, met het grootste gedeelte in het C₅-C₁₀₀⁺-traject. De reactie kan worden uitgevoerd in een verscheidenheid van reactortypen, zoals bijvoorbeeld reactoren met een vast bed, die een of meer katalysatorbedden bevatten, suspensiereactoren, reactoren met een gefluidiseerd bed of een combinatie van verschillende soorten reactoren. Dergelijke reactieprocessen en reactoren zijn bekend en gedocu-

menteed in de literatuur. Bij het Fischer-Tropsch-suspensieproces, hetgeen de voorkeur heeft bij de uitvoering van de uitvinding, wordt gebruik gemaakt van superieure warmte- (en massa-) overdrachtseigenschappen voor de sterk exotherme synthesesreactie en hiermee kunnen paraffinische koolwaterstoffen met een betrekkelijk hoog moleculgewicht worden geproduceerd als een kobalt-katalysator wordt toegepast. Bij het suspensieproces wordt een syngas, dat een mengsel van waterstof en koolmonoxide omvat, als derde fase naar boven geborreld door een suspensie, welke een deeltjesvormige koolwaterstof-synthesekatalysator van het Fischer-Tropsch-type omvat, die is gedispergeerd en gesuspendeerd in een suspenseervloeistof die koolwaterstofproducten van de synthesesreactie omvat, welke vloeibaar zijn onder de reactie-omstandigheden. De molverhouding van waterstof tot koolmonoxide kan ruwweg variëren van ongeveer 0,5 tot 4, maar ligt meer gebruikelijk in het traject van ongeveer 0,7 tot 2,75 en bij voorkeur van ongeveer 0,7 tot ongeveer 2,5. Een Fischer-Tropsch-proces dat bijzondere voorkeur heeft wordt vermeld in de Europese octrooiaanvraag 0609079, die eveneens in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd.

Geschikte Fischer-Tropsch-katalysatoren omvatten een of meer katalytische metalen uit Groep VIII, zoals Fe, Ni, Co, Ru en Re, waarbij kobalt de voorkeur heeft. Daarnaast kan een geschikte katalysator een promoter bevatten. Aldus omvat een Fischer-Tropsch-katalysator die de voorkeur heeft effectieve hoeveelheden kobalt en een of meer van de metalen Re, Ru, Pt, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg en La op een geschikt anorganisch dragermateriaal, bij voorkeur een dragermateriaal dat een of meer vuurvaste metaaloxiden omvat. In het algemeen ligt de hoeveelheid kobalt die aanwezig is in de katalysator tussen ongeveer 1 en ongeveer 50 gewichtsprocent van de totale katalysatorsamenstelling. De katalysatoren kunnen tevens basische oxide-promoters, zoals ThO_2 , La_2O_3 , MgO en TiO_2 , promoters zoals ZrO_2 , edelmetalen (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir), muntmetalen (Cu, Ag, Au) en andere overgangsmetalen, zoals Fe, Mn, Ni en Re, bevatten. Geschikte dragermaterialen omvatten aluminiumoxide, siliciumdioxide, magnesiumoxide en titaanoxide of mengsels daarvan. Dragere die de voorkeur hebben voor kobalt bevattende katalysatoren omvatten titaanoxide. Bruikbare katalysatoren en de bereiding daarvan zijn bekend en worden geïllustreerd in het Amerikaanse octrooschrift 4568663, dat bedoelt is als illustratief maar niet beperkend voor de keuze van de katalysator.

De via Fischer-Tropsch verkregen producten die worden gebruikt voor het bereiden van basisoliën worden gewoonlijk door middel van hydrobehandelen of hydroisomerisatie uit de was-achtige fracties van de Fischer-Tropsch-synchrude bereid. Andere werkwijzen die toegepast kunnen worden bij het bereiden van de basisoliën omvatten

5 oligomerisatie, oplosmiddel-ontwassen, atmosferische en vacuümdestillatie, hydrokraken, hydrofinishen en andere vormen van hydroverwerking.

Hydroisomerisatie en oplosmiddel-ontwassen

10 Hydroisomerisatie, of voor het doeleinde van deze beschrijving gewoon "isomerisatie", is bedoeld voor het verbeteren van de koude vloeieigenschappen van het via Fischer-Tropsch verkregen product door de selectieve additie van vertakking in de moleculaire structuur. Isomerisatie bereikt in het ideale geval hoge omzettingsniveaus van de Fischer-Tropsch-was tot niet-was-achtige isoparaffinen terwijl tegelijkertijd de

15 omzetting door kraken wordt verminderd. Omdat de was-omzetting volledig, of ten minste zeer hoog, kan zijn hoeft deze werkwijze gewoonlijk niet te worden gecombineerd met extra ontwasprocessen voor het produceren van een smeeroliebasisgrondstof met een aanvaardbaar vloeipunt. Bij isomerisatie-operaties die geschikt zijn voor toepassing met de onderhavige uitvinding wordt gewoonlijk een katalysator gebruikt die

20 een zure component omvat en die eventueel een actieve metaalcomponent met hydrogeneringsactiviteit kan omvatten. De zure component van de katalysatoren omvat bij voorkeur een SAPO met gemiddelde poriegrootte, zoals SAPO-11, SAPO-31 en SAPO-41, waarbij SAPO-11 bijzondere voorkeur heeft. Zeolieten met een gemiddelde poriegrootte, zoals ZSM-22, ZSM-23, SSZ-32, ZSM-35 en ZSM-48, kunnen eveneens

25 worden toegepast bij het uitvoeren van de isomerisatie. Gebruikelijke actieve metalen omvatten molybdeen, nikkel, vanadium, kobalt, wolfraam, zink, platina en palladium. De metalen platina en palladium hebben bijzondere voorkeur als de actieve metalen, waarbij platina het meest algemeen wordt toegepast.

De zinsnede "gemiddelde poriegrootte", indien hierin gebruikt, heeft betrekking

30 op een effectieve porie-opening in het traject van ongeveer 5,3 tot ongeveer 6,5 Angstrom als het poreuze anorganische oxide een gecalcineerde vorm heeft. Moleculaire zeven met porie-openingen in dit traject hebben unieke moleculaire zeef-eigenschappen. In tegenstelling tot zeolieten met een kleine poriegrootte, zoals erioniet en

chabaziet, maken deze het mogelijk dat koolwaterstoffen enige mate van vertakking hebben in de holtes van de moleculaire zeef. In tegenstelling tot zeolieten met een grotere poriegrootte, zoals faujasieten en mordenieten, kunnen deze onderscheid maken tussen n-alkanen en een weinig vertakte alkenen, en grotere alkanen met bijvoorbeeld
 5 quaternaire koolstofatomen. Zie het Amerikaanse octrooischrift 5413695. De uitdrukking "SAPO" heeft betrekking op een silicoaluminofosfaat-moleculaire zeef, zoals wordt beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4440871 en 5208005.

Bij de bereiding van die katalysatoren die een niet-zeolitische moleculaire zeef bevatten en die een hydrogeneringscomponent hebben heeft het gewoonlijk de voor-
 10 keur dat het metaal met behulp van een niet-waterige werkwijze op de katalysator wordt afgezet. Niet-zeolitische moleculaire zeven omvatten tetraëdrisch gecoördineerde [AlO₂ en PO₂]-oxide-eenheden die eventueel siliciumdioxide omvatten. Zie het Amerikaanse octrooischrift 5514362. Katalysatoren die niet-zeolitische moleculaire zeven bevatten, in het bijzonder katalysatoren die SAPO's bevatten, waarop het metaal is af-
 15 gezet met behulp van een niet-waterige werkwijze, vertoonden een grotere selectiviteit en activiteit dan die katalysatoren waarbij een waterige werkwijze werd toegepast voor het afzetten van het actieve metaal. De niet-waterige afzetting van actieve metalen op niet-zeolitische moleculaire zeven wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 5939349. In het algemeen omvat de werkwijze het oplossen van een verbinding van het
 20 actieve metaal in een niet-waterig, niet-reactief oplosmiddel en het afzetten hiervan op de moleculaire zeef door ionenuitwisseling of impregneren.

Oplosmiddel-ontwassen poogt de was-achtige moleculen uit het product te verwijderen door deze op te lossen in een oplosmiddel, zoals methylethylketon, methyl-
 isobutylketon of toluen, en het precipiteren van de was-moleculen en vervolgens het
 25 verwijderen hiervan door filtratie, zoals wordt besproken in Chemical Technology of Petroleum, derde druk, William Gruse en Donald Stevens, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1960, bladzijden 566-570. Zie tevens de Amerikaanse octrooischriften 4477333; 3773650 en 3775288. In het algemeen heeft, bij de onderhavige uitvinding, isomerisatie gewoonlijk de voorkeur ten opzichte van oplosmiddel-ontwas-
 30 sen, daar dit resulteert in producten met een hogere viscositeitsindex met verbeterde eigenschappen bij lage temperatuur, en in hogere opbrengsten van de producten die koken in het traject van de eerste en tweede destillaatfracties. Oplosmiddel-ontwassen

kan echter met voordeel worden toegepast in combinatie met isomerisatie teneinde niet omgezette was na de isomerisatie terug te winnen.

Hydrobehandelen, hydrokraken en hydrofinishen

5

Hydrobehandelen heeft betrekking op een katalytisch proces, gewoonlijk uitgevoerd bij aanwezigheid van vrije waterstof, waarbij het primaire doel de verwijdering van verschillende metaalverontreinigingen zoals arseen; heteroatomen, zoals zwavel en stikstof; of aromaten uit de voeding is. In het algemeen wordt bij hydrobehandelings-
10 bewerkingen het kraken van de koolwaterstofmoleculen, d.w.z. afbreken van de grotere koolwaterstofmoleculen tot kleinere koolwaterstofmoleculen, geminimaliseerd en worden de onverzadigde koolwaterstoffen ofwel volledig ofwel gedeeltelijk gehydrogeneerd.

Hydrokraken heeft betrekking op een katalytisch proces, gewoonlijk uitgevoerd
15 bij aanwezigheid van vrije waterstof, waarbij het kraken van de grotere koolwaterstofmoleculen het primaire doel van de bewerking is. Gewoonlijk vindt ook ontzwaveling en/of denitrificatie van de voeding plaats. In de onderhavige uitvinding is het kraken van de koolwaterstofmoleculen gewoonlijk ongewenst, daar de uitvinding bedoeld is als een werkwijze voor het vergroten van de opbrengst van basissmeeroliën die de
20 zwaardere fracties van de via Fischer-Tropsch verkregen syncrude vertegenwoordigen. Dienovereenkomstig worden hydrokraakbewerkingen gewoonlijk beperkt tot het kraken van het zwaarste bodemmateriaal.

Katalysatoren die worden gebruikt bij het uitvoeren van hydrobehandelings- en hydrokraakbewerkingen zijn bekend uit de stand der techniek. Zie bijvoorbeeld de
25 Amerikaanse octrooischriften 4347121 en 4801357, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd, voor algemene beschrijvingen van hydrobehandelen en hydrokraken en voor gebruikelijke katalysatoren die worden toegepast bij elk van de werkwijzen. Geschikte katalysatoren omvatten edelmetalen uit groep VIIIA (volgens de regels uit 1975 van de International Union of Pure and Applied Chemistry), zoals platina of palladium op een aluminiumoxide- of siliciumhoudende ma-
30 trix, en groep VIII en groep VIB, zoals nikkel-molybdeen of nikkel-tin op een aluminiumoxide- of siliciumhoudende matrix. In het Amerikaanse octrooischrift 3852207 worden een geschikte edelmetalkatalysator en milde omstandigheden beschreven. An-

dere geschikte katalysatoren worden bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooischriften 4157294 en 3904513 beschreven. De niet-edelmetaal, zoals nikkel-molybdeen, hydrogeneringsmetalen zijn gewoonlijk als oxiden in de uiteindelijke katalysatorsamenstelling aanwezig, maar worden gewoonlijk toegepast in hun gereduceerde of gezwavelde vormen als dergelijke verbindingen eenvoudig worden gevormd uit het desbetreffende metaal. Niet-edelmetaal-katalysatorsamenstellingen die de voorkeur hebben bevatten meer dan ongeveer 5 gewichtsprocent, bij voorkeur ongeveer 5 tot ongeveer 40 gewichtsprocent molybdeen en/of wolfram, en ten minste ongeveer 0,5, en in het algemeen ongeveer 1 tot ongeveer 15 gewichtsprocent nikkel en/of kobalt, bepaald als de overeenkomende oxiden. Katalysatoren die edelmetalen, zoals platina, bevatten, bevatten meer dan 0,01 procent metaal, bij voorkeur tussen 0,1 en 1,0 procent metaal. Er kunnen ook combinaties van edelmetalen, zoals mengsels van platina en palladium, worden toegepast.

De hydrogeneringscomponenten kunnen volgens een van talrijke werkwijzen in de totale katalysatorsamenstelling worden opgenomen. De hydrogeneringscomponenten kunnen worden toegevoegd aan de matrixcomponent door co-malen, impregneren of ionenuitwisseling en de componenten uit groep VI, d.w.z. molybdeen en wolfram, kunnen met het vuurvaste oxide worden gecombineerd door impregneren, co-malen of co-precipitatie.

De matrixcomponent kan een van vele typen zijn, waaronder enkele die zure katalytische activiteit bezitten. Degenen die activiteit bezitten omvatten amorf siliciumdioxide-aluminiumoxide of kunnen een zeolitische of niet-zeolitische kristallijne moleculaire zeef zijn. Voorbeelden van geschikte matrix-moleculaire zeven omvatten zeoliet Y, zeoliet X en de zogenaamde ultrastabiele zeoliet Y en zeoliet Y met een hoge structuurverhouding van siliciumdioxide:aluminiumoxide, zoals die welke worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4401556; 4820402 en 5059567. Zeoliet Y met een kleine kristalgrootte, zoals die welke wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 5073530, kan eveneens worden toegepast. Niet-zeolitische moleculaire zeven die toegepast kunnen worden omvatten bijvoorbeeld silicoaluminofosfaten (SAPO), ferroaluminofosfaat, titaniumaluminofosfaat en de verschillende ELAPO-moleculaire zeven die worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4913799 en de daarin geciteerde referenties. Details met betrekking tot de bereiding van de verschillende niet-zeolitische moleculaire zeven kunnen worden gevonden in de Ameri-

kaanse octrooischriften 5114563 (SAPO) en 4913799 en de verschillende referenties die worden geciteerd in het Amerikaanse octrooischrift 4913799. Er kunnen ook mesoporeuze moleculaire zeven worden toegepast, zoals bijvoorbeeld de M41S-familie van materialen, zoals zijn beschreven in J. Am. Chem. Soc., 114: 10834-10843 (1992),
 5 MCM-41; de Amerikaanse octrooischriften 5246689; 5198203 en 5334368; en MCM-48 (Kresge et al., Nature 359: 710 (1992)). Geschikte matrixmaterialen kunnen tevens synthetische of natuurlijke stoffen omvatten, alsook anorganische materialen zoals klei, siliciumdioxide en/of metaaloxiden zoals siliciumdioxide-aluminiumoxide, siliciumdioxide-magnesiumoxide, siliciumdioxide-zirkoonoxide, siliciumdioxide-thoriumoxide,
 10 siliciumdioxide-berylliumoxide, siliciumdioxide-titaanoxide alsook ternaire samenstellingen, zoals siliciumdioxide-aluminiumoxide-thoriumoxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide-zirkoonoxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide-magnesiumoxide en siliciumdioxide-magnesiumoxide-zirkoonoxide. De laatsten kunnen ofwel van nature voorkomen ofwel de vorm hebben van gelatine-achtige precipitaten of gels die mengsels van siliciumdioxide en metaaloxiden omvatten. Van nature voorkomende klei-
 15 soorten die samengesteld kunnen worden met de katalysator omvatten die van de montmorilloniet- en kaolien-families. Deze kleisoorten kunnen in de ruwe toestand zoals ze oorspronkelijk zijn gedolven worden toegepast of ze kunnen aanvankelijk worden onderworpen aan dealuminatie, behandeling met zuur of chemische modificatie.
 20 tie.

Bij het uitvoeren van de hydrokraak- en/of hydrobehandelingsbewerking kan meer dan een soort katalysator in de reactor worden toegepast. De verschillende katalysatortypen kunnen in lagen worden gescheiden of kunnen worden gemengd.

Hydrokraakomstandigheden zijn goed gedocumenteerd in de literatuur. In het
 25 algemeen bedraagt de totale LHSV ongeveer 0,1 uur⁻¹ tot ongeveer 15,0 uur⁻¹ (v/v), bij voorkeur ongeveer 0,25 uur⁻¹ tot ongeveer 2,5 uur⁻¹. De reactiedruk varieert in het algemeen van ongeveer 500 psia tot ongeveer 3500 psig (ongeveer 10,4 MPa tot ongeveer 24,2 MPa), bij voorkeur ongeveer 1500 psia tot ongeveer 5000 psig (ongeveer 3,5 MPa tot ongeveer 34,5 MPa). Het waterstofverbruik bedraagt gewoonlijk ongeveer 500
 30 tot ongeveer 2500 SCF per vat voeding (89,1 tot 445 m³ H₂/m³ voeding). Temperaturen in de reactor variëren van ongeveer 204°C tot ongeveer 510°C (ongeveer 400°F tot ongeveer 950°F), bij voorkeur ongeveer 343°C tot ongeveer 454°C (ongeveer 650°F tot ongeveer 850°F).

Gebruikelijke hydrobehandelingsomstandigheden variëren over een breed traject. In het algemeen bedraagt de totale LHSV ongeveer 0,25 tot 2,0, bij voorkeur ongeveer 0,5 tot 1,0. De partiële waterstofdruk is hoger dan 200 psia en varieert bij voorkeur van ongeveer 500 psia tot ongeveer 2000 psia. Waterstof-recirculatiesnelheden zijn ge-
 5 woonlijk hoger dan 50 SCF/Bbl en liggen bij voorkeur tussen 1000 en 5000 SCF/Bbl. Temperaturen in de reactor variëren van ongeveer 150°C tot ongeveer 400°C (ongeveer 300°F tot ongeveer 750°F), bij voorkeur 230°C tot ongeveer 315°C (450°F tot 600°F).

Hydrobehandeling kan ook worden toegepast als de laatset stap in het productie-
 proces van de basissmeerolie. Deze laatste stap, gewoonlijk hydrofinishen genoemd, is
 10 bedoeld voor het verbeteren van de UV-stabiliteit en het uiterlijk van het product door het verwijderen van sporenhoeveelheden aromaten, alkenen, kleurlichamen en oplos-
 middelen. Zoals gebruikt in deze beschrijving heeft de uitdrukking UV-stabiliteit be-
 trekking op de stabiliteit van de basissmeerolie of het gereede smeermiddel bij bloot-
 stelling aan UV-licht en zuurstof. Instabiliteit wordt aangegeven als een zichtbaar pre-
 15 cipitaat wordt gevormd, gewoonlijk gezien als vlokken of troebeling, of zich een don-
 kerder kleur ontwikkelt bij blootstelling aan ultraviolet licht en lucht. Een algemene
 beschrijving van hydrofinishen kan worden gevonden in de Amerikaanse octrooi-
 schriften 3852207 en 4673487. Een behandeling met klei voor het verwijderen van
 deze verontreinigingen is een alternatieve laatste processtap.

20

Oligomerisatie

Afhankelijk van hoe de Fischer-Tropsch-synthese wordt uitgevoerd bevatten de
 via Fischer-Tropsch verkregen producten verschillende hoeveelheden alkenen. Daar-
 25 naast bevat het meeste Fischer-Tropsch-condensaat enige alcoholen die eenvoudig door
 dehydratatie in alkenen omgezet kunnen worden. Deze alkenen kunnen tijdens de reeds
 besproken hydrobehandelings- of hydrofinishprocessen worden gehydrogeneerd, waar-
 bij alkanen worden gevormd. In sommige gevallen, zoals wanneer alkenen met een
 laag molecuulgewicht een significant gehalte van de voeding vormen, kan het echter
 30 voordelig zijn om de alkenen te oligomeriseren voor het produceren van koolwaterstof-
 fen met een hoger gemiddeld molecuulgewicht. Tijdens de oligomerisatie worden de
 lichtere alkenen niet alleen omgezet in zwaardere producten, maar vertoont het kool-
 stofskelet van de oligomeren ook vertakking op de punten van de moleculaire additie.

Als gevolg van de introductie van vertakking in de molecule wordt het vloeipunt van de producten verlaagd.

De oligomerisatie van alkenen is uitgebreid vermeld in de literatuur en er is een aantal commerciële processen beschikbaar. Zie bijvoorbeeld de Amerikaanse octrooi-
5 schriften 4417088; 4434308; 4827064; 4827073 en 4990709. Er kunnen verschillende soorten reactorconfiguraties worden toegepast, waarbij de reactor met een vast katalysatorbed commercieel wordt toegepast. Onlangs is het uitvoeren van de oligomerisatie in een ionisch vloeibaar medium voorgesteld, daar deze katalysatoren zeer actief zijn, en het contact tussen de katalysator en de reagentia efficiënt is en de afscheiding van de
10 katalysator van de oligomerisatieproducten wordt vereenvoudigd. Bij voorkeur heeft het geoligomeriseerde product een gemiddeld molecuulgewicht dat ten minste 10 procent hoger is, met meer voorkeur ten minste 20 procent hoger is, dan de aanvankelijke voeding. De oligomerisatiereactie verloopt over een groot traject van omstandigheden. Gebruikelijke temperaturen voor het uitvoeren van de reactie liggen tussen ongeveer
15 0°C (32°F) en ongeveer 425°C (800°F). Andere omstandigheden omvatten een ruimtesnelheid van 0,1 tot 3 LHSV en een druk van 0 tot 2000 psig. Katalysatoren voor de oligomerisatiereactie kunnen vrijwel ieder zuur materiaal zijn, zoals bijvoorbeeld zeolieten, kleisoorten, harsen, BF₃-complexen, HF, H₂SO₄, AlCl₃, ionische vloeistoffen (bij voorkeur ionische vloeistoffen die een Bronsted- of Lewiszure component of een
20 combinatie van Bronsted- en Lewiszure componenten bevatten), op overgangsmetaal gebaseerde katalysatoren (zoals Cr/SiO₂), superzuren en dergelijke. Daarnaast kunnen niet-zure oligomerisatiekatalysatoren, waaronder bepaalde organometallieke of overgangsmetaal-oligomerisatiekatalysatoren, worden toegepast, zoals bijvoorbeeld zirkonocenen.

25

Destillatie

De scheiding van de via Fischer-Tropsch verkregen producten in de verschillende fracties die worden toegepast bij de werkwijze volgens de uitvinding 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
30 middeldestillaten, van een bodemfractie met een aanvankelijk kookpunt hoger dan on-

geveer 370°C tot ongeveer 400°C (ongeveer 700°F tot ongeveer 750°F). Bij hogere 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 basissmeeroliefracties.

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

Eerste en tweede destillaatfracties

Zowel de eerste destillaatfractie als de tweede destillaatfractie die worden gebruikt voor het bereiden van het basissmeerolieproduct volgens de uitvinding vertegenwoordigen destillaatfracties van het via Fischer-Tropsch verkregen product zoals hiervoor is gedefinieerd. Voor de deskundige zal het duidelijk zijn dat naast de eerste en tweede destillaatfracties ook extra destillaatfracties kunnen worden toegevoegd aan het uiteindelijke mengsel, vooropgesteld dat de beoogde eigenschappen, in hoofdzaak viscositeit en vluchtigheid, worden bereikt. Destillaatfracties die worden toegepast bij het uitvoeren van de uitvinding kunnen worden gekarakteriseerd door het werkelijke kookpunt (TBP) daarvan en de kooktrajectverdeling daarvan. Voor de doeleinden van deze beschrijving worden, tenzij anders vermeld, TBP en kooktrajectverdelingen voor een destillaatfractie gemeten door middel van gaschromatografie volgens ASTM D-6352 of het equivalent daarvan.

Een kritieke eigenschap van de destillaatfracties volgens de uitvinding is de viscositeit. De eerste destillaatfractie moet een viscositeit van ongeveer 2 of hoger maar lager dan 3 cSt bij 100°C, met meer voorkeur tussen ongeveer 2,1 en 2,8 cSt bij 100°C en met de meeste voorkeur tussen ongeveer 2,2 en 2,7 cSt bij 100°C hebben. De tweede destillaatfractie volgens de uitvinding wordt gekarakteriseerd door een viscositeit van ongeveer 3,8 cSt of hoger bij 100°C, bij voorkeur tussen ongeveer 3,8 cSt en ongeveer 12 cSt bij 100°C. De tweede destillaatfractie valt in feite in een van verscheidene verschillende categorieën die worden gedefinieerd door verschillende viscositeitstrajecten.

De eerste categorie heeft een viscositeitstraject tussen ongeveer 3,8 cSt en ongeveer 8 cSt bij 100°C, met meer voorkeur tussen ofwel ongeveer 3,8 cSt en ongeveer 5 cSt of anders tussen ongeveer 5,8 cSt en 6,6 cSt bij 100°C. Een tweede categorie heeft een viscositeit die in het traject valt van hoger dan ongeveer 8 cSt tot ongeveer 10 cSt bij 100°C. Een derde categorie heeft een viscositeit die in het traject valt van hoger dan ongeveer 10 cSt tot ongeveer 12 cSt bij 100°C. Het innemen van een destillaatfractie met een viscositeit hoger dan 3 cSt maar lager dan 3,8 cSt bij 100°C is ongewenst omdat de viscositeit van het eindproduct lager is dan de beoogde viscositeit, d.w.z. een viscositeit van het mengsel van ten minste 3 cSt bij 100°C. Dientengevolge vallen dergelijke mengsels buiten de omvang van de onderhavige uitvinding.

Voor de deskundige zal het duidelijk zijn dat meer dan een enkele destillaatfractie, die wordt gekarakteriseerd door een viscositeit hoger dan 3,8 cSt bij 100°C, aangeduid als tweede destillaatfracties, in de basissmeerolie gemengd kan worden, waarbij men binnen het beoogde viscositeitstraject van het mengsel blijft. Een aanvaardbare, via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie kan bijvoorbeeld worden bereid door het mengen van de lichte eerste destillaatfractie met twee verschillende destillaatfracties, ieder met een verschillende viscositeit tussen ongeveer 3,8 en ongeveer 12 cSt bij 100°C. In dit geval kan de lichtere van de twee fracties, voor het gemak aangeduid als de tweede destillaatfractie, een viscositeit hebben tussen ongeveer 3,8 en ongeveer 5 cSt bij 100°C. De andere destillaatfractie, aangeduid als een via Fischer-Tropsch verkregen derde destillaatfractie, heeft een hogere viscositeit, in het algemeen tussen ongeveer 6 cSt en ongeveer 12 cSt bij 100°C. Klaarblijkelijk dienen de verhoudingen van de verschillende fracties in het mengsel te worden aangepast teneinde te voldoen aan de gewenste beoogde viscositeit van de basissmeerolie. De exacte verhouding van elk van de fracties in het uiteindelijke mengsel hangt af van de exacte viscositeit van elke fractie en de beoogde viscositeit die wordt gewenst voor de basissmeerolie. Het is ook mogelijk om drie of zelfs meer fracties van 3,8 cSt plus met de eerste destillaatfractie te mengen teneinde de basissmeerolie te bereiden. Het is de bedoeling dat dergelijke mengsels worden omvat door de omvang van de onderhavige uitvinding.

Een andere kritieke eigenschap van de destillaatfracties en de basissmeerolieproducten volgens de uitvinding is de vluchtigheid, die wordt uitgedrukt als Noack-vluchtigheid, waarbij Noack-vluchtigheid wordt gedefinieerd als de hoeveelheid olie, uitgedrukt in gewichtsprocent, die verloren gaat als de olie in een testkroes waardoor gedu-

rende 60 minuten een constante stroom lucht wordt gevoerd onder een druk 20 mmHg (2,67 kPa; 26,7 mbar) lager dan atmosferische druk op 250°C wordt verhit (ASTM D-5800). Een eenvoudiger werkwijze voor het berekenen van de Noack-vluchtigheid, die goed overeenkomt met ASTM D-5800, is met behulp van een thermogravimetrische analyse-test (TGA) volgens ASTM D-6375. In deze beschrijving wordt, tenzij anders vermeld, de TGA-Noack-vluchtigheid gebruikt. Zoals hiervoor reeds is vermeld ver-
 5 toont de eerste destillaatfractie volgens de uitvinding, die een viscositeit lager dan 3 cSt bij 100°C heeft, een significant lagere TGA-Noack-vluchtigheid dan zou worden ver-
 wacht in vergelijking met gebruikelijke, uit aardolie verkregen destillaten met een ver-
 10 gelijkbare viscositeit. Dit maakt het mogelijk om de eerste destillaatfractie met een lage viscositeit te mengen met de tweede destillaatfractie met een hogere viscositeit en nog steeds te voldoen aan de vluchtigheidsspecificaties voor de basissmeerolie en het ge-
 rede smeermiddel.

15 Basissmeerolie

Basissmeeroliën zijn in het algemeen materialen met een viscositeit hoger dan 3 cSt bij 100°C; een vloeipunt lager dan 20°C, bij voorkeur lager dan 0°C; en een VI ho-
 ger dan 70, bij voorkeur hoger dan 90. Zoals hierna wordt toegelicht en wordt geïllu-
 20 streerd in de voorbeelden voldoen de basissmeeroliën die zijn bereid volgens de werk-
 wijze van de onderhavige uitvinding aan deze criteria. Daarnaast vertonen de basis-
 smeeroliën volgens de uitvinding een unieke combinatie van eigenschappen die niet
 kon worden voorspeld uit een overzicht van de stand der techniek met betrekking tot
 zowel gebruikelijke als Fischer-Tropsch-materialen. De uitvinding maakt gebruik van
 25 de hoge VI van de lichte destillaatfractie, die bij mengen met de zwaardere fracties re-
 sulteert in een uiteindelijk mengsel met een viscositeit die binnen aanvaardbare grenzen
 ligt voor toepassing als een basissmeerolie.

De basissmeerolie die wordt gevormd door het mengen van de eerste en tweede
 destillaatfracties wordt gekarakteriseerd doordat deze een viscositeit tussen ongeveer 3
 30 en ongeveer 10 cSt bij 100°C en een TGA-Noack-vluchtigheid van minder dan onge-
 veer 35 gewichtsprocent heeft. In het algemeen heeft de basissmeerolie een viscositeit
 tussen ongeveer 4 cSt en 5 cSt bij 100°C en een Noack-vluchtigheid hoger dan onge-
 veer 12 gewichtsprocent. Gewoonlijk is de Noack-vluchtigheid hoger dan ongeveer 20

gewichtsprocent. De vluchtigheid van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën volgens de uitvinding is aanvaardbaar en is vergelijkbaar met gebruikelijke, uit aardolie verkregen basissmeeroliën, hetgeen verrassend is gezien de lage viscositeit van de eerste destillaatfractie. De toepassing van een vergelijkbare, uit aardolie verkregen basisolie in een basissmeeroliemengsel zou resulteren in een onaanvaardbaar hoge Noack-vluchtigheid. In het algemeen ligt de viscositeitsindex (VI) van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie tussen ongeveer 130 en ongeveer 175. De VI is een uitdrukking van het effect van de temperatuur op de viscositeit en het is verrassend dat een basissmeerolie die is bereid met behulp van een basisolie met een viscositeit lager dan 3 cSt bij 100°C wordt gekarakteriseerd door een dergelijke gunstige VI. Daar via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstoffen gewoonlijk een zeer laag totaal zwavelgehalte hebben is het totale zwavelgehalte van de basissmeerolie gewoonlijk lager dan ongeveer 5 ppm. Op gebruikelijke wijze verkregen, met een oplosmiddel verwerkte basissmeeroliën vertonen in het algemeen veel hogere zwavelgehalten, gewoonlijk hoger dan 2000 ppm.

Basissmeeroliën die zijn bereid door het mengen van een tweede destillaatfractie met een viscositeit die in het traject valt van ongeveer 3,8 cSt tot ongeveer 8,5 cSt bij 100°C hebben in het algemeen een kooktrajectverdeling van ten minste 167°C (300°F) tussen de 5 procent en 95 procent punten (volgens ASTM D-6352 of het equivalent daarvan). In tegenstelling daarmee hebben basissmeeroliën die zijn bereid uit een tweede destillaatfractie met een viscositeit die in het viscositeitstraject van ongeveer 7 tot ongeveer 12 cSt bij 100°C valt een kooktrajectverdeling van ten minste 167°C (350°F) tussen de 5 procent- en 95 procentpunten (volgens ASTM D-6352 of het equivalent daarvan). Gewoonlijk bedraagt de kooktrajectverdeling van dit mengsel tussen de 5 procent- en de 95 procentpunten ten minste 222°C (ongeveer 400°F). Als de tweede destillaatfractie die wordt gebruikt voor het bereiden van het mengsel een viscositeit in het traject van ongeveer 7 tot ongeveer 12 cSt bij 100°C heeft, heeft de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie verder een aanvankelijk kookpunt in het traject tussen ongeveer 288°C (550°F) en ongeveer 329°C (625°F), een uiteindelijk kookpunt tussen ongeveer 538°C (1000°F) en ongeveer 760°C (1400°F), en waarbij minder dan 20 gewichtsprocent van het mengsel kookt in het gebied dat wordt gedefinieerd door het 50 procent-kookpunt, plus of min 25°F. De kooktrajectverdeling van de basissmeeroliën volgens de uitvinding is significant breder dan die welke wordt waar-

genomen voor gebruikelijke basissmeeroliën. Het kooktraject voor op gebruikelijke wijze verkregen basissmeeroliën is gewoonlijk niet hoger dan ongeveer 139°C (ongeveer 250°F). Als in deze beschrijving wordt verwezen naar de kooktrajectverdeling, wordt verwezen naar het kooktraject tussen de 5 procent- en 95 procent-kookpunten.

5 Het vloeipunt is de temperatuur waarbij een monster van de basissmeerolie begint te vloeien onder zorgvuldig gecontroleerde omstandigheden. Waar in deze beschrijving een vloeipunt wordt gegeven is deze, tenzij anders vermeld, bepaald volgens de standaard analytische werkwijze ASTM D-5950. Basissmeeroliën die zijn bereid volgens de onderhavige uitvinding hebben uitstekende vloeipunten, die vergelijkbaar zijn met
10 of zelfs lager zijn dan de vloeipunten die worden waargenomen voor op gebruikelijke wijze verkregen basissmeeroliën. Als gevolg van de uitermate lage aroma- en multi-ring naftengehalten van mengsels van via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën is tenslotte de oxidatie-stabiliteit daarvan veel beter dan die van gebruikelijke basissmeeroliemengsels.

15 Naast het mengen van de eerste en tweede destillaatfracties (en eventueel inclusief een derde destillaatfractie) voor het bereiden van de basissmeerolie kan een Fischer-Tropsch-bodemfractie met een viscositeit tussen ongeveer 9 cSt en ongeveer 20 cSt, met meer voorkeur tussen ongeveer 10 cSt en ongeveer 16 cSt, bij 100°C in de basissmeeroliesamenstelling worden gemengd. Er wordt niet verwacht dat deze zware
20 bodemfractie de viscositeit verlaagt of de Noack-vluchtigheid verhoogt tot buiten de minimale specificaties voor deze metingen. Het is desgewenst ook mogelijk om gebruikelijke, uit aardolie verkregen basisoliën, zoals gebruikelijke neutrale basisoliën uit groep I en groep II, in de basissmeermiddelolie te mengen. Als gevolg van de uitstekende koude vloeieigenschappen, het lage zwavelgehalte en de hoge oxidatie-stabiliteit van de via Fischer-Tropsch verkregen materialen vormen deze een ideale meng-
25 grondstof voor het opwerken van gebruikelijke basisoliën.

Gerede smeermiddelen

30 Gerede smeermiddelen omvatten in het algemeen een basissmeerolie en ten minste een additief. Gerede smeermiddelen worden toegepast in auto's, dieselmotoren, assen, transmissies en industriële toepassingen. Zoals hiervoor is vermeld moeten gerede smeermiddelen voldoen aan de specificaties voor de beoogde toepassing daarvan,

zoals gedefinieerd door de desbetreffende regelgevende organisatie. Basissmeeroliën volgens de onderhavige uitvinding bleken geschikt te zijn voor het formuleren van gereede smeermiddelen die bedoeld zijn voor veel van deze toepassingen. Basissmeeroliën volgens de onderhavige uitvinding kunnen bijvoorbeeld zodanig worden geformuleerd, dat ze voldoen aan de SAE J300-specificaties van juni 2001 voor 5W-XX, 10W-XX en 15W-XX multigrade krukas-smeeroliën. Multigrade krukasoliën die voldoen aan 5W-XX en 10W-XX kunnen worden geformuleerd met behulp van alleen Fischer-Tropsch-basissmeeroliën die zijn bereid volgens de onderhavige uitvinding. Teneinde echter te voldoen aan de specificaties voor enkele 10W-XX en de meeste 15W-XX is het waarschijnlijk dat de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie moet worden gemengd met een gebruikelijke, uit aardolie verkregen basissmeerolie, zoals een gebruikelijke neutrale basisolie uit groep I of groep II teneinde te voldoen aan de specificaties. Indien aanwezig vormt de gebruikelijke neutrale basisolie uit groep I of groep II gewoonlijk ongeveer 40 tot ongeveer 90 gewichtsprocent van het basissmeeroliemengsel, met meer voorkeur ongeveer 40 tot ongeveer 70 gewichtsprocent. Daarnaast kunnen via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën volgens de uitvinding worden gebruikt voor het formuleren van gereede smeermiddelen die voldoen aan de specificaties voor automatische transmissievloeistoffen en industriële oliën van ISO Viscosity Grade 22, 32 en 46.

De basissmeeroliesamenstellingen volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt als een mengcomponent met andere oliën. De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën kunnen bijvoorbeeld worden gebruikt als een mengcomponent met synthetische basisoliën, waaronder polyalfa-alkenen, di-esters, polyolesters of fosfaat-esters, voor het verbeteren van de viscositeit en viscositeitsindex-eigenschappen van die oliën.

De via Fischer-Tropsch verkregen basisoliën kunnen worden gecombineerd met geïsomeriseerde petroleumwas. Ze kunnen ook worden toegepast als herstellvloeistoffen, pakkervloeistoffen, microsegreatievloeistoffen, voltooiingsvloeistoffen en bij andere olieveld- en putbehandelingstoepassingen. Ze kunnen bijvoorbeeld worden toegepast als spettervloeistoffen voor het losmaken van een boorpijp die vast is komen te zitten, of ze kunnen worden gebruikt voor het vervangen van een gedeelte van of alle dure polyalfa-alkenen-smeeradditieven bij toepassingen in een boorput. Bovendien kunnen via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën worden toegepast in boorvloeistof-

formuleringen waarbij het remmen van de opzwellings van leisteem belangrijk is, zoals wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4941981.

Additieven die gemengd kunnen worden met de basissmeerolie voor het vormen van de gereede smeermiddelsamenstelling omvatten die, die bedoeld zijn voor het verbeteren van bepaalde eigenschappen van het gereede smeermiddel. Gebruikelijke additieven omvatten bijvoorbeeld additieven die de slijtage tegengaan, detergentia, dispergeermiddelen, antioxidantia, middelen die het vloeipunt verlagen, middelen die de VI verbeteren, middelen voor het modificeren van de wrijving, demulgatoren, middelen die de schuimvorming tegengaan, corrosie-inhibitoren, afdicht-opzwelmiddelen en dergelijke. Andere koolwaterstoffen, zoals die welke worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 5096883 en 5189012, kunnen worden gemengd met de basissmeerolie, vooropgesteld dat het gereede smeermiddel de noodzakelijke vloeipunts-, kinematische viscositeits-, vlampunt- en toxiciteitseigenschappen heeft. Gewoonlijk valt de totale hoeveelheid aan additieven in het gereede smeermiddel in het traject van ongeveer 1 tot ongeveer 30 gewichtsprocent. Vanwege de uitstekende eigenschappen van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën zijn echter minder additieven nodig dan wordt vereist met gebruikelijke, uit aardolie verkregen basisoliën teneinde te voldoen aan de specificaties voor het gereede smeermiddel. De toepassing van additieven bij het formuleren van gereede smeermiddelen is goed gedocumenteerd in de literatuur en valt binnen de kennis van de deskundige. Derhalve moet in deze beschrijving geen extra toelichting nodig zijn.

Voorbeelden

De volgende voorbeelden zijn opgenomen voor het verder toelichten van de uitvinding, maar dienen niet te worden opgevat als een beperking voor de omvang van de uitvinding.

Voorbeeld I

30

Een Fischer-Tropsch-destillaatfractie (aangeduid als FTBO-2.5) met een viscositeit tussen 2 en 3 cSt bij 100°C werd geanalyseerd en de eigenschappen daarvan werden vergeleken met twee in de handel verkrijgbare, gebruikelijke, uit aardolie verkregen

oliën (Nexbase 3020 en Pennzoil 75HC) met viscositeiten in hetzelfde algemene traject. Een vergelijking van de eigenschappen van de drie monsters wordt hieronder getoond:

	FTBO-2,5	Nexbase 3020	Pennzoil 75HC
Viscositeit bij 100°C (cSt)	2,583	2,055	2,885
Viscositeitsindex (VI)	133	96	80
Vloeipunt, °C	-30	-51	-38
TGA-Noack-vluchtigheid (gew.%)	48,94	70	59,1

5

Er dient te worden opgemerkt dat hoewel de viscositeit bij 100°C van het via Fischer-Tropsch verkregen materiaal vergelijkbaar was met die van de gebruikelijke oliën, de VI verrassend hoog is, hetgeen resulteert in een veel lagere vluchtigheid voor een gegeven viscositeit.

10

Voorbeeld II

Er werden drie verschillende, via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroïën bereid door het mengen van verschillende gehalten van de FTBO-2.5 uit voorbeeld I met een Fischer-Tropsch-basisolie met een viscositeit van 4,455 bij 100°C (aangeduid als FTBO-4.5). De eigenschappen van FTBO-4.5 waren als volgt:

Viscositeit bij 100°C (cSt)	4,455
Viscositeitsindex (VI)	147
Vloeipunt, °C	-20

20

De gehalten van FTBO-2.5 en FTBO-4.5 in elk mengsel waren zoals wordt getoond in de onderstaande tabel A:

Tabel A

	Gew.% FTBO-2.5	Gew.% FTBO-4.5
Basissmeerolie A	50	50
Basissmeerolie B	52,2	47,8
Basissmeerolie C	55,9	44,1

De eigenschappen van elk van de drie basissmeeroliemengsels worden samengevat in de onderstaande tabel B:

Tabel B

	Basissmeerolie A	Basissmeerolie B	Basissmeerolie C
D-6352 Gesimuleerde TBP (gew.%), °F			
TBP@0,5 (aanvankelijk kookpunt)	601	601	601
TBP@5	624	624	623
TBP@10	642	641	639
TBP@20	676	674	671
TBP@30	710	707	702
TBP@50	783	777	767
TBP@70	857	853	844
TBP@90	931	929	925
TBP@95	955	954	952
TBP@99,5	979	979	979
Kooktrajectverdeling (5-95)	331	330	329
Viscositeit bij 40°C	18,86	18,25	17,21
Viscositeit bij 100°C	4,52	4,401	4,222
Viscositeitsindex	162	160	158
Vloeipunt, °C		-18	-22
CCS bij -35°C, cP*		1715	1476
TGA-Noack	26,61	26,8	29,62

*Deze eigenschap vertegenwoordigt de schijnbare viscositeit van de koude-gasvermenging-simulator (CCS), hetgeen een maat is voor de koude-gasvermenging in automotoren bij lage temperatuur, bepaald volgens ASTM D-5293.

5

Er dient te worden opgemerkt dat alle drie de Fischer-Tropsch-mengsels een vluchtigheid hadden, zoals gemeten door TGA-Noack, die geschikt was voor het men-

gen van motoroliën. Er dient tevens te worden opgemerkt dat de VI van elk van de drie mengsels hoger was dan de VI van ofwel FTBO-2.5 ofwel FTBO-4.5.

Voorbeeld III

5

De eigenschappen van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën, zoals getoond in de voorgaande tabel B, kan worden vergeleken met de eigenschappen van in de handel verkrijgbare, uit aardolie verkregen gebruikelijke lichte neutrale basisoliën uit groep I en groep II, zoals samengevat in de onderstaande tabel C.

10

Tabel C

	ChevronTexaco 100R	Gulf Coast Solvent 100	Gulf Coast H.P. 100	Exxon Americas Core 100
API-basisolie-categorie (API 1509 E.1.3)	II	I	II	I
D-6352 gesimuleerde TBP (gew.%), °F				
TBP@5	659			647
TBP@10	677			672
TBP@20	703			703
TBP@30	723			725
TBP@50	756			761
TBP@70	786			796
TBP@90	825			839
TBP@95	842			858
TBP@99,5	878			907
Kooktrajectverdeling (5-95)	219			211
Viscositeit bij 40°C	20,0	20,4	20,7	20,2
Viscositeit bij 100°C	4,1	4,1	4,1	4,04
Viscositeitsindex	102	97	97	95
Vloeipunt, °C	-14	-18	-15	-19
CCS bij -25°C, cP	1450	1430	1550	1513
CCS bij -35°C, cP	>3000	>3000	>3000	>3000
Noack-vluchtigheid, gew.%	26	29	25,5	29,3

Een vergelijking van tabel B en C laat zien dat de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën een overeenkomstige Noack-vluchtigheid en kinematische viscositeit

bij 100°C hebben als de gebruikelijke lichte neutrale oliën uit groep 1 en groep II. De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën volgens de uitvinding vertonen tevens een significant betere VI, lagere vloeipunten en een lagere CCS-viscositeit, hetgeen gewenste eigenschappen zijn voor het mengen van motoroliën.

5

Voorbeeld IV

Er werden vier verschillende via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën volgens de uitvinding bereid door het mengen van verschillende gehalten van de FTBO-2.5 uit voorbeeld I met een Fischer-Tropsch-basisolie met een viscositeit van 7,953 bij 100°C (aangeduid als FTBO-8). De eigenschappen van FTBO-8 waren als volgt:

Viscositeit bij 100°C (cSt) 7,953
 Viscositeitsindex (VI) 165
 15 Vloeipunt, °C -12

De gehalten van FTBO-2.5 en FTBO-8 in elk mengsel waren zoals wordt getoond in de onderstaande tabel D:

Tabel D

	Gew.% FTBO-2.5	Gew.% FTBO-8
Basissmeerolie D	10	90
Basissmeerolie E	25	75
Basissmeerolie F	50	50
Basissmeerolie G	75	25

20

De eigenschappen van elk van de vier basissmeeroliemengsels worden samengevat in de onderstaande tabel E:

Tabel E

	Basissmeer- olie D	Basissmeer- olie E	Basissmeer- olie F	Basissmeer- olie G
D-6352 gesimuleerde TBP (gew.%), °F				
TBP@0,5 (aanvankelijk kookpunt)	616	600	595	594
TBP@5	711	650	630	621
TBP@10	810	691	652	636
TBP@20	847	775	693	664
TBP@30	869	838	734	691
TBP@50	916	892	826	745
TBP@70	980	960	906	807
TBP@90	1094	1080	1041	956
TBP@95	1156	1145	1110	1038
TBP@99,5	1333	1334	1314	1243
Kooktrajectverdeling (5-95)	445	495	480	417
Gew.% binnen 50% TBP +/- 25°F	19	17	12	18
Viscositeit bij 100°C, cSt	7,4	5,9	4,4	3,6
VI	166	168	160	148

Het zal duidelijk zijn dat alle vier de mengsels een kooktrajectverdeling tussen de 5 procent- en 95 procent-kookpunten hoger dan 400°F hebben en dat minder dan 20 gewichtsprocent van het mengsel kookt in het gebied dat wordt gedefinieerd door het 5 50 procent-kookpunt, plus of min 25°F. Tevens dient te worden opgemerkt dat alle mengsels een viscositeit en VI vertonen die binnen het traject voor basissmeeroliën ligt.

Conclusies

1. Werkwijze voor het produceren van een via Fischer-Tropsch verkregen basis-smeerolie die omvat:

- 5 a) het winnen van een via Fischer-Tropsch verkregen product;
b) het scheiden van het via Fischer-Tropsch verkregen product in ten minste een eerste destillaatfractie en een tweede destillaatfractie, waarbij de eerste destillaatfractie wordt gekarakteriseerd door een viscositeit van ongeveer 2 cSt of hoger maar lager dan 3 cSt bij 100°C en de tweede destillaatfractie wordt gekarakteriseerd door een viscositeit van
10 ongeveer 3,8 cSt of hoger bij 100°C; en
c) het mengen van de eerste destillaatfractie met de tweede destillaatfractie in de juiste verhouding voor het produceren van een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie die wordt gekarakteriseerd doordat deze een viscositeit tussen ongeveer 3 en ongeveer
15 10 cSt bij 100°C en een TGA-Noack-vluchtigheid van minder dan ongeveer 35 gewichtsprocent heeft.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de eerste destillaatfractie een viscositeit tussen ongeveer 2,1 en 2,8 cSt bij 100°C heeft.

- 20 3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij de eerste destillaatfractie een viscositeit tussen ongeveer 2,2 en 2,7 cSt bij 100°C heeft.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de tweede destillaatfractie een viscositeit tussen ongeveer 4 en ongeveer 12 cSt bij 100°C heeft.

25

5. Werkwijze volgens conclusie 4, waarbij de tweede destillaatfractie een viscositeit tussen ongeveer 3,8 en ongeveer 8 cSt bij 100°C heeft.

- 30 6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij de tweede destillaatfractie een viscositeit tussen ongeveer 3,8 en ongeveer 5 cSt bij 100°C heeft.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, waarbij de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie een viscositeit tussen ongeveer 4,2 en ongeveer 4,8 cSt bij 100°C heeft.

8. Werkwijze volgens conclusie 6, die de extra stap omvat van het in de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie mengen van een derde via Fischer-Tropsch verkregen destillaatfractie met een viscositeit tussen 6 cSt en ongeveer 12 cSt bij 100°C.

9. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij de tweede destillaatfractie een viscositeit tussen ongeveer 5,8 en ongeveer 6,6 cSt bij 100°C heeft.

10. Werkwijze volgens conclusie 4, waarbij de tweede destillaatfractie een viscositeit in het traject van hoger dan ongeveer 8 tot ongeveer 10 cSt bij 100°C heeft.

11. Werkwijze volgens conclusie 4, waarbij de tweede destillaatfractie een viscositeit in het traject van hoger dan ongeveer 10 tot ongeveer 12 cSt bij 100°C heeft.

12. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij een bodemfractie met een viscositeit tussen ongeveer 9 en ongeveer 20 cSt bij 100°C met de eerste en tweede destillaatfracties wordt gemengd.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, waarbij de bodemfractie een viscositeit tussen ongeveer 10 en ongeveer 16 cSt bij 100°C heeft.

14. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie een viscositeit tussen ongeveer 4 en ongeveer 5 cSt bij 100°C heeft.

15. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de TGA-Noack-vluchtigheid van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie hoger is dan 12 gewichtsprocent.

16. Werkwijze volgens conclusie 1, die de extra stap omvat van het mengen van de Fischer-Tropsch-basissmeerolie met ten minste een additief voor het produceren van een gereed smeermiddel.

17. Werkwijze volgens conclusie 1, die de extra stap omvat van het mengen van de Fischer-Tropsch-basissmeerolie met ongeveer 40 gewichtsprocent tot ongeveer 90 gewichtsprocent van een gebruikelijke neutrale basissmeerolie uit groep I of groep II, gebaseerd op het totale mengsel.

5

18. Werkwijze volgens conclusie 17, waarbij de Fischer-Tropsch-basissmeerolie wordt gemengd met ongeveer 40 gewichtsprocent tot ongeveer 70 gewichtsprocent van de gebruikelijke neutrale basissmeerolie uit groep I of groep II, gebaseerd op het totale mengsel.

10

19. Basissmeerolieproduct dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat, die is bereid volgens de werkwijze die de stappen omvat van:

a) het winnen van een via Fischer-Tropsch verkregen product;

b) het scheiden van het via Fischer-Tropsch verkregen product in ten minste een eerste destillaatfractie en een tweede destillaatfractie, waarbij de eerste destillaatfractie wordt gekarakteriseerd door een viscositeit van ongeveer 2 cSt of hoger maar lager dan 3 cSt bij 100°C en de tweede destillaatfractie wordt gekarakteriseerd door een viscositeit tussen ongeveer 3,8 cSt en ongeveer 8,5 cSt bij 100°C; en

c) het mengen van de eerste destillaatfractie met de tweede destillaatfractie in de juiste verhouding voor het produceren van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie die wordt gekarakteriseerd doordat deze een viscositeit tussen ongeveer 3 en ongeveer 8 cSt bij 100°C en een TGA-Noack-vluchtigheid van minder dan ongeveer 35 gewichtsprocent heeft.

20. Via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie volgens conclusie 19 met een kooktrajectverdeling van ten minste 167°C (300°F) tussen de 5 procent- en 95 procentpunten volgens analytische werkwijze D-6352 of het equivalent daarvan.

21. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 19, waarbij de TGA-Noack-vluchtigheid 12 gewichtsprocent of hoger is.

22. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 21, waarbij de TGA-vluchtigheid hoger is dan ongeveer 20 gewichtsprocent.

23. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 19, waarbij de VI tussen ongeveer 130 en ongeveer 175 ligt.

5 24. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 19, waarbij het totale zwavelgehalte lager is dan ongeveer 5 ppm.

25. Basissmeerolieproduct volgens conclusie 19, dat verder ongeveer 40 gewichtsprocent tot ongeveer 90 gewichtsprocent van een gebruikelijke neutrale basis-
10 smeerolie uit groep I of groep II omvat, gebaseerd op het uiteindelijke mengsel.

26. Basissmeerolieproduct volgens conclusie 25, dat verder ongeveer 40 gewichtsprocent tot ongeveer 70 gewichtsprocent van een gebruikelijke neutrale basis-
15 smeerolie uit groep I of groep II omvat, gebaseerd op het uiteindelijke mengsel.

27. Gereed smeermiddel, dat het basissmeerolieproduct volgens conclusie 19 en ten minste een additief omvat.

28. Gereed smeermiddel volgens conclusie 27, dat een multigrade krukas-smeer-
20 olie is die voldoet aan SAE J300-specificaties van juni 2001.

29. Gereed smeermiddel volgens conclusie 28, dat voldoet aan de specificaties voor 5W-XX.

25 30. Gereed smeermiddel volgens conclusie 28, dat voldoet aan de specificaties voor 10W-XX.

31. Gereed smeermiddel volgens conclusie 28, dat verder een gebruikelijke neutrale basissmeerolie uit groep I of groep II omvat.
30

32. Gereed smeermiddel volgens conclusie 31, dat voldoet aan de specificaties voor 10W-XX.

33. Gereed smeermiddel volgens conclusie 31, dat voldoet aan de specificaties voor 15W-XX.

5 34. Basissmeerolieproduct, dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat welke is bereid volgens een werkwijze die de stappen omvat van:

a) het winnen van een Fischer-Tropsch-product;

b) het scheiden van het via Fischer-Tropsch verkregen product in ten minste een eerste destillaatfractie en een tweede destillaatfractie, waarbij de eerste destillaatfractie wordt gekarakteriseerd door een viscositeit van ongeveer 2 cSt of hoger maar lager dan 3 cSt
10 bij 100°C en de tweede destillaatfractie wordt gekarakteriseerd door een viscositeit tussen ongeveer 7 cSt en ongeveer 12 cSt bij 100°C; en

c) het mengen van de eerste destillaatfractie met de tweede destillaatfractie in de juiste verhouding voor het produceren van een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie die wordt gekarakteriseerd doordat deze een viscositeit tussen ongeveer 3 en ongeveer
15 9 cSt bij 100°C en een TGA-Noack-vluchtigheid van minder dan 35 gewichtsprocent heeft.

35. Via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie volgens conclusie 34, waarbij een bodemfractie met een viscositeit tussen ongeveer 12 en ongeveer 20 cSt bij 100°C
20 wordt gemengd met de eerste en tweede destillaatfracties.

36. Via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie volgens conclusie 34 met een kooktrajectverdeling van ten minste 350°F tussen de 5 procent- en 95 procent-punten volgens de analytische werkwijze D-6352 of het equivalent daarvan.

25

37. Via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie volgens conclusie 34 met een kooktrajectverdeling van ten minste 400°F tussen de 5 procent- en 95 procent-punten volgens de analytische werkwijze D-6352 of het equivalent daarvan.

30 38. Via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie volgens conclusie 34, waarbij de viscositeit tussen ongeveer 4 en ongeveer 8 cSt bij 100°C ligt.

39. Via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie volgens conclusie 38, waarbij de viscositeit tussen ongeveer 4 en ongeveer 5 cSt bij 100°C ligt.

40. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 34, waarbij de TGA-Noack-vluchtigheid 12 gewichtsprocent of hoger is.

41. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 40, waarbij de TGA-Noack-vluchtigheid hoger is dan 20 gewichtsprocent.

42. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 34, waarbij de VI tussen ongeveer 130 en ongeveer 175 ligt.

43. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 34, waarbij het totale zwavelgehalte lager is dan ongeveer 5 ppm.

44. Basissmeerolieproduct volgens conclusie 34, dat verder ongeveer 40 gewichtsprocent tot ongeveer 90 gewichtsprocent van een gebruikelijke neutrale basissmeerolie uit groep I of groep II omvat, gebaseerd op het uiteindelijke mengsel.

45. Basissmeerolieproduct volgens conclusie 44, dat verder ongeveer 40 gewichtsprocent tot ongeveer 70 gewichtsprocent van een gebruikelijke neutrale basissmeerolie uit groep I of groep II omvat, gebaseerd op het uiteindelijke mengsel.

46. Gereed smeermiddel, dat het basissmeerolieproduct volgens conclusie 34 en ten minste een additief omvat.

47. Gereed smeermiddel volgens conclusie 46, dat een multigrade krukas-smeerolie is die voldoet aan SAE J300-specificaties van juni 2001.

48. Gereed smeermiddel volgens conclusie 47, dat voldoet aan de specificaties voor 5W-XX.

49. Gereed smeermiddel volgens conclusie 47, dat voldoet aan de specificaties voor 10W-XX.

50. Gereed smeermiddel volgens conclusie 46, dat verder een gebruikelijke neutrale basissmeerolie uit groep I of groep II omvat.

51. Gereed smeermiddel volgens conclusie 50, dat voldoet aan de specificaties voor 10W-XX.

52. Gereed smeermiddel volgens conclusie 46, dat voldoet aan de specificaties voor 15W-XX.

53. Basissmeerolieproduct met een viscositeit tussen ongeveer 3 cSt en ongeveer 10 cSt, dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat die wordt gekarakteriseerd door een viscositeit tussen ongeveer 3 en ongeveer 9 cSt bij 100°C; een TGA-Noack-vluchtigheid van minder dan 35 gewichtsprocent; een aanvankelijk kookpunt in het traject tussen ongeveer 550°F en ongeveer 625°F; een uiteindelijk kookpunt tussen ongeveer 1000°F en ongeveer 1400°F; en waarbij minder dan 20 gewichtsprocent van het mengsel kookt in het gebied dat wordt gedefinieerd door de 50 procentkookpunten, plus of min 25°F.

54. Via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie volgens conclusie 53 met een kooktrajectverdeling van ten minste 350°F tussen de 5 procent- en 95 procent-punten volgens de analytische werkwijze D-6352 of het equivalent daarvan.

55. Via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie volgens conclusie 54 met een kooktrajectverdeling van ten minste 400°F tussen de 5 procent- en 95 procent-punten volgens de analytische werkwijze D-6352 of het equivalent daarvan.

56. Via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie volgens conclusie 53, waarbij de viscositeit tussen ongeveer 4 en ongeveer 5 cSt bij 100°C ligt.

57. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 53, waarbij de TGA-Noack-vluchtigheid 12 gewichtsprocent of hoger is.

58. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 57, waarbij de TGA-Noack-vluchtigheid hoger is dan 20 gewichtsprocent.

59. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 53, waarbij de VI tussen ongeveer 130 en ongeveer 175 ligt.

10 60. Fischer-Tropsch-basissmeerolie volgens conclusie 53, waarbij het totale zwavelgehalte lager is dan ongeveer 5 ppm.

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)
X	WO-00/58423 (MOBIL OIL), 5 oktober 2000 * blz. 9 regel 13 – blz. 11 regel 16; voorbeelden *	1-60	C10M171/02

E	WO-2004/031329 (EXXON MOBIL), 15 april 2004 * par. [0046]; voorbeelden *	1-60	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 7

E	WO-02/070627 (SHELL), 12 september 2002 * blz. 15 regels 10-21; voorbeelden *	1-60	C10M

E	WO-02/070629 (SHELL), 12 september 2002 * blz. 16 regels 8-23; voorbeelden *	1-60	

E	WO-02/070631 (SHELL), 12 september 2002 * blz. 8 regels 19-35; blz. 9 regels 17-22; voorbeelden *	1-60	Computerbestanden
	---		EPO-Internal
E	WO-2004/003113 (SHELL), 8 januari 2004 * blz. 4 regel 17 – blz. 6 regel 3; voorbeelden *	53-60	WPI PAJ

E	WO-2004/033588 (EXXON MOBIL), 22 april 2004 * voorbeeld *	53-60	

X	US-B-6 165 949 (EXXON), 26 december 2000 * voorbeeld 1 *	53-60	

X	WO-01/34735 (EXXONMOBIL), 17 mei 2001 * tabel 2 *	53-60	

X	US-B-6 059 955 (EXXON), 9 mei 2000 * kolom 5 regels 11-17 *	53-60	

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: 3 juni 2004

Vooronderzoeker: Dr. M.W. de Lange

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-eenheidsbeslissing 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 voorrrangs- 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.1024225**

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 7 juni 2004

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

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publikatie	overeenkomend(e) geschrift(en)		datum van publikatie
WO0058423	A	2000-10-05	CA2368221	A	2000-10-05
			AU3490600	A	2000-10-16
			EP1169419	A	2002-01-09
			CN1346397T	T	2002-04-24
			JP2002540287T	T	2002-11-26
			ZA200107209	A	2002-12-02
			AU764329	B	2003-08-14
			US6713438	B	2004-03-30
WO2004031329	A	2004-04-15	US2004033908	A	2004-02-19
WO02070627	A	2002-09-12	CA2440155	A	2002-09-12
			NO20033906	A	2003-11-04
			EP1366134	A	2003-12-03
			BR0207888	A	2004-03-23
			US2004079678	A	2004-04-29
WO02070629	A	2002-09-12	CA2437862	A	2002-08-22
			CA2437858	A	2002-08-22
			WO02064711	A	2002-08-22
			WO02064710	A	2002-08-22
			CA2440053	A	2002-09-12

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publikatie	overeenkomend(e) geschrift(en)		datum van publikatie
			WO02070636	A	2002-09-12
			WO02070630	A	2002-09-12
			WO02070628	A	2002-09-12
			CA2440048	A	2002-09-12
			CA2440071	A	2002-09-12
			NO20033559	A	2003-10-10
			NO20033905	A	2003-11-04
			NO20033903	A	2003-11-04
			NO20033902	A	2003-11-04
			EP1366138	A	2003-12-03
			EP1366136	A	2003-12-03
			EP1366135	A	2003-12-03
			EP1368446	A	2003-12-10
			EP1370633	A	2003-12-17
			BR0207092	A	2004-01-20
			BR0207091	A	2004-01-20
			US2004045868	A	2004-03-11
			BR0207891	A	2004-03-23
			BR0207890	A	2004-03-23
			US2004074810	A	2004-04-22
			US2004077505	A	2004-04-22
			EP1412459	A	2004-04-28
			US2004079675	A	2004-04-29
WO02070631	A	2002-09-12	CA2440157	A	2002-09-12
			NO20033907	A	2003-11-04
			EP1366137	A	2003-12-03
WO2004003113	A	2004-01-08			
WO2004033588	A	2004-04-22	US2004065588	A	2004-04-08
US6165949	A	2000-12-26	CA2340087	A	2000-03-16
			WO0014188	A	2000-03-16
			AU5690299	A	2000-03-27
			NO20011123	A	2001-05-02

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

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
			BR9913410 A	2001-05-22
			EP1114132 A	2001-07-11
			ZA200101696 A	2002-05-28
			US2002086803 A	2002-07-04
			JP2002524611T T	2002-08-06
			AU760528 B	2003-05-15
			US6610636 B	2003-08-26
WO0134735	A	2001-05-17	CA2390229 A	2001-05-17
			AU1462301 A	2001-06-06
			EP1238045 A	2002-09-11
			JP2003514099T T	2003-04-15
US6059955	A	2000-05-09	CA2319531 A	1999-08-19
			WO9941332 A	1999-08-19
			AU2765199 A	1999-08-30
			EP1062305 A	2000-12-27
			AU742299 B	2001-12-20
			JP2002503752T T	2002-02-05