



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0608098-7 A2**

(22) Data de Depósito: 25/04/2006
(43) Data da Publicação: 03/11/2010
(RPI 2078)



(51) *Int.Cl.:*
C10M 159/06

(54) Título: **ÓLEO LUBRIFICANTE, PROCESSO PARA PRODUZIR UM ÓLEO LUBRIFICANTE E MÉTODO PARA OPERAR UM MOTOR FERROVIÁRIO**

(30) Prioridade Unionista: 29/04/2005 US 11/118838

(73) Titular(es): CHEVRON U.S.A. INC.

(72) Inventor(es): John M. Rosenbaum, Nancy K. Smrcka

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006015854 de 25/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/118910 de 09/11/2006

(57) Resumo: ÓLEO LUBRIFICANTE, PROCESSO PARA PRODUZIR UM ÓLEO LUBRIFICANTE E METODO PARA OPERAR UM MOTOR FERROVIÁRIO. Um óleo lubrificante tendo uma viscosidade CCS em -150°C menor do que 7000 cP, boa estabilidade ao cisalhamento, e um TBN entre 8 e 20, compreendendo: a) um óleo de base lubrificante produzido de uma alimentação cérica, b) um pacote aditivo de óleo de motores formulado para proteger mancais de prata, e c) menos do que 2,0 % em peso do melhorador do índice de viscosidade. Também um processo para produzir um óleo lubrificante tendo uma viscosidade CCS em -15°C menor do que 7000 cP, boa estabilidade do cisalhamento, e um TBN entre 8 e 20. Adicionalmente, um óleo lubrificante tendo baixa viscosidade CCS compreendendo quantidades especificadas de óleo lubrificante de base produzido de uma alimentação cérica, pacote aditivo de óleo de motor formulado para proteger mancais de prata, até 55 % em peso de material brilhante (óleo límpido e isento de umidade) com um VI maior do que 120, e nenhum melhorador do índice de viscosidade ou aditivos depressores convencionais do ponto de escoamento. Igualmente, um método para operar um motor ferroviário com o uso do óleo lubrificante desta invenção.

“ÓLEO LUBRIFICANTE, PROCESSO PARA PRODUZIR UM ÓLEO LUBRIFICANTE E MÉTODO PARA OPERAR UM MOTOR FERROVIÁRIO”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 Esta invenção é direcionada a uma composição de óleo lubrificante, indicada para uso em motores diesel de média velocidade, tendo excelentes viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio e estabilidade ao cisalhamento; um processo para produzir o óleo lubrificante; e um método para operar um motor ferroviário com o óleo lubrificante.

FUNDAMENTOS

10 O Pedido de Patente U.S. 10/743932, depositado em 23 de dezembro de 2003, apresenta um lubrificante acabado que tem menos do que 8 por cento em peso do melhorador VI compreendendo um óleo de base lubrificante produzido da cera de Fischer-Tropsch tendo composição
15 molecular aromática e cicloparafínica particularmente desejável e pelo menos um aditivo lubrificante.

 O Pedido Provisório U.S. 60/599665, depositado em 5 de agosto de 2004, apresenta um óleo para motor de multigradação: (a) um óleo de base de Fischer-Tropsch caracterizado por uma viscosidade cinemática
20 entre cerca de 2,5 e cerca de 8 cSt, em 100 °C, e tendo uma composição desejada de moléculas de cicloparafina; (b) um componente de mistura do óleo de base depressor do ponto de derramamento; e (c) um pacote aditivo destinado a atender às especificações quanto a ILSAC GF-3; e (d) nenhum
25 aditivo depressor do ponto de derramamento adicional ou melhorador do índice de viscosidade.

 Os óleos de motores diesel correntes de velocidade média podem ser misturados aos SAE 40 ou SAE 20W-40 usando-se os óleos base convencionais do Grupo I ou do Grupo II e os pacotes aditivos de óleos para motores formulados para proteger a prata. Todos estes óleos para motores

diesel de velocidade média têm viscosidades do simulador de acionamento a manivela a frio maiores do que 7000 cP em -15 °C. De modo a atender a graduação da viscosidade SAE 15W-40, eles também requerem que pelo menos 2 % em peso do melhorador do índice de viscosidade sejam usados. Os
5 melhoradores do índice de viscosidade são sujeitos a cisalhamento, e também acrescentam despesas à formulação acabada. O que é desejável é um óleo para motor diesel de velocidade média produzido com óleo base lubrificante de alta qualidade produzido de uma alimentação cérica e quantidades muito baixas, ou nenhum, melhorador do índice de viscosidade, que tenha uma
10 viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15°C menor do que 7000 cP e atenda às exigências de GE HTHS (final) quanto à estabilidade ao cisalhamento.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Nós descobrimos um óleo lubrificante que compreende: um
15 óleo base lubrificante, produzido de uma alimentação cérica; b) um pacote aditivo de óleo para motores formulado para proteger mancais de prata; e c) menos do que 2 % em peso do melhorador do índice de viscosidade; em que o óleo lubrificante tem uma viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15°C menor do que 7000 cP, um GE HTHS (final) de
20 pelo menos 10,8 cP, e um TBN entre 8 e 20.

Adicionalmente, descobrimos um óleo lubrificante que compreende: a) entre 5 e 88 % em peso de óleo base lubrificante produzido de uma alimentação cérica, b) entre 5 e 20 % em peso de pacote aditivo de óleo para motores formulado para proteger mancais de prata, c) até 55 % em peso
25 de material brilhante tendo um índice de viscosidade maior do que 120, e d) nenhum melhorador do índice de viscosidade ou aditivos depressores convencionais do ponto de derramamento; em que o óleo lubrificante tem uma viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15°C menor do que 7000 cP.

Descobrimos também um processo para produzir um óleo lubrificante, compreendendo: a) selecionar um óleo base lubrificante produzido de uma alimentação cética, tendo menos do que 0,3 % em peso de aromáticos, mais do que 10 % em peso de moléculas tendo funcionalidade cicloparafínicas, e uma relação de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 15; b) misturar o óleo base lubrificante com um pacote aditivo de óleo para motores formulado para proteger mancais de prata e menos do que 2 % em peso do melhorador do índice de viscosidade; em que o óleo lubrificante tem uma viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15°C menor do que 7000 cP, um GE HTHS (final) de pelo menos 10,8 cP, e um TBN entre 8 e 20.

Descobrimos também um método para operar um motor ferroviário compreendendo usar um óleo lubrificante no motor ferroviário, em que referido óleo lubrificante tem menos do que 100 ppm de zinco, uma viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15°C menor do que 7000 cP, um GE HTHS (final) de pelo menos 10,8 cP, e um TBN entre 8 e 20.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Os motores diesel de velocidade média são motores diesel com velocidades entre 450 e 1.000 rpm. Eles tendem a ser usados para geração de eletricidade e em locomotivas férreas, rebocadores marinhos, bombas e unidades estacionárias de força. Os construtores de motores, incluindo a General Electric (GE) e a Electromotive Division da General Motors (EMD) estabeleceram especificações para os óleos de motores diesel de velocidade média usados em seus motores de ferrovias. Nos Estados Unidos, a Locomotive Maintenance Officers Association Fuels e o Lubricants Committee estabeleceram designações de 'Geração' para os óleos de motores diesel de ferrovias. Os óleos de qualidade mais elevada são designados de

Geração 5 e devem ter um alto nível dispersante e um nível detergente medido por TBN de 13 ou mais elevado. Um resumo das diferentes especificações dos construtores de motores para os óleos de motores de ferrovia de Geração 5 é fornecido na tabela abaixo.

5 ESPECIFICAÇÕES DOS ÓLEOS DE MOTORES DE FERROVIA DE GERAÇÃO 5 DE CONSTRUTORES DE MOTORES DE FERROVIA

(copiar a tabela da página 4). - - - - - 3 locomotivas, 100000 milhas (160935 km) - - Requerido.

Construtor de Motores	Graduação SAE	TBN (ASTM D 2896)	Cinza Sulfatada, % em peso Máx.	Zinco em peso		Classificação API	Exigência do Teste de Estrada
				Max	Min		
GE U.S.	40 ou 20W-40	13 até 20	-	-	-	-	3 locomotivas, 100000 milhas (160935 km)
GE Canadá (Alco 251 Engines)	40	7 to 13	-	-	-	CD	-
GM EMD	40 ou 20W-40	10 até 20	-	10 ppm	-	-	3 locomotivas, 1 ano
MTU	30 ou 40	-	1,5	-	0,05%	SE/CD	Requerido
	15W-40	-	1,8	-	0,05%	SE/CD	Requerido
Sulzer	40	-	-	-	-	CD	Requerido
SEMT Pielstick	40	10 min.	-	-	-	CD	Requerido
SACM	40	10 min.	-	-	-	CD	Required

10 A GE requer que um conjunto específico de testes, referidos como os testes do Pacote 1 da GE, seja conduzido sobre os óleos de motores de ferrovia de Geração 5. Os testes do Pacote 1 da GE para os óleos de motores de ferrovia de Geração 5 (também conhecidos como os testes B82-1) consistem na seguinte matriz de testes:

- 15
- Viscosidade Cinemática em 100°C sobre o óleo fresco (ASTM D 445)
 - Cisalhar o óleo fresco com 20 passagens usando o aparelho de Estabilidade de Cisalhamento do Injetor de Combustível (FISST) (ASTM D 5275)

- Viscosidade Cinemática em 100°C sobre o óleo cisalhado (ASTM D 445)
- Viscosidade de Alto Cisalhamento em Alta Temperatura em 100°C usando o Simulador de Mancal Cônico (ASTM D 4683) sobre o óleo cisalhado como indicado acima. Este teste é referido como o GE HTHS (final) neste relatório. A GE estabelece uma especificação mínima para o GE HTHS (final) de 10,8 cP para os óleos de motores de ferrovias de Geração 5.

Até janeiro de 2000, a GE estabeleceu um limite superior de 15 % em peso sobre a quantidade de material brilhante que poderia ser incluída nos óleos de motores de ferrovia. Desde aquela época, eles reduziram o limite superior para 10 % em peso do material brilhante . Estes limites superiores foram impostos por causa de problemas causados pelo material brilhante nos óleos de motores de ferrovias no passado. Quando estas limitações foram impostas, os material brilhante s geralmente tinham índices de viscosidade menores do que 120 e eram derivados das alimentações do petróleo convencional.

A expressão “óleo lubrificante”, no contexto desta invenção, refere-se a um lubrificante acabado adequado para uso no equipamento para o qual ele é designado. Ele contém uma fração maior de um ou mais óleos base lubrificantes e uma fração menor de um ou mais aditivos. A expressão “derivado de Fischer-Tropsch” significa que o produto, a fração ou a alimentação se originam ou são produzidos em algum estágio por um processo de Fischer-Tropsch. A carga de alimentação para o processo de Fischer-Tropsch pode vir de uma ampla variedade de recursos hidrocarbonáceos, incluindo o gás natural, hulha, óleo de xisto, petróleo, resíduos municipais, derivados destes, e suas combinações.

Material brilhante é denominado quanto à viscosidade SUS em 210 graus F (98,9 °C), tendo viscosidades acima de 180 cSt em 40 graus C,

preferivelmente acima de 250 cSt em 40 graus C, e mais preferível variando de 500 a 1100 cSt em 40 graus C. O material brilhante derivado do petróleo convencional tem um índice de viscosidade de 120 ou menos. Alguns material brilhante s derivados do petróleo convencional mais recente, tais como o

5 material brilhante derivado de Daqing não refinado, têm índices de viscosidade maiores do que 120. O material brilhante derivado de Fischer-Tropsch tem uma viscosidade cinemática entre cerca de 15 cSt e cerca de 40 cSt em 100 graus C e um índice de viscosidade maior do que 120, preferível maior do que 145.

10 A SAE J300 de junho de 2001 contém as especificações correntes para as graduações da viscosidade SAE. Os óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção podem ser de monograduação ou multigraduação. Exemplos de óleos de monograduação desta invenção são os SAE 40, SAE 50 e SAE 60. Preferivelmente, eles são aqueles de SAE 15-XX,

15 20-XX e 25-XX, em que XX é selecionado de 40, 50 ou 60. Mais preferível eles são de graduação da viscosidade SAE 15W-40 ou SAE 20W-40; e o mais preferível eles são de graduação da viscosidade SAE 20W-40. Nas formas de realização preferidas eles atenderão às especificações para os construtores de motores de ferrovias, incluindo a Electro Motive e a General Electric.

20 Os óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção podem conter entre 5 e 88 % em peso do óleo base lubrificante produzido de uma alimentação cérica. Nas formas de realização preferidas, o óleo base lubrificante produzido de uma alimentação cérica tem: menos do que 0,3 % em peso de aromáticos, mais do que 10 % em peso de moléculas

25 com funcionalidade de cicloparafina, e uma relação de moléculas com funcionalidade de monocicloparafina para moléculas com funcionalidade multicicloparafinicas maior do que 15. Os óleos de motores diesel de velocidade média contém um pacote aditivo de óleo para motores formulado para proteger mancais de prata em uma quantidade entre 5 a 20 % em peso,

preferivelmente em uma quantidade entre 10 e 17 % em peso. A quantidade é estabelecida para prover um TBN desejado pela ASTM D 2896 entre 8 e 20.

Os óleos para motores diesel de velocidade média desta invenção também têm quantidades muito baixas de melhorador do índice de viscosidade. Isto é por causa da viscosidade muito alta dos óleos base lubrificantes produzidos de uma alimentação cérica. A quantidade de melhorador do índice de viscosidade é geralmente menor do que 2 % em peso do óleo para motores diesel de velocidade média, e preferivelmente é nenhum. As baixas quantidades do melhorador do índice de viscosidade reduz o custo global do produto formulado, melhora a viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio, e melhora a estabilidade de cisalhamento do óleo de motores diesel de velocidade média.

Viscosidade do Simulador de Acionamento a Manivela a Frio

Os óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção têm uma viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio muito baixa. A viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio é um teste usado para medir as propriedades viscosimétricas dos óleos base lubrificantes e dos óleos de motores, sob baixa temperatura e alto cisalhamento. O método de teste para determinar a viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio é o ASTM D 5293-02. Os resultados são relatados em centipoise, cP. A viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio foi observado correlacionar-se com o acionamento a manivela dos motores em baixas temperaturas. As especificações para a viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio máxima são definidas quanto aos óleos de motores pela SAE J300, revisada em junho de 2001. A viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio medido em -15°C dos óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção são baixos, geralmente de menos do que 7000 cP, preferivelmente menos do que 5000 cP.

GE HTHS (final):

Os óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção têm excelente estabilidade ao cisalhamento. A viscosidade de índice de cisalhamento elevado de alta temperatura (HTHS) é uma medida de uma resistência do fluido ao fluxo sob condições que se assemelham a mancais altamente carregados em motores de combustão interna queimados. O valor do HTHS diretamente se correlaciona com a espessura da película de óleo em um mancal. A estabilidade de cisalhamento dos óleos de motores diesel de velocidade média é determinada pelo cisalhamento do óleo fresco 20 que passa usando-se o aparelho de Estabilidade de Cisalhamento do Injetor de Combustível (FISST) (ASTM D 5275), depois medindo-se o HTHS (final) pela ASTM D 4683 sobre o óleo cisalhado. Os óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção têm um GE HTHS (final) de pelo menos 10,8 cP, preferivelmente de pelo menos 11,2 cP.

TBN:

TBN refere-se ao número base total medido pela ASTM D 2896-03. É uma medida da quantidade de constituintes básicos que estão presentes como aditivos no óleo. O TBN é determinado por titulação com ácidos, e relatado em unidades de mg de KOH/g. Os construtores de motores de ferrovias freqüentemente especificam o TBN do óleo do motor a ser usado em seu equipamento. Os TBNs dos óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção são geralmente entre 8 e 20 mg de KOH/g, preferivelmente entre 10 e 20 mg de KOH/g, e mais preferível maior ou igual a 13 mg de KOH/g.

ÓLEO BASE LUBRIFICANTE PRODUZIDO DE UMA ALIMENTAÇÃO CÉRICA

Os óleos base lubrificantes usados no óleo para motores diesel de velocidade média desta invenção são produzidos de uma alimentação cérlica. A alimentação cérlica útil na prática desta invenção compreenderá geralmente pelo menos 40 por cento em peso de n-parafinas, de preferência

mais do que 50 por cento em peso de n-parafinas, e o mais preferível mais do que 75 por cento em peso de n-parafinas. O percentual em peso das n-parafinas é tipicamente determinado por cromatografia gasosa, tal como descrito em detalhes no Pedido de Patente U.S. 10/897906, depositado em 22 de julho de 2004, incorporado como referência.

A alimentação cérica pode ser uma alimentação convencional derivada do petróleo, tal como, por exemplo, a cera de fragmentos de carvão, ou pode ser derivada de uma alimentação sintética, tal como, por exemplo, uma alimentação preparada de uma síntese de Fischer-Tropsch. Uma maior porção da alimentação deve ferver acima dos 650 graus F (343 °C). Preferivelmente, pelo menos 80 por cento em peso da alimentação vai entrar em ebulição acima dos 650 graus F (343°C), e o mais preferível pelo menos 90 por cento em peso vai entrar em ebulição acima dos 650 graus F (343°C). As alimentações altamente parafínicas usadas em realizar a invenção tipicamente terão um ponto de derramamento inicial acima de 0 graus C, mais usualmente acima dos 10 graus C.

A cera de fragmentos de carvão pode ser obtida de cargas de alimentação convencionais derivadas do petróleo, ou por hidrocraqueamento ou por refinação de solvente da fração de óleo lubrificante. Tipicamente, a cera de fragmentos de carvão é recuperada das cargas de alimentação de tratamento de retirada de cera do solvente preparadas por um destes processos. O hidrocraqueamento é usualmente preferido, porque o hidrocraqueamento também reduzirá o conteúdo de nitrogênio a um valor baixo. Com a cera de fragmentos de carvão derivada dos óleos refinados de solventes, o desengorduramento pode ser usado para reduzir o conteúdo de nitrogênio. O hidrotratamento da cera de fragmentos de carvão pode ser usado para reduzir o conteúdo de nitrogênio e de enxofre. As ceras de fragmentos de carvão possuem um índice de viscosidade muito elevado, normalmente na faixa de cerca de 140 a 200, dependendo do conteúdo de óleo e do material de

partida do qual a cera de fragmentos de carvão tenha sido preparada. Portanto, as ceras de fragmentos de carvão são adequadas para a preparação de óleos base lubrificantes tendo um índice de viscosidade muito elevado.

5 A alimentação cérica útil nesta invenção preferivelmente tem menos do que 25 ppm de nitrogênio e enxofre totais combinados. O nitrogênio é medido mediante fusão da alimentação cérica antes da combustão oxidativa e da detecção de quimiluminescência pela ASTM D 4629-96. O método de teste é ainda descrito na U.S. 6.503.956, incorporada neste relatório. O enxofre é medido por fusão da alimentação cérica antes da
10 fluorescência ultravioleta pela ASTM D 5453-00. O método de teste é ainda descrito na U.S. 6.503.956, aqui incorporada.

Espera-se que as alimentações céricas úteis nesta invenção sejam abundantes e relativamente competitivas quanto ao custo no futuro próximo quando os processos de síntese de Fischer-Tropsch em larga escala
15 entrem em produção. O Syncrude (óleo bruto sintético) preparado a partir do processo de Fischer-Tropsch compreende uma mistura de vários hidrocarbonetos sólidos, líquidos e gasosos. Esses produtos de Fischer-Tropsch, que entram em ebulição dentro da faixa do óleo base lubrificante, contêm uma alta proporção de cera, o que os torna candidatos ideais para
20 processamento em óleo de base lubrificante. Conseqüentemente, a cera de Fischer-Tropsch representa uma excelente alimentação para preparar óleos base lubrificantes de alta qualidade de acordo com o processo da invenção. A cera de Fischer-Tropsch é normalmente sólida na temperatura ambiente e, conseqüentemente, apresenta fracas propriedades em baixa temperatura, tal
25 como o ponto de derramamento e o ponto de turvação. Entretanto, em seguida à hidroisomerização da cera, os óleos base lubrificantes derivados de Fischer-Tropsch, tendo excelentes propriedades de baixa temperatura, podem ser preparados. Uma descrição geral dos processos adequados de tratamento de retirada de cera de hidroisomerização pode ser encontrada nas Patentes U.S.

5.135.638 e 5.282.958; e no Pedido de Patente U.S. 10/744870 depositado em 23 de dezembro, aqui incorporados.

A hidroisomerização é obtida pelo contato da alimentação cérica com um catalisador de hidroisomerização em uma zona de isomerização sob condições de hidroisomerização. O catalisador de hidroisomerização preferivelmente compreende uma peneira molecular de tamanho de poro intermediário seletiva na forma, um componente de hidrogenação de metal nobre, e um suporte de óxido refratário. A peneira molecular de tamanho de poro intermediário seletiva na forma é de preferência selecionada do grupo consistindo de SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, SM-3, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, SSZ-32, ofretita, ferrierita, e combinações destes. SAPO-11, SM-3, SSZ-32, ZSM-23, e combinações destes são mais preferidos. Preferivelmente, o componente de hidrogenação de metais nobres é a platina, o paládio, ou combinações destes.

As condições de hidroisomerização dependem da alimentação cérica usada, do catalisador de hidroisomerização usado, de se ou não o catalisador é sulfetado, da produção desejada, e das propriedades desejadas do óleo base lubrificante. As condições preferidas de hidroisomerização úteis na invenção em curso incluem as temperaturas de 260 graus C a cerca de 413 graus C (500 a cerca de 775 graus F), uma pressão total de 15 a 3000 psig (20,7 MPa.m), e um hidrogênio para a relação de alimentação de cerca de 0,5 a 30 MSCF/bbl, preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 10 MSCF/bbl. Geralmente, o hidrogênio será separado do produto e reciclado para a zona de isomerização.

As condições de hidroisomerização são preferivelmente ajustadas para produzir uma ou mais frações tendo mais do que 5 por cento em peso de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica, mais preferível tendo mais do que 10 por cento em peso de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica. As frações tipicamente terão um índice

de viscosidade maior do que 140 e um ponto de derramamento menor do que zero graus C. Preferivelmente, o ponto de derramamento será de menos do que -10 graus C.

5 Opcionalmente, o óleo base lubrificante produzido por tratamento de retirada de cera de hidroisomerização, pode ser hidroacabado. O hidroacabamento pode ocorrer em uma ou mais etapas, ou antes ou após o fracionamento do óleo base lubrificante em uma ou mais frações. O hidroacabamento se destina a melhorar a estabilidade da oxidação, a estabilidade de UV, e a aparência do produto pela remoção dos aromáticos,
10 das olefinas, dos corpos de cor e dos solventes. Uma descrição geral do hidroacabamento pode ser encontrada nas Patentes U.S. 3.852.207 e 4.673.487, aqui incorporadas. A etapa de hidroacabamento pode ser necessária para reduzir os percentuais em peso das olefinas no óleo base lubrificante a menos do que 10, preferivelmente menos do que 5, mais
15 preferível menos do que 1, e o mais preferível menos do que 0,5. A etapa de hidroacabamento pode também ser necessária para reduzir o percentual em peso dos aromáticos a menos do que 0,3, preferivelmente a menos do que 0,06, mais preferível a menos do que 0,02, e o mais preferível a menos do que 0,01.

20 Em uma forma de realização preferida, as condições de hidroisomerização e de hidroacabamento no processo desta invenção são ajustadas para produzir uma ou mais frações selecionadas do óleo base lubrificante tendo menos do que 0,3 por cento em peso de aromáticos, mais do que 10 por cento em peso de moléculas com funcionalidade
25 cicloparafínica, e uma relação de moléculas com funcionalidade monocicloparafínicas para moléculas com funcionalidade multicicloparafínicas maiores do que 15.

 Em uma forma de realização, o óleo base lubrificante produzido de uma alimentação cérica útil nesta invenção tem um índice de

viscosidade muito elevado, tipicamente maior do que 140, mas ele também pode ter um índice de viscosidade ainda mais elevado, maior do que uma quantidade calculada pela equação: Índice de Viscosidade = $28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática em } 100^\circ\text{C, em cSt}) + 95$; em que Ln refere-se ao

5 logaritmo neperiano (ou natural) de base 'e'. O Índice de Viscosidade é determinado pela ASTM D 2270-93 (1998).

As frações do óleo base lubrificante têm mais do que 50 por cento em peso de isoparafinas não cíclicas. Elas têm quantidades mensuráveis de moléculas insaturadas medidas por FIMS. Preferivelmente elas têm mais

10 do que 10 por cento em peso de moléculas com funcionalidade cicloparafínica, mais preferível mais do que 20. Elas preferivelmente têm uma relação de percentual em peso de moléculas com funcionalidade monocicloparafínicas para percentual em peso de moléculas com funcionalidade multicicloparafínicas maior do que 15, mais preferível maior

15 do que 20, ainda mais preferível maior do que 30. A presença de moléculas predominantemente cicloparafínicas com funcionalidade monocicloparafínica nas frações de óleo base lubrificante, proporciona estabilidade de oxidação excelente, bem como solubilidade aditiva e compatibilidade elastomérica desejáveis. As frações de óleo base lubrificante têm um percentual em peso de

20 olefinas menor do que 10, de preferência menor do que 5, mais preferível menor do que 1, e o mais preferível menor do que 0,5. As frações de óleo base lubrificante têm um percentual em peso de aromáticos menor do que 0,3, mais preferível menor do que 0,07, e o mais preferível menor do que 0,02.

Os óleos base lubrificantes úteis nesta invenção são distintos

25 das polialfaolefinas no fato de que eles são produzidos de uma alimentação cérica. Outra distinção entre as polialfaolefinas e os óleos base lubrificantes úteis nesta invenção é que as polialfaolefinas não contêm moléculas de hidrocarboneto tendo números consecutivos de átomos de carbono. As polialfaolefinas são tri-, tetra- ou penta-oligômeros de 1-alquenos. As

polialfaolefinas são moléculas alifáticas pequenas com ramificações de cadeias alquílicas longas nas posições 2, 4, 6 etc., as posições dependendo da extensão da oligomerização. Distintos das polialfaolefinas, os óleos base lubrificantes úteis em nossa invenção contêm moléculas de hidrocarboneto tendo números consecutivos de átomos de carbono.

Composição Molecular por FIMS:

Os óleos base lubrificantes produzidos de uma alimentação cérica desta invenção foram caracterizados por Espectroscopia de Massa de Ionização de Campo (FIMS) em alcanos e moléculas com diferentes números de insaturações. A distribuição das moléculas nas frações de óleo foi determinada por FIMS. As amostras foram introduzidas através de sonda sólida, preferivelmente pela colocação de uma pequena quantidade (cerca de 0,1 mg) do óleo base lubrificante a ser testado, em um tubo capilar de vidro. O tubo capilar foi colocado na ponta de uma sonda sólida para um espectrômetro de massa, e a sonda foi aquecida de cerca de 50°C até 600°C em uma velocidade de 100°C por minuto em um espectrômetro de massa operando em cerca de 10⁻⁶ torr. O espectrômetro de massa foi escaneado de m/z 40 a m/z 1000 em uma velocidade de 5 segundos por dezena.

O espectrômetro de massa usado foi um Micromass Time-of-Flight. Os fatores de resposta para todos os tipos de compostos foram admitidos como sendo de 1,0, de tal modo que o percentual em peso fosse determinado do percentual de área. Os espectros de massa adquirida foram somados para gerar um espectro “em média”.

Os óleos base lubrificantes desta invenção foram caracterizados por FIMS em alcanos e moléculas com diferentes números de insaturações. As moléculas com diferentes números de insaturações podem ser compreendidas de cicloparafinas, olefinas e aromáticos. Se os aromáticos estivessem presentes em quantidades significativas no óleo base lubrificante, eles deveriam predominantemente ser identificados na análise de FIMS como

4-insaturações. Quando as olefinas estavam presentes em quantidades significativas no óleo base lubrificante, elas deveriam ser predominantemente identificadas na análise de FIMS como 1-insaturações. O total das 1-insaturações, 2-insaturações, 3-insaturações, 4-insaturações, 5-insaturações e 6-insaturações da análise de FIMS, menos o % em peso das olefinas por ^1H RMN, e menos o % em peso de aromáticos por HPLC-UV, é o percentual em peso total das moléculas com funcionalidade cicloparafínica nos óleos base lubrificantes desta invenção. Note-se que, se o conteúdo de aromáticos não fosse medido, ele seria presumido ser menor do que 0,1 % em peso e não incluído no cálculo quanto ao percentual total em peso das moléculas com funcionalidade cicloparafínica.

Moléculas com funcionalidade cicloparafínica significa qualquer molécula que seja, ou contenha como um ou mais substituintes, um grupo hidrocarboneto saturado monocíclico ou um multicíclico fundido. O grupo cicloparafínico pode ser opcionalmente substituído por um ou mais substituintes. Exemplos representativos incluem, sem que fiquem limitados, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, cicloeptila, decaidronaftaleno, ocaidropentaleno, (pentadecan-6-il)-cicloexano, 3,7,10-tricicloexilpentadecano, decaidro-1-(pentadecan-6-il)-naftaleno, e outros.

Moléculas com funcionalidade monocicloparafínica significam qualquer molécula que seja um grupo hidrocarboneto saturado monocíclico de três a sete carbonos no anel ou qualquer molécula que seja substituída por um grupo hidrocarboneto saturado monocíclico isolado de três a sete carbonos no anel. O grupo cicloparafínico pode ser opcionalmente substituído por um ou mais substituintes. Exemplos representativos incluem, porém sem limitar, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, cicloeptila, (pentadecan-5-ila)cicloexano, e outros.

Moléculas com funcionalidade multicicloparafínica significam qualquer molécula que seja um grupo de anel hidrocarboneto saturado

multicíclico fundido de dois ou mais anéis fundidos, qualquer molécula que seja substituída por um ou mais grupos de anel hidrocarboneto saturado multicíclico fundido de dois ou mais anéis fundidos, ou qualquer molécula que seja substituída por mais do que um grupo hidrocarboneto saturado monocíclico de três a sete carbonos no anel. O grupo de anel hidrocarboneto saturado multicíclico fundido preferivelmente é de dois anéis fundidos. O grupo cicloparafínico pode ser opcionalmente substituído por um ou mais substituintes. Exemplos representativos incluem, porém sem limitar, decaidronaftaleno, ocaidropentaleno, 3,7,10-tricicloexilpenta-decano, decaidro-1-(pentadecan-6-il)naftaleno, e outros.

Percentuais em Peso das Olefinas:

Os percentuais em peso das Olefinas nos óleos base lubrificantes desta invenção foram determinados por RMN protônica pelas seguintes etapas, A a D:

A. Preparar uma solução de 5 a 10 % do hidrocarboneto de teste em deuteroclorofórmio.

B. Adquirir um espectro protônico normal de largura de pelo menos 12 ppm espectral e precisamente referência ao eixo de deslocamento químico (ppm). O instrumento deve ter suficiente faixa de ganho para adquirir um sinal sem sobrecarregar o receptor/ADC. Quando um pulso de 30 graus é aplicado, o instrumento deve ter uma faixa mínima dinâmica de digitalização de sinal de 65.000. Preferivelmente a faixa dinâmica será de 260.000 ou mais.

C. Medir as intensidades integrais entre:

6,0 a 4,5 ppm (olefina)

2,2 a 1,9 ppm (alílica)

1,9 a 0,5 ppm (saturar)

D. Usando o peso molecular da substância de teste determinada pela ASTM D 2503, calcular:

1. A fórmula molecular média dos hidrocarbonetos saturados

2. A fórmula molecular média das olefinas

3. A intensidade integral total (= soma de todas as intensidades integrais)

5 4. A intensidade integral por hidrogênio da amostra (=integral total/número de hidrogênios na fórmula)

5. O número de hidrogênios da olefina (=olefina integral/integral por hidrogênio)

6. O número de ligações duplas (=hidrogênio da olefina vezes hidrogênios na fórmula da olefina/2)

10 7. O % em peso das olefinas por ^1H RMN = 100 vezes o número de ligações duplas vezes o número de hidrogênios em uma molécula de olefina típica dividido pelo número de hidrogênios em uma molécula de substância de teste típica.

15 O % em peso das olefinas pelo procedimento de cálculo de ^1H RMN, D, funciona melhor quando o % de olefinas resulta em baixo percentual em peso de menos do que cerca de 15. As olefinas devem ser olefinas “convencionais”, isto é, uma mistura distribuída daqueles tipos de olefina tendo hidrogênios ligados aos carbonos de ligação dupla, tais como: alfa, vinilideno, cis, trans e trissubstituídos. Estes tipos de olefina terão uma
20 relação integral detectável alílica para olefina entre 1 e cerca de 2,5. Quando esta relação exceda de cerca de 3, indica que um percentual mais elevado de olefinas tri ou tetra-substituídas se acham presentes e que diferentes pressuposições devem ser feitas para calcular o número de ligações duplas na amostra.

25 Medições de Aromáticos por HPLC-UV:

O método usado para medir baixos níveis de moléculas com pelo menos uma função aromática nos óleos base lubrificantes desta invenção empregou um sistema de Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) de Gradiente Quaternário Hewlett Packard Série 1050 acoplado com

um detector HP 1050 Diode-Array UV-Vis interfaciado com uma estação HP Chem. A identificação das classes aromáticas individuais nos óleos base lubrificantes altamente saturados foi feita com base no seu padrão espectral de UV e em seu tempo de eluição. A coluna amino usada para esta análise

5 diferencia as moléculas aromáticas largamente com base no seu número de anel (ou mais corretamente, número de ligações duplas). Assim, as moléculas contendo aromático no anel único eluem primeiro, seguidas pelos aromáticos policíclicos em ordem de número de ligação dupla crescente por molécula. Quanto aos aromáticos com caráter de ligação dupla semelhante, aqueles com

10 apenas substituição alquílicas no anel eluem mais cedo do que aqueles com substituição naftênica.

A identificação inequívoca dos vários hidrocarbonetos aromáticos do óleo base de seus espectros de absorbância UV foi realizada reconhecendo-se que as transições eletrônicas de seu pico tiveram todas

15 deslocamento vermelho em relação ao composto modelo puro análogas a um grau dependente da quantidade de substituição alquílica e naftênica no sistema do anel. Estes deslocamentos batocromáticos são bem conhecidos como sendo causados pela deslocalização do grupo alquílico dos elétrons no anel aromático. Tendo em vista que poucos compostos aromáticos não

20 substituídos fervem na faixa de lubrificantes, algum grau de deslocamento vermelho foi esperado e observado quanto a todos os grupos aromáticos identificados do princípio.

Aa quantificação dos compostos aromáticos de eluição foi feita por cromatogramas de integração feitos dos comprimentos de onda

25 otimizados para cada classe geral dos compostos através da janela de tempo de retenção apropriada para aquele aromático. Os limites da janela do tempo de retenção para cada classe aromática foram determinados por avaliação manual dos espectros de absorbância individuais dos compostos de eluição em diferentes tempos e atribuindo-os à classe aromática apropriada com base

na sua similaridade qualitativa aos espectros de absorção dos compostos modelo. Com poucas exceções, apenas cinco classes de compostos aromáticos foram observadas nos óleos base lubrificantes dos Grupos II e III da API altamente saturados.

5 Calibração de HPLC-UV:

10 A HPLC-UV foi usada para identificar estas classes de compostos aromáticos mesmo em níveis muito baixos. Os aromáticos de múltiplos anéis tipicamente absorvem 10 a 200 vezes mais intensamente do que os aromáticos de anel único. A substituição alquílica também afetou a absorção em cerca de 20 %. Portanto, é importante usar HPLC para separar e identificar as várias espécies de aromáticos e saber quão eficientemente eles absorvem.

15 Cinco classes de compostos aromáticos foram identificadas. Com exceção de uma pequena sobreposição entre os naftenos aromáticos de 1 anel alquílico mais altamente retidos e os naftalenos alquílicos menos altamente retidos, todas as classes de compostos aromáticos foram resolvidos na linha de referência. Os limites de integração para co-eluir os aromáticos de 1 anel e 2 anéis em 272 nm foram produzidos pelo método da queda perpendicular. Os fatores da resposta dependente do comprimento de onda para cada classe de aromáticos gerais foram primeiro determinados pela construção de gráficos da Lei de Beer de misturas puras de compostos modelo com base nas absorbâncias de picos espectrais mais próximos aos análogos aromáticos substituídos.

20 Por exemplo, as moléculas alquil-cicloexilbenzeno nos óleos base lubrificantes apresentam uma absorbância de picos distintos em 272 nm, o que corresponde à mesma transição (proibida) que os compostos de modelo da tetralina não substituída fazem em 268 nm. A concentração dos naftenos aromáticos alquílicos de 1 anel nas amostras dos óleos base lubrificantes foi calculada presumindo-se que seu fator de resposta da absorvidade molar em

272 nm fosse aproximadamente igual à absorptividade molar da tetralina em 268 nm, calculada dos gráficos da lei de Beer. As concentrações percentuais em peso dos aromáticos foram calculadas presumindo-se que o peso molecular médio para cada classe aromática fosse aproximadamente igual ao peso molecular médio para a amostra de óleo base lubrificante completa.

Este método de calibração foi ainda melhorado pelo isolamento dos aromáticos de 1 anel diretamente dos óleos base lubrificantes através de cromatografia de HPLC exaustiva. A calibração direta com estes aromáticos eliminou as suposições e as incertezas associadas com os compostos modelo. Como esperado, a amostra de aromático isolada tinha um fator de resposta menor do que o composto modelo, porque ele era mais altamente substituído.

Mais especificamente, para calibrar precisamente o método de HPLC-UV, os aromáticos de benzeno substituídos foram separados da massa do óleo base lubrificante com o uso da unidade de HPLC semipreparativa Waters. 10 gramas da amostra foram diluídos a 1:1 em hexano e injetados em uma coluna de sílica de ligação amino, um anteparo de ID de 5 cm x 22,4 mm, seguido por duas colunas de ID de 25 cm x 22,4 mm de partículas de sílica de ligação amino de 8 a 12 microns, fabricadas por Rainin Instruments, Emeryville, Califórnia, com n-hexano como a fase móvel em uma velocidade de fluxo de 18 ml/minuto. O eluente da coluna foi fracionado com base na resposta detetora de um detetor de UV de comprimento de onda dual estabelecido em 265 nm e 295 nm. As frações saturadas foram coletadas até que a absorbância de 265 nm apresentasse uma mudança de 0,01 unidade de absorbância, o que indicou o começo da eluição aromática de anel único. Uma fração de aromático de anel único foi coletada até que a relação de absorbância entre 265 nm e 295 nm decrescesse para 2,0, indicando o começo da eluição de aromático de anel duplo. A purificação e a separação da fração de aromático de anel único foram feitas mediante re-cromatografia da fração

monoaromática distante da fração de saturados “refugos” que resultaram da sobrecarga da coluna de HPLC.

Este “padrão” aromático purificado mostrou que a substituição alquílica reduziu o fator de resposta da absortividade molar em cerca de 20 % em relação à tetralina não substituída.

Confirmação dos Aromáticos por RMN:

O percentual em peso de todas as moléculas com pelo menos uma função aromática no padrão monoaromático purificado, foi confirmado através da análise de RMN de carbono 13 de longa duração. A RMN foi mais fácil de calibrar do que a HPLC UV porque simplesmente ela mediu o carbono aromático de modo que a resposta não dependeu da classe de aromáticos sendo analisada. Os resultados da RMN foram transladados do % de carbono aromático para o % de moléculas aromáticas (a serem consideradas com HPLC-UV e D 2007) mediante o conhecimento de que 95 a 99 % dos aromáticos nos óleos base lubrificantes altamente saturados eram aromáticos de anel único.

A análise de alto poder, longa duração e boa linha de referência foi necessária para medir precisamente os aromáticos abaixo de 0,2 % de moléculas aromáticas. Mais especificamente, para medir precisamente baixos níveis de todas as moléculas com pelo menos uma função aromática por RMN, o método padrão D 5292-99 foi modificado para dar uma sensibilidade mínima de carbono de 500:1 (pela prática E 386 padrão da ASTM). Um desenvolvimento com a duração de 15 horas em uma RMN de 400 a 500 MHz com uma sonda Nalorac de 10 a 12 mm, foi usado. O programa de integração de PC Acorn foi usado para definir a forma da linha de referência e consistentemente integrar. A frequência do portador foi mudada uma vez durante o desenvolvimento para evitar artefatos da formação de imagem do pico alifático dentro da região aromática. Levando os espectros sobre qualquer lado dos espectros portadores, a resolução foi melhorada

significativamente.

Os óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção podem também compreender um material brilhante na formulação. Se o material brilhante for aquele com um índice de viscosidade de menos do que 120, ele é preferivelmente incluído na formulação em um nível menor do que 10 % em peso. Se o material brilhante for aquele com um índice de viscosidade maior do que 120, tal como o material brilhante derivado do Daqing bruto (que tem um índice de viscosidade de cerca de 135), ele pode ser incluído no óleo de motores diesel de velocidade média em um nível até 55 % em peso. Uma formulação preferida do óleo de motores diesel de velocidade média é aquela com um material brilhante derivado de Fischer-Tropsch.

Em uma forma de realização desta invenção, os óleos de motores diesel de velocidade média são produzidos com um componente de mistura redutor do ponto de derramamento. O componente de mistura redutor do ponto de derramamento é um tipo de óleo base lubrificante produzido de uma alimentação cérica. O componente de mistura redutor do ponto de derramamento é um produto céreo isomerizado com pesos moleculares relativamente elevados e propriedades particulares de ramificação, de tal modo que ele reduz o ponto de derramamento das misturas de óleo base lubrificante contendo-os. O componente de mistura do óleo base depressor do ponto de derramamento pode ser derivado ou de Fischer-Tropsch ou dos produtos de petróleo. Em uma forma de realização, o componente de mistura redutor do ponto de derramamento é um óleo base derivado do petróleo isomerizado tendo uma faixa de ebulição acima de cerca de 950 graus F (cerca de 510 graus C) e contém pelo menos 50 por cento em peso de parafinas. Preferivelmente o componente de mistura do óleo base depressor do ponto de derramamento terá uma faixa de ebulição acima de cerca de 1050 graus F (cerca de 565 graus C). Em uma segunda forma de realização, o

componente de mistura redutor do ponto de derramamento é um produto residual derivado de Fischer-Tropsch isomerizado tendo um ponto de derramamento que é 3 graus C mais elevado do que o ponto de derramamento do óleo base destilado com o qual ele é misturado. Um produto residual derivado de Fischer-Tropsch isomerizado preferido que serve bem como um componente de mistura redutor do ponto de derramamento tem um peso molecular médio entre cerca de 600 e cerca de 1100 e um grau médio de ramificação nas moléculas entre cerca de 6,5 e cerca de 10 ramificações alquílicas por 100 átomos de carbono. Os componentes de mistura redutores do ponto de derramamento são descritos em detalhes nos Pedidos de Patente U.S. 10/704031, depositado em 7 de novembro de 2003, e 10/839396, depositado em 4 de maio de 2004, ambos aqui completamente incorporados. Os óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção podem conter entre 1 e 80 % em peso de um componente de mistura de óleo base redutor do ponto de derramamento. Preferivelmente, eles não conterão nenhum aditivo convencional depressor do ponto de derramamento. Os aditivos convencionais depressoress do ponto de derramamento funcionam mediante minimização da formação de redes de cera e, dessa forma, reduzem a quantidade de óleo ligado inseparavelmente na rede. Exemplos de aditivos convencionais depressoress do ponto de derramamento incluem os polialquilmetacrilatos, os polímeros de éster de estireno, os naftalenos alquilados, os copolímeros de acetato de vinila etileno, e os polifumaratos. As taxas de aditivos convencionais depressoress do ponto de derramamento são tipicamente menores do que 0,5 % em peso.

Economia de Energia:

Nas formas de realização preferidas, os óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção reduzirá o uso de energia em pelo menos 1 % em comparação com os óleos de motores diesel de velocidade média da mesma graduação de viscosidade SAE produzidos com um óleo

base convencional do Grupo I ou do Grupo II. Isto é devido aos baixos coeficientes de tração de certos óleos base produzidos de alimentações céricas. Os óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção reduzirão o uso de energia quando o óleo base lubrificante produzido de uma

5 alimentação cérica usado no óleo de motores diesel de velocidade média tiverem um coeficiente de tração de menos do que uma quantidade calculada pela equação: Coeficiente de Tração = $0,009 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática em cSt}) - 0,001$, em que a Viscosidade Cinemática durante a medição do coeficiente de tração se situe entre 2 e 50 cSt; e em que o coeficiente de tração

10 seja medido em uma velocidade de rolamento média de 3 metros por segundo, uma relação de deslizamento para rolamento de 40 por cento, e uma carga de 20 Newtons. Adicionalmente o óleo base produzido de uma alimentação cérica pode ter uma espessura de película EHD maior do que uma quantidade calculada pela equação: espessura de película EHD em nanômetros = $(10,5 \times$

15 Viscosidade Cinemática em cSt) + 20, em que a Viscosidade Cinemática durante a medição da espessura da película EHD situa-se entre 2 e 50 cSt; medida em uma velocidade de arrasto de 3 metros por segundo, uma relação de deslizamento para rolamento de zero por cento, e uma carga de 20 Newtons. Os óleos base lubrificantes reduzidos de uma alimentação cérica

20 tendo aqueles baixos coeficientes de tração e espessuras de película EHD relativamente espessas, são apresentados no Pedido de Patente U.S. 10/835219, depositado em 29 de abril de 2004.

Os dados de tração foram obtidos com um Sistema de Medição de Tração MTM da PCS Instruments, Ltd. A unidade foi configurada com

25 uma bola polida de 19 mm de diâmetro (aço SAE AISI 52100) segundo um ângulo de 22° a um disco polido plano de 46 mm de diâmetro (aço SAE AISI 52100). As medições foram feitas em 40 °C, 70 °C, 100°C e 120 °C. A bola e o disco de aço foram conduzidos independentemente por dois motores em uma velocidade de rolamento médio de 3 metros/segundo e uma relação de

deslizamento para rolamento de 40 % [definida como a diferença na velocidade de deslizamento entre a bola e o disco dividida pela velocidade média da bola e do disco. $SRR = (Velocidade\ 1 - Velocidade\ 2) / ((Velocidade\ 1 + Velocidade\ 2)/2)$]. A carga sobre a bola/disco foi de 20
 5 Newton, resultando em um estresse de contato médio estimado de 0,546 GPa e um estresse de contato máximo de 0,819 GPa.

Cada dado do coeficiente de tração do óleo foi representado em gráfico em relação a seus dados respectivos da viscosidade cinemática em cada temperatura de teste (40 °C, 70 °C, 100°C e 120 °C). Isto é, uma
 10 viscosidade cinemática a 40°C do óleo [coordenada dos x] foi confrontada com seus dados de tração a 40°C (coordenada dos y), etc. Logo que a informação da viscosidade cinemática ficou geralmente apenas disponível a 40°C e 100 °C, as viscosidades cinemáticas a 70°C e 120°C foram estimadas dos dados a 40°C e a 100°C com o uso da Equação de Walther bem conhecida
 15 $[\text{Log}_{10}(\text{Log}_{10}(\text{vis} + 0,6)) = a - c * \text{Log}_{10}(\text{Temp, graus K})]$.

A Equação de Walther é a equação mais amplamente usada para estimar as viscosidades nas temperaturas ímpares e forma a base para os diagramas de viscosidade-temperatura da ASTM D341. Os resultados para cada óleo foram relatados em um ajuste linear dos dados do coeficiente de
 20 tração log versus a viscosidade cinemática em cSt. O resultado do coeficiente de tração para cada óleo na viscosidade cinemática de 15 cSt, e de outras viscosidades cinemáticas, foram retirados dos gráficos e colocados em tabelas.

Pacote Aditivo dos Óleos para Motores:

25 Os óleos para motores diesel de velocidade média desta invenção se distinguem dos óleos para motores de carros de passageiros e diesel para trabalhos pesados, pelo uso de um pacote aditivo formulado para proteger os mancais de prata. Os aditivos antidesgaste contendo zinco freqüentemente usados nos óleos de motores de carros de passageiros e diesel

para trabalhos pesados, em particular o ditiofosfato de zinco, podem danificar os mancais de prata. Os pacotes aditivos de óleos para motores úteis nesta invenção contêm baixa quantidade de zinco, geralmente menos do que 250 ppm de zinco, preferivelmente menos do que 100 ppm de zinco; e nas formas de realização preferidas não contêm qualquer ditiofosfato de zinco.

Os fornecedores de aditivo vendem pacotes aditivos formulados para protegerem os mancais de prata. Eles freqüentemente contêm a maioria dos componentes necessários para a mistura de um óleo de motores diesel de velocidade média. Tipicamente, o pacote aditivo de óleo para motores é usado em uma quantidade entre 5 e 20 % em peso para misturar com um alvo TBN específico. Quando da mistura de um óleo de motores diesel de velocidade média de multigradação, um melhorador do índice de viscosidade em uma quantidade entre cerca de 2,5 e 4 % é usualmente adicionado para aumentar a viscosidade a 100°C até a especificação, enquanto conserva boas propriedades em baixa temperatura. Ocasionalmente um aditivo depressor convencional do ponto de derramamento é também necessário. Exemplos de pacotes aditivos de óleo para motores diesel de velocidade média, que são formulados para proteger os mancais de prata e são úteis nesta invenção, são o OLOA[®] 2000 e o OLOA[®] 2939. O OLOA[®] 2000 contém menos do que 30 ppm de zinco e é designado para produzir um óleo de motor ferroviário de 10 e 17 TBN. O OLOA[®] 2939 contém menos do que 50 ppm de zinco e é designado para produzir um óleo de motor ferroviário de 10 e 13 TBN. OLOA[®] é uma marca comercial registrada da Chevron Oronite Company LLC. Os pacotes aditivos típicos que são formulados para proteger mancais de prata contêm um ou mais dos seguintes componentes (e misturas dos componentes), como a seguir: detergentes de fenatos de alquila, sulfonatos, salicilatos e carboxilato; dispersantes de succinimida, ésteres de succinato, *mannich* e fósforo; antioxidantes fenólicos, de sulfeto de amina e fenol sulfurizado; ácidos orgânicos, ésteres, ácidos graxos, compostos de

enxofre, compostos de fósforo, borato e compostos antidesgaste de molibdênio e/ou modificadores de atrito.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

5 Uma fração de destilados (FT-6.4) e duas frações de resíduos de destilados (FT-14 e FT-16) de óleo base lubrificante produzido da hidroisomerização de uma alimentação cérica derivada de Fischer-Tropsch, foram produzidas em uma usina piloto. A análise de FIMS foi conduzida em um espectrofotômetro Micromass Time-of-Flight. O emissor no Micromass
10 Time-of-Flight foi um emissor Carbotec 5um designado para operação FI. Um fluxo constante de pentafluoroclorobenzeno, usado como massa de travacão, foi liberado dentro do espectrômetro de massa através de um tubo capilar fino. A sonda foi aquecida de cerca de 50°C até 600°C em uma velocidade de 100°C por minuto. As propriedades destes óleos base
15 lubrificantes acham-se resumidas na Tabela 1.

TABELA 1

Propriedades	FT-6,4	FT-14	FT-16
Viscosidade em 100 °C, cSt	6,362	13,99	16,48
Índice de Viscosidade	153	157	149
% em peso de aromáticos	0,05896	0,0414	na
% em peso de olefinas	3,49	3,17	0,12
FIMS, % em peso			
Alcanos	68,1	59,0	61,5
1- Insaturações	31,2	40,2	38,1
2- Insaturações	0,7	0,8	0,4
3- Insaturações	0,0	0,0	0,0
4- Insaturações	0,0	0,0	0,0
5- Insaturações	0,0	0,0	0,0
6- Insaturações	0,0	0,0	0,0
Total	100,0	100,0	100,0
Moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica	28,4	37,8	38,4
Monocicloparafinas/Multicicloparafinas	39,6	46,3	95,0
Distribuição do Ponto de Ebulição, °F			na
T5	847	963	
T10	856	972	
T20	869	990	
T30	881	1006	
T50	905	1045	
T70	931	1090	
T80	946	1122	

	T90 T95	962 972	1168 1203	
Ponto de derramamento, °C		-23	-8	-26
Coeficiente de Tração			Não Testado	Não Testado
Visc (cst) / Coef. de Tração		6,4/0,01138 12,5/0,01732 15/0,0197 32/0,02415		

FT-6,4, FT-14 e FT-16 são todos exemplos dos óleos base lubrificantes preferidos úteis nos óleos para motores diesel de velocidade média desta invenção, isto é, eles têm menos do que 0,3 % em peso de aromáticos, mais do que 10 % em peso de moléculas com funcionalidade de cicloparafina, e uma relação de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínicas maior do que 15. FT-6.4 tem um índice de viscosidade maior do que uma quantidade definida por $28 \times \text{Ln}(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^\circ\text{C}) + 95$. O índice de viscosidade do FT-6,4 = $28 \times \text{Ln}(6,362) + 101,29 = 153$. O FT 6,4 também tem um coeficiente de tração muito baixo. Além disso, o FT-14e FT-16 também são composições de componente de mistura de óleo base redutor do ponto de derramamento e o FT-16 é um material brilhante derivado de Fischer-Tropsch.

EXEMPLO 2

Três misturas de óleo de motores de ferrovia tendo uma graduação de viscosidade SAE 20W-40. e uma 17 TBN, foram preparadas pela mistura ou de FT-6,4 ou de FT-6,4 com FT-14, com um pacote aditivo comercial de óleo para motores de ferrovia tendo menos do que 30 ppm de zinco, OLOA[®] 2000. Duas das misturas, RREO A e RREO B, também continham um material brilhante derivado do Daqing não refinado. O material brilhante derivado do Daqing não refinado é diferente da maioria dos material brilhante s comercialmente disponíveis, já que ele tem um índice de viscosidade mais elevado, geralmente maior do que 120, tipicamente de cerca de 135. Nenhuma das três misturas continha qualquer melhorador do índice de viscosidade ou aditivo convencional depressor do ponto de derramamento. Os

três óleos para motores de ferrovia foram testados quanto à viscosidade cinemática em 100 °C, GE HTHS (final), à viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15 °C, e densidade em 60 °F (15,6 °C). As propriedades do material brilhante derivado do Daqing não refinado usado nas misturas são resumidas na Tabela II. As composições da formulação e os dados do teste são resumidos na Tabela III.

TABELA II

	Material brilhante Derivado de Daqing não refinado
Viscosidade a 100 °C, cSt	21.45
Índice de Viscosidade	137
Ponto de Derramamento, °C	-21
Ponto de Ebulição T10, °F	989
Ponto de Ebulição T10, °F	1253

TABELA III

		RREO A	RREO B	RREO C
OLOA® 2000, % em peso		15,74	15,74	15,74
VII – OLOA® 167, % em peso		0	0	0
PPD, % em peso		0	0	0
FT-6.4, % em peso		35,35	36,84	12,64
FT-14, % em peso o		0	0	71,62
Material brilhante derivado do Daqing não refinado, % em peso %		48,91	47,42	0
Vis @ 100°C	12,6 -16,3	15,60	15,28	15,22
GE FITHS, cP (inicial)		12,4	na	na
GE HTHS, cP (final)	10,8 min	11,8	na	na
CCS, -15°C cP (9500 max para 20W)		4784	4436	4240

na = não disponível

EXEMPLO 3

Uma mistura de óleo para motor ferroviário tendo uma graduação de viscosidade SAE 20W-40 e uma TBN 17, é preparada pela mistura de FT-6,4 com FT-16, com o mesmo pacote aditivo comercial de óleo para motores de ferrovia, usado nos exemplos anteriores. A mistura não contém nenhum melhorador do índice de viscosidade ou aditivo depressor do ponto de derramamento convencional. O óleo para motores de ferrovia é testado quanto à viscosidade cinemática em 100 °C, GE HTHS (final), e viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15 °C. A

composição da formulação e os dados do teste são resumidos na Tabela IV.

TABELA IV

		RREO D
OLOA® 2000, %-p		15.74
VII – OLOA® 167, %-p		0
P PD, %-p		0
FT-6.4, %-p		13.78
FT-16, %-p		70.48
Vis @ 100°C	12.6 -16.3	15.3
GE HTHS (final), cP	10.8 min	>10.8
CCS, -15°C cP (9500 máx para 20W)		<4200

na = não disponível

Este exemplo do óleo para motores de ferrovia tem um VI ainda maior e viscosidade CCS menor do que os três exemplos anteriores. Isto é por causa da combinação dos dois diferentes óleos base lubrificantes desejáveis, um dos quais é um material brilhante derivado de Fischer-Tropsch com um índice de viscosidade maior do que 120 (FT-16).

EXEMPLO 4

Sete diferentes misturas de comparação do óleo para motores de ferrovia foram feitas com os óleos base convencionais do Grupo I ou Grupo II comercialmente disponíveis. Estes óleos são representativos dos óleos para motores diesel de velocidade média, que eram disponíveis antes desta invenção. Todos estes sete óleos para motores de ferrovia foram misturados para se obter uma graduação da viscosidade SAE 40 ou SAE 20W-40, e 17 TBN. As misturas SAE20W-40 continham entre um a três diferentes óleos base lubrificantes, mais do que 2 % em peso de melhorador do índice de viscosidade, e nenhum aditivo depressor convencional do ponto de derramamento. Nestas misturas, o melhorador do índice de viscosidade foi necessário para ajudar a prover a viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio para proporcionar o desempenho da graduação “W” do inverno. As composições da formulação e os dados de teste são resumidos na Tabela V.

Tabela V

	LIMITES	RREO 1 de Comparação 20W/40	RREO 2 de Comparação 20W/40	RREO 3 de Comparação 20W/40	RREO 4 de Comparação 20W/40	RREO 5 de Comparação 20W/40	RREO 6 de Comparação 20W/40	RREO 7 de Comparação 40
Graduação SAE alvo								
OLOA® 2000, %-p		15,74	15,74	15,74	15,74	15,74	15,74	15,74
VII - OLOA® 167, %-p		3,46	3,54	3,65	2,45	3,59	2,03	0
PPD %-p		0	0	0	0	0	0	0
Primeiro óleo base %-p		Óleo neutro de Chevron 220R 29,8	Óleo neutro de Chevron 220R 30,0	Exxon 150LP 23,21	Exxon 150LP 19,0	Exxon 300SN 64,9	Exxon 150LP 24,5	Exxon 600SN 84,26
Segundo óleo base %-p		Óleo neutro de Chevron 600R 36,0	Óleo neutro de Chevron 600R 33,2	Exxon 600SN 57,4	Exxon 600SN 63,0	Exxon 600SN 15,8	Exxon 600SN 57,7	Nenhum
Terceiro óleo base %-p		Witco 2033- 100 15,0	RAFFENE® 750L 18,0	Nenhum	Nenhum	Nenhum	Nenhum	Nenhum
Total		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Viscosidade a 100°C		15,2	15,35	15,44	15,3	15,3	15,35	15,77
GE HTHS (final), cP		11,1	11,1	11	11,9	11,0	11,3	13,4
Graduação SAE alvo		20W/40	20W/40	20W/40	20W/40	20W/40	20W/40	40
CCS, -10°C cP	(4500 max para 20W)	4195	4570	4290	4440	4285	4213	na
CCS, -15°C cP	(9500 max para 20W)	7545	8210	na	8670	Na	na	16669

na = não disponível

RAFFENE® é uma marca comercial registrada da San Joaquin Refining Company, Inc.

Não obstante várias destas misturas atendam às exigências para o óleo para motores SAE 20W-40, nenhuma delas, mesmo com a adição do melhorador do índice de viscosidade OCP (OLOA 167) teve a viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio desejada dos óleos de motores diesel de velocidade média desta invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Óleo lubrificante, caracterizado pelo fato de compreender:

a) um óleo de base lubrificante produzido de uma alimentação
cérica;

5 b) um pacote aditivo de óleo de motores formulado para
proteger mancais de prata, e

c) menos do que 2,0 % em peso do melhorador do índice de
viscosidade;

10 em que o óleo lubrificante tem uma viscosidade do simulador
de acionamento a manivela a frio em -15°C menor do que 7000 cP, um GE
HTHS (final) de pelo menos 10,8 cP, e um TBN entre 8 e 20.

2. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado pelo fato de que o óleo base lubrificante, produzido de uma
alimentação cérica, tem:

15 a) menos do que 0,3 % em peso de aromáticos;

b) mais do que 10 % em peso de moléculas com
funcionalidade cicloparafínica;

20 c) uma relação de moléculas com funcionalidade
monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica
maior do que 15.

3. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado pelo fato de que o TBN situa-se entre 10 e 20.

25 4. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 2,
caracterizado pelo fato de que o óleo base lubrificante tem menos do que 0,07
% em peso de aromáticos.

5. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado pelo fato de que o óleo base lubrificante tem um índice de
viscosidade maior do que $28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática em } 100^\circ\text{C}) + 95$.

6. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende um material brilhante tendo um índice de viscosidade maior do que 120.

5 7. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que não contém nenhum melhorador do índice de viscosidade.

8. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que não contém ditiofosfato de zinco.

10 9. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é um SAE 15W-XX, SAE 20W-XX ou SAE 25W-XX, em que XX é selecionado do grupo consistindo em 40, 50 e 60.

10. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que tem uma viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15°C menor do que 5000 cP.

15 11. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende um componente de mistura de óleo base redutor do ponto de derramamento.

20 12. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o componente de mistura de óleo base redutor do ponto de derramamento é selecionado do grupo de: a) um produto residual derivado de Fischer-Tropsch isomerizado tendo um peso molecular médio entre cerca de 600 e cerca de 1100, e um grau médio de ramificação nas moléculas entre cerca de 6,5 e cerca de 10 ramificações alquila por 100 carbonos, b) um óleo base derivado de petróleo isomerizado tendo uma faixa de ebulição acima de cerca de 510 graus C (cerca de 950 graus F), e contendo
25 pelo menos 50 por cento em peso de parafinas, e c) misturas destes.

13. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de adicionalmente não compreender nenhum aditivo depressor convencional do ponto de derramamento selecionado do grupo consistindo em polialquilmetacrilatos, polímeros de éster de estireno,

naftalenos alquilados, copolímeros de acetato vinil etileno, e polifumaratos.

14. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente atende às especificações para a Electro Motive Division ou a General Electric.

5 15. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a alimentação cérica é derivada de Fischer-Tropsch.

10 16. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pacote aditivo de óleo para motores tem menos do que 250 ppm de zinco.

17. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o pacote aditivo de óleo para motores tem menos do que 100 ppm de zinco.

15 18. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o pacote aditivo de óleo para motores contém um ou mais dos seguintes componentes: detergente de fenato de alquila, sulfonato, salicilato e carboxilato; dispersantes de succinimida, ésteres de succinato, *mannich* e fósforo; antioxidantes fenólicos, de sulfeto de amina e fenol sulfurizado; ácidos orgânicos, ésteres, ácidos graxos, composto de enxofre, composto de fósforo, borato e composto antidesgaste de molibdênio
20 e/ou modificador do atrito.

19. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pacote aditivo de óleo para motores é OLOA[®] 2000 ou OLOA[®] 2939.

25 20. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que não tem nenhum aditivo adicional depressor do ponto de derramamento convencional.

21. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o aditivo depressor do ponto de derramamento

convencional é selecionado do grupo consistindo em polialquilmetacrilatos, polímeros éster de estireno, naftalenos alquilados, copolímeros de acetato de vinil etileno, e polifumaratos.

5 22. Óleo lubrificante, caracterizado pelo fato de que compreende:

a) entre 5 e 88 % em peso de óleo base lubrificante produzido de uma alimentação cérica;

b) entre 5 e 20 % em peso de pacote aditivo de óleo para motores formulado para proteger mancais de prata;

10 c) entre menos do que 10 % e 55 % em peso, e não incluindo 0% em peso, de material brilhante tendo um índice de viscosidade maior do que 120, e

d) nenhum melhorador do índice de viscosidade ou aditivos depressores do ponto de derramamento convencional;

15 em que o óleo lubrificante tem uma viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15°C menor do que 7000 cP.

23. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que a viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15°C é menor do que 5000 cP.

20 24. Processo para produzir um óleo lubrificante, o processo caracterizado pelo fato de que compreende:

a) selecionar um óleo base lubrificante, produzido de uma alimentação cérica, tendo:

i. menos do que 0,3 % em peso de aromáticos,

25 ii. mais do que 10 % em peso de moléculas tendo funcionalidade cicloparafínica,

iii. uma relação de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 15; e

b) misturar o óleo base lubrificante com um pacote aditivo de óleo para motores formulado para proteger mancais de prata, e tendo menos do que 2,0 % em peso de melhorador do índice de viscosidade;

5 em que o óleo lubrificante tem uma viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15°C menor do que 7000 cP, um GE HTHS (final) de pelo menos 10,8 cP, e um TBN entre 8 e 20.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o óleo base lubrificante tem menos do que 0,07 % em peso de aromáticos.

10 26. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que a alimentação cérica é derivada de Fischer-Tropsch.

27. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que inclui a etapa adicional de adicionar um material brilhante ao óleo base lubrificante.

15 28. Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o material brilhante tem um índice de viscosidade maior do que 120.

29. Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o material brilhante é derivado de Fischer-Tropsch.

20 30. Método para operar um motor ferroviário, o método caracterizado pelo fato de que compreende usar um óleo lubrificante no motor ferroviário, em que o óleo lubrificante tem:

a) menos do que 100 ppm de zinco;

25 b) uma viscosidade do simulador de acionamento a manivela a frio em -15°C menor do que 7000 cP;

c) um GE HTHS (final) de pelo menos 10,8 cP; e

d) um TBN entre 8 e 20.

31. Método para operar um motor ferroviário de acordo com a reivindicação 30, o método caracterizado pelo fato de que o óleo lubrificante

compreende um óleo base lubrificante produzido de uma alimentação cérica, em que o óleo base lubrificante compreende:

- a) menos do que 0,3 % em peso de aromáticos;
- b) mais do que 10 % em peso de moléculas tendo
- 5 funcionalidade cicloparafínica; e
- c) uma relação de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 15.

32. Método para operar um motor ferroviário de acordo com a reivindicação 30, o método caracterizado pelo fato de que o óleo lubrificante

10 compreende

- a) entre 5 e 88 % em peso de óleo base lubrificante produzido de uma alimentação cérica;
- b) entre 5 e 20 % em peso do pacote aditivo de óleo para
- 15 motores formulado para proteger mancais de prata;
- c) até 55 % em peso de material brilhante tendo um índice de viscosidade maior do que 120; e
- d) nenhum melhorador do índice de viscosidade ou aditivos depressoress convencionais do ponto de derramamento.

20 33. Método para operar um motor ferroviário de acordo com a reivindicação 31, o método caracterizado pelo fato de que a alimentação cérica é derivada de Fischer-Tropsch.

34. Método para operar um motor ferroviário de acordo com a reivindicação 31, o método caracterizado pelo fato de que o uso de energia é

25 reduzido em pelo menos 1 % em comparação com a operação do motor ferroviário com um óleo de motor da mesma graduação de viscosidade SAE produzido com um óleo base convencional do Grupo I ou do Grupo II.

RESUMO

“ÓLEO LUBRIFICANTE, PROCESSO PARA PRODUZIR UM ÓLEO LUBRIFICANTE E MÉTODO PARA OPERAR UM MOTOR FERROVIÁRIO”

5 Um óleo lubrificante tendo uma viscosidade CCS em -150°C menor do que 7000 cP, boa estabilidade ao cisalhamento, e um TBN entre 8 e 20, compreendendo: a) um óleo de base lubrificante produzido de uma alimentação cérica, b) um pacote aditivo de óleo de motores formulado para proteger mancais de prata, e c) menos do que 2,0 % em peso do melhorador do índice de viscosidade. Também um processo para produzir um óleo lubrificante tendo uma viscosidade CCS em -15°C menor do que 7000 cP, boa estabilidade do cisalhamento, e um TBN entre 8 e 20. Adicionalmente, um óleo lubrificante tendo baixa viscosidade CCS compreendendo quantidades especificadas de óleo lubrificante de base produzido de uma alimentação cérica, pacote aditivo de óleo de motor formulado para proteger mancais de prata, até 55 % em peso de material brilhante (óleo límpido e isento de umidade) com um VI maior do que 120, e nenhum melhorador do índice de viscosidade ou aditivos depressores convencionais do ponto de escoamento. Igualmente, um método para operar um motor ferroviário com o uso do óleo lubrificante desta invenção.

10

15

20