



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

(21) **PI0617637-2 A2**

(22) Data de Depósito: 17/10/2006
(43) Data da Publicação: 02/08/2011
(RPI 2117)



(51) Int.Cl.:
C10M 169/04 2006.01
C10M 107/02 2006.01
C10N 20/02 2006.01
C10N 40/26 2006.01

(54) Título: **ÓLEO DE MOTOR A GASOLINA DE DOIS TEMPOS, MÉTODO PARA REDUZIR A FUMAÇA OBSERVÁVEL EMITIDA DE UM MOTOR A GASOLINA DE DOIS TEMPOS, E, USO DE UM LUBRIFICANTE**

(57) Resumo: ÓLEO DE MOTOR A GASOLINA DE DOIS TEMPOS, MÉTODO PARA REDUZIR A FUMAÇA OBSERVÁVEL EMITIDA DE UM MOTOR A GASOLINA DE DOIS TEMPOS, E, USO DE UM LUBRIFICANTE índice de fumaça de um motor de dois tempos é melhorado pela utilização com o lubrificante de motor de um óleo de motor de dois tempos que compreende uma quantidade maior de um óleo de base GTL.

(30) Prioridade Unionista: 06/10/2006 US 11/544057,
21/10/2005 US 60/728850

(73) Titular(es): Exxonmobil Research And Engineering Company

(72) Inventor(es): Daniel F. Ryan, Jacob J. Habeeb, Paul J. Berlowitz, Richard A. McEvoy

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006040424 de 17/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/050352 de 03/05/2007

“ÓLEO DE MOTOR A GASOLINA DE DOIS TEMPOS, MÉTODO PARA REDUZIR A FUMAÇA OBSERVÁVEL EMITIDA DE UM MOTOR A GASOLINA DE DOIS TEMPOS, E, USO DE UM LUBRIFICANTE”

Campo da Invenção

5 Esta invenção refere-se a uma composição lubrificante útil como um óleo lubrificante de motor de dois tempos. Mais particularmente, esta invenção refere-se a um óleo lubrificante de dois tempos caracterizado por suas características de geração de fumaça baixa.

Fundamentos da Invenção

10 Motores a gasolina de dois tempos têm encontrado uso amplo em uma grande variedade de equipamento de jardim e de recreação. Por exemplo, motores de dois tempos são usados em cortadores de grama, cerras de corrente, cortadores de corda, motocicletas, veículos motorizados para neve e motores externos marinhos para mencionar uns poucos.

15 Motores a gasolina de dois tempos são operados usando uma mistura de gasolina e um lubrificante em proporções determinadas.

 Lubrificantes de motor de dois tempos são tipicamente formulados com um óleo mineral lubrificante ou óleo de base sintético, uma variedade de aditivos para melhorar as características de desempenho e um
20 solvente para melhorar a miscibilidade do lubrificante com gasolina.

 Emissões de hidrocarboneto dos motores de dois tempos, em virtude de seu projeto básico, tendem a ultrapassar emissões de motor de quatro ciclos comparáveis. Além disso, os avanços tecnológicos para reduzir emissões dos motores de quatro ciclos não têm
25 sido bem sucessivamente adaptados nos motores de dois tempos. Como conseqüência, há uma preocupação crescente sobre as emissões, tal como fumaça visível, produzidas pelos motores a gasolina de dois tempos.

 Poucos aditivos redutores de fumaça estão comercialmente

disponíveis para formuladores de lubrificantes de dois tempos. Alguns, como aqueles que contêm metais, são ambientalmente indesejáveis; e outros, como poliisobutilenos, contribuem para depósitos e obstrução em porta de exaustão o que resulta em desgaste por atrito e perda de potência. Matérias-primas base
5 sintéticas conhecidamente reduzem fumaça em motores de dois tempos, mas são ineficazes em termos de custo.

Assim há uma necessidade de uma composição de lubrificante de motor a gasolina de dois tempos que atenda aos critérios de desempenho padrão, seja efetivo em termos de custo e possua boas características de
10 emissão de fumaça.

Sumário da Invenção

Basicamente, a presente invenção é predicada sobre a descoberta de que um óleo de motor de dois tempos que compreende uma quantidade de óleo de base GTL possui um índice de fumaça maior do que
15 cerca de 75.

Conseqüentemente, uma modalidade da invenção é uma composição de óleo de motor de dois tempos compreendendo uma quantidade maior de um óleo de base lubrificante GTL e uma quantidade efetiva de pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de aditivos de pressão
20 extrema, agentes antiespumantes, depressores de ponto de fluidez, inibidores de ferrugem, antioxidantes, detergentes, dispersantes e solventes de hidrocarboneto.

Outra modalidade da invenção é um método para reduzir a fumaça observável emitida de um motor a gasolina de dois tempos pelo uso
25 de um lubrificante compreendendo um óleo de base GTL.

Estas e outras modalidades tornar-se-ão evidentes a partir da descrição detalhada que segue.

Descrição Detalhada da Invenção

Os óleos base GTL de acordo com a invenção são materiais de

viscosidade lubrificante que são geralmente derivados de hidrocarbonetos, por exemplo, hidrocarbonetos sintéticos cerosos, que são eles mesmos derivados de compostos contendo carbono gasosos mais simples, compostos contendo hidrogênio, e/ou elementos como alimentações. Óleos base e matérias-primas base GTL incluem isomeratos de cera, compreendendo, por exemplo, hidrocarbonetos cerosos sintetizados hidroisomerizados ou iso-removidos de cera, material de Fischer-Tropsch (F-T) hidroisomerizado ou iso-removidos de cera (i.e., hidrocarbonetos, hidrocarbonetos cerosos, ceras e oxigenados análogos), preferivelmente hidrocarbonetos cerosos F-T hidroisomerizados ou iso-removidos de cera, ou ceras sintetizadas hidroisomerizadas ou iso-removidos de cera, ou misturas dos mesmos.

Óleos base e matérias-primas base GTL derivados de materiais GTL, especialmente óleos base e matérias-primas base derivados de material F-T hidroisomerizado/ iso-removidos de cera são caracterizados tipicamente como possuindo viscosidades cinéticas a 100°C de cerca de 2 cSt a cerca de 50 cSt, preferivelmente de cerca de 3 cSt a cerca de 30 cSt, mais preferivelmente de cerca de 3,5 cSt a cerca de 25 cSt, como exemplificado por um matéria-prima base GTL derivado por iso-remoção de cera F-T, que possui uma viscosidade cinemática de cerca de 4 cSt a 100°C e um índice de viscosidade de cerca de 130 ou maior. Referência aqui à viscosidade cinemática refere-se a uma medição feita pelo método ASTM D445.

Óleos base e matérias-primas base GTL derivados de materiais GTL, especialmente óleos base e matérias-primas base derivados de material F-T hidroisomerizado/iso-removido de cera são adicionalmente caracterizados como possuindo pontos de fluidez de cerca de -5°C ou menor, preferivelmente de cerca de -10°C ou menor, mais preferivelmente de cerca de -15°C ou menor, ainda mais preferivelmente de cerca de -20°C ou menor, e sob algumas condições podem possuir pontos de fluidez vantajosos de cerca de -25°C ou menor, com pontos de fluidez úteis de cerca de -30°C a cerca de -

40°C ou menor. Referências aqui ao ponto de fluidez referem-se à medição feita por ASTM D97 e pelas versões automatizadas similares.

Os óleos base e matérias-primas base GTL derivados de materiais F-T, especialmente óleos base e matérias-primas base derivados de material F-T hidroisomerizado/iso-removido de cera também são caracterizados como possuindo índices de viscosidade de 80 ou maior, preferivelmente 100 ou maior, e mais preferivelmente 120 ou maior. Adicionalmente, em certos casos particulares, o índice de viscosidade destas matérias-primas base pode ser preferivelmente de 130 ou maior, mais preferivelmente de 135 ou maior, e ainda mais preferivelmente de 140 ou maior. Por exemplo, Óleos base e matérias-primas base GTL que derivados de materiais GTL preferivelmente materiais F-T especialmente cera F-T geralmente possuem um índice de viscosidade de 130 ou maior. Referências aqui ao índice de viscosidade referem-se ao método ASTM D2270.

Em adição, os óleos base e matérias-primas base são tipicamente elevadamente parafínicos (>90% saturados), e podem conter misturas de monocicloparafinas e multicicloparafinas em combinação com isoparafinas não-cíclicas. A razão de conteúdo naftênico (i.e., cicloparafina) em tais combinações varia com o catalisador e a temperatura usados. Ademais, os óleos base e matérias-primas base GTL tipicamente possuem conteúdo de nitrogênio e de enxofre muito baixo, geralmente contendo menos do que cerca de 10 ppm, e mais tipicamente menos do que cerca de 5 ppm de cada um destes elementos. O conteúdo de nitrogênio e de enxofre de óleo de base e matéria-prima base GTL obtidos pela hidroisomerização/iso-remoção de cera de material F-T, especialmente cera F-T é essencialmente zero.

Composições úteis de óleos base e matérias-primas base GTL, óleos base e matérias-primas base derivados de material F-T hidroisomerizado ou iso-removido de cera, óleos base e matérias-primas base hidroisomerizados/iso-removidos de cera derivados de cera, tais como

isomeratos/iso-removidos de cera de cera, são citados em Patentes U.S. 6.080.301 e 6.165.949 por exemplo.

Em uma modalidade preferida o material GTL é um material derivado de processo de síntese de F-T. Em um processo de síntese de F-T, um gás de síntese compreendendo uma mistura de H_2 e CO é cataliticamente convertido em hidrocarbonetos e preferivelmente hidrocarbonetos líquidos. A razão em moles de hidrocarboneto para monóxido de carbono pode variar amplamente de cerca de 0,5 a 4, mas está tipicamente dentro da faixa de cerca de 0,7 a 2,75 e preferivelmente de cerca de 0,7 a 2,5. Como é bem sabido, os processos de síntese F-T incluem processos nos quais o catalisador está na forma de um leito fixo, um leito fluidizado ou como uma lama de partículas de catalisador em um líquido de lama de hidrocarboneto. A razão em mol estequiométrica para uma reação de síntese de F-T é 2,0, mas por motivos para uso de uma razão diferente da estequiométrica como é sabido por aquelas pessoas experientes na arte. Em um processo de síntese de hidrocarboneto em lama de cobalto a razão em mol de alimentação de H_2 para CO é tipicamente de cerca de 2,1/1. O gás de síntese compreendendo uma mistura de H_2 e CO é borbulhado para dentro do fundo da lama e reage na presença do catalisador particulado de síntese de F-T no líquido de lama em condições efetivas para formar hidrocarbonetos, cuja uma porção é líquida nas condições de reação e que compreende o líquido de lama de hidrocarboneto. O líquido de hidrocarboneto sintetizado é separado das partículas de catalisador como filtrado por meio tal como filtração, embora outro meio de separação tal como centrifugação possa ser usado. Alguns dos hidrocarbonetos sintetizados sai no topo do reator de síntese de hidrocarboneto como vapor, juntamente com gás de síntese não reagido e outros produtos de reação gasosos. Alguns destes vapores de hidrocarboneto no topo são tipicamente condensados para líquido e combinados com o filtrado líquido de hidrocarboneto. Assim, o ponto de ebulição inicial do filtrado pode variar dependendo de se ou não um pouco

dos vapores de hidrocarboneto condensados tem sido combinado com ele. Condições de processo de síntese de hidrocarboneto em lama podem variar um pouco dependendo do catalisador e dos produtos desejados. Condições típicas efetivas para formar hidrocarbonetos compreendendo em sua maior

5 parte parafinas C_5+ , (e.g., C_5+-C_{200}) e preferivelmente parafinas $C_{10}+$, em um processo de síntese de hidrocarboneto em lama empregando um catalisador compreendendo um componente cobalto suportado incluem, por exemplo, temperaturas, pressões e velocidades espaciais horárias dentro da faixa de cerca de 160-454°C, 551-4.137 kPa e 100-40.000 V/h/N, expressada como

10 volumes padrão de mistura gasosa de CO e H_2 (0°C, 101,3 kPa) por hora por volume de catalisador, respectivamente. É preferido que a reação de síntese de hidrocarboneto seja conduzida sob condições nas quais nenhuma reação de deslocamento de gás de água ocorre ou ocorre reação de deslocamento de gás de água apenas limitada e mais preferivelmente sem ocorrência de reação de

15 deslocamento de gás de água durante a síntese de hidrocarboneto. Também é preferido conduzir a reação sob condições para alcançar um alfa de pelo menos 0,85, preferivelmente pelo menos 0,9 e mais preferivelmente pelo menos 0,92, de modo a sintetizar mais dos hidrocarbonetos de peso molecular mais alto mais desejáveis. Isto tem sido alcançado em um processo em lama

20 usando um catalisador contendo um componente cobalto de catalisador. Aquelas pessoas experientes na arte sabem que pelo alfa quer-se dar o significado de alfa cinético de Schultz-Flory. Embora tipos adequados de catalisador de reação de F-T compreendam, por exemplo, um ou mais metais catalíticos do Grupo VIII tais como Fe, Ni, Co, Ru e Re, é preferido que o

25 catalisador compreenda um componente catalítico de cobalto. Em uma modalidade o catalisador compreende quantidades cataliticamente efetivas de Re, Ru, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg e La sobre um material de suporte inorgânico, preferivelmente um que compreende um ou mais óxidos de metal refratários. Suportes preferidos para catalisadores contendo cobalto

compreendem particularmente titânico. Catalisadores úteis e sua preparação são conhecidos e ilustrativos, mas exemplos não limitantes podem ser encontrados, por exemplo, em Patentes U.S. 4.568.663; 4.663.305; 4.542.122; 4.621.072 e 5.545.674.

5 Preferivelmente, o material ceroso de F-T é um possuindo um ponto de ebulição inicial dentro da faixa de cerca de 343°C a 371°C e preferivelmente ferve continuamente até um ponto final de pelo menos 565,6°C.

O material ceroso é hidroprocessado para produzir um óleo de
 10 base GTL. Tais técnicas de hidroprocessamento são bem conhecidas na arte. Com relação a isto veja, por exemplo, outros catalisadores de isomerização e processos para hidrocraqueamento/hidroisomerização/iso-remoção de cera de materiais GTL e/ou de materiais cerosos em óleo de base ou matéria-prima base são descritos, por exemplo em Patentes U.S. 2.817.693; 4.900.407;
 15 4.937.399; 4.975.177; 4.921.594; 5.059.299; 5.200.382; 5.516.740; 5.182.248; 5.290.426; 5.580.442; 5.976.351; 5.935.417; 5.885.438; 5.965.475; 6.190.532; 6.375.830; 6.332.974; 6.103.099; 6.025.305; 6.080.301; 6.096.940; 6.620.312; 6.676.827; 6.383.366; 6.475.960; 5.059.299; 5.977.425; 5.935.416; 4.923.588; 5.158.671; e 4.897.178; EP
 20 0324528 (131), EP 0532116 (B1), EP 0532118 (B1), EP 0537815 (B1), EP 0583836 (B2), EP 0666894 (132), EP 0668342 (131), EP 0776959 (A3), WO 97/031693 (A1), WO 02/064710 (A2), WO 02/064711 (A1), WO 02/070627 (A2), WO 02/070629 (A1), WO 03/033320 (A1) bem como em Patentes Britânicas 1.429.494; 1.350.257; 1.440.230; 1.390.359; WO 99/45085 e WO
 25 99/20720. Processos particularmente favoráveis são descritos em Pedidos de Patente Européia 464546 e 464547. Processos usando alimentações de cera F-T são descritos em Patentes U.S. 4.594.172; 4.943.672; 6.046.940; 6.475.960; 6.103.099; 6.332.974; e 6.375.830.

O óleo de base GTL compreende uma quantidade maior da

composição total da invenção. Tipicamente, compreenderá mais do que 55 por cento em volume da composição e preferivelmente mais do que cerca de 60 por cento em volume da composição.

Em adição a compreender uma quantidade maior de um óleo de base GTL, a composição de lubrificante inclui aditivos de desempenho de dois tempos conhecidos na arte e selecionados do grupo consistindo de aditivos de pressão extrema, agentes antiespumantes, depressores de ponto de fluidez, inibidores de ferrugem, antioxidantes, detergentes, dispersantes e solventes de hidrocarboneto. Tais aditivos são usados em quantidades efetivas, tipicamente dentro da faixa de 0,1 por cento em peso a cerca de 15,0 por cento em peso baseado no peso total da composição.

Quando misturada com em uma quantidade efetiva com gasolina e alimentada a um motor de dois tempos, a composição de lubrificante resulta em emissões de motor possuindo fumaça observável reduzida. De fato, uso das composições da invenção proporcionará emissões de motor possuindo um índice de fumaça maior do que cerca de 75 conforme medido pelo teste JASO M 342-92. Este teste foi estabelecido pela Society of Automotive Engineers of Japan (JSAE) para motores de dois tempos e publicado pela Japan Automotive Standards Organization (JASO).

Os exemplos que seguem servem para ilustrar a invenção.

Exemplos

Dois óleos foram avaliados para propriedades de geração de fumaça de acordo com o teste JASO M 342-92. Neste teste o resultado é expressado como um Índice de Fumaça e é referido contra um óleo de dois tempos padrão com um índice de fumaça de 100. Quanto maior o índice de fumaça, maior é a redução nas emissões de fumaça. O óleo de base GTL usado tinha um VI de 142, uma KV @ 40°C de 23,99 e @ 100°C de 5,05 e um ponto de fluidez de -24°C.

A composição dos óleos de teste é dada na Tabela 1 abaixo.

TABELA 1

Componentes	Comparativo 1 Percentagem em Volume	Exemplo 1 Percentagem em Volume
Matéria-prima Base GTL	0,0	62,6
Matéria-prima Base 150 N	45,6	0,0
Matéria-prima Base 300N	17,0	0,0
Embalagem de Aditivo	5,0	5,0
Lubrizol 682F		
Acryloid 54 70	0,4	0,4
Solvente Varsol 3189	20,0	20,0

As viscosidades cinemáticas das composições são dadas na

TABELA 2.

TABELA 2

	<u>Comparativo</u>	<u>Exemplo 1</u>
KV @ 400C, cSt	25,18	30,44
KV @ 1000C, cSt	5,95	5,78

5 O índice de fumaça para a composição convencional comparativa verificado foi de 65, enquanto que aquele para a composição de Exemplo verificado foi significativamente melhor a 78.

REIVINDICAÇÕES

1. Óleo de motor a gasolina de dois tempos, caracterizado pelo fato de compreender:

uma quantidade maior de óleo de base GTL; e

5 uma quantidade efetiva de pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de aditivos de pressão extrema, agentes antiespumantes, depressores de ponto de fluidez, inibidores de ferrugem, antioxidantes, detergentes, dispersantes e solventes de hidrocarboneto.

10 2. Óleo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo de base GTL possui uma viscosidade cinemática a 100°C de cerca de 2 cSt a cerca de 50 cSt e um VI maior do que 80.

3. Óleo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que óleo de base GTL é derivado de uma cera F-T.

15 4. Óleo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o óleo de base GTL contém misturas de cicloparafinas.

5. Óleo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o citado óleo possui um índice de fumaça maior do que cerca de 75.

20 6. Método para reduzir a fumaça observável emitida de um motor a gasolina de dois tempos, caracterizado pelo fato de compreender:

proporcionar o motor sob condições de uso com uma gasolina e uma composição de lubrificante na qual a composição de lubrificante compreende uma quantidade maior de um óleo de base lubrificante GTL.

25 7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o óleo de base GTL possui uma viscosidade cinemática a 100°C de cerca de 2 cSt a cerca de 50 cSt e um VI maior do que cerca de 80.

8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o óleo de base GTL é derivado de uma cera F-T.

9. Motor de combustão interna de dois tempos compreendendo

um lubrificante, caracterizado pelo fato de que compreende:

uma quantidade maior de um óleo de base GTL; uma quantidade efetiva de pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de aditivos de pressão extrema, agentes antiespumantes, 5 depressores de ponto de fluidez, inibidores de ferrugem, antioxidantes, detergentes, dispersantes e solventes de hidrocarboneto; e na qual o índice de fumaça resultante do lubrificante é maior do que cerca de 75.

10. Motor de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o óleo de base GTL possui uma viscosidade cinemática a 100°C de 10 cerca de 2 cSt a cerca de 50 cSt e um VI maior do que cerca de 80.

11. Motor de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o óleo de base GTL é derivado de uma cera F-T.

RESUMO

“ÓLEO DE MOTOR A GASOLINA DE DOIS TEMPOS, MÉTODO PARA REDUZIR A FUMAÇA OBSERVÁVEL EMITIDA DE UM MOTOR A GASOLINA DE DOIS TEMPOS, E, USO DE UM LUBRIFICANTE”

- 5 O índice de fumaça de um motor de dois tempos é melhorado pela utilização com o lubrificante de motor de um óleo de motor de dois tempos que compreende uma quantidade maior de um óleo de base GTL.