

У відповідності з 35 U.S.C. §119 дана заявка стверджує пріоритетність попередньої заявки №60/062,824. Розроблені високоефективні базові компоненти мастильних машинних масел, що мають унікальні композиційні характеристики та демонструють найкращі властивості в умовах низьких температур.

Високоефективні базові компоненти мастил проявляють необхідну в'язкість при широкому діапазоні температур, мають поліпшений індекс в'язкості і демонструють змащуючу, термальну та окислюючу стабільність, а також однакову або кращу температуру застигання в порівнянні із звичайними маслами. Такі поліпшені реологічні та функціональні властивості підвищують якість їх функціонування в мастильних речовинах в порівнянні з мінеральними основами на основі масел, що передбачає більш широкий діапазон температурних режимів. Однак високоякісні базові компоненти мастил коштують дорожче, ніж звичайні мінеральні масляні мастила.

Chemical Technology, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1980, Vol.11, pp.473-478.

В ФТ способі синтезний газ, утворений шляхом часткового окислення метану, пропускався над каталізатором при підвищеній температурі та тиску для одержання ряду продуктів відновлення монооксиду вуглецю включаючи вуглеводні, алкоholes, жирні кислоти та інші окислені сполуки. При сприятливих умовах, окиснені матеріали можуть містити менше одного відсотку всього необхідного рідкого продукту. По своїй природі вуглеводневий продукт є високо парафінованим і включає вуглеводневий газ, легкі олефіни, газолін, легкі і важкі пальні масла та парафіноподібні масла. Оскільки висококиплячі фракції продукту в основному занадто парафіноподібні, щоб їх застосовувати як рідке паливо або мастила, то необхідна подальша обробка або перетворення, перед тим як їх можна буде використати у вищезгаданій якості або долучити до інших продуктів. Переважно ФТ продукти містять малу кількість, або взагалі не містять типові нафтові забруднювачі, такі як ароматичні сполуки, циклопарафінові сполуки (нафталіни), сірчасті сполуки та азотисті сполуки, завдяки відносно чистій, по своїй природі, сировині: водню та монооксиду вуглецю, а особливо метану та природного газу.

США Патент №4,500,417 описує перетворення висококиплячої фракції ФТ продуктів шляхом контакту з високо-кремнеземом (high-silica), крупнопористим цеолітом та гідрогенізаційним компонентом, після чого утворюється фракція дистилату і фракція машинного мастила, що характеризується високим ІВ (індекс в'язкості) та низькою температурою застигання. Каталізатори включають цеоліт Y, цеоліт Бета, морденіт, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18 та ZSM-20.

США Патент №4,906,350 висвітлює спосіб одержання мастильного базового масла з високим ІВ та низькою температурою застигання шляхом каталітичної депарафінізації принаймні частини гідрокреату фракції мінерального масла що містить парафін над цеолітовим каталізатором, що вибирається з поміж ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-12, ZSM-38, ZSM-48, оффретіту, цеоліту бета, цеоліту тета, цеоліту альфа та їх сумішей.

США Патент №4,943,672 висвітлює спосіб гідроізомеризації ФТ парафіну для одержання мастильного моторного масла з високим ІВ та низькою температурою застигання шляхом гідрування парафіну в порівняно жорстких умовах з подальшою гідроізомеризацією гідрованого парафіну в присутності водню на специфічному фторованому каталізаторі що містить метал Групи VIII. США Патент ном.5,059,299 описує спосіб ізомеризації розрідженого парафіну, одержаного з мінеральних масел і парафіну, для утворення базових компонентів машинного мастила з високим ІВ і дуже низькою температурою застигання шляхом ізомеризації над Групою VI- VIII на галагенізованому каталізаторі, що підтримується тугоплавким оксидом металу, після чого проводиться депарафінізація розчинником.

U.S. Patent №5,135,638 та 5,246,566 висвітлює спосіб ізомеризації парафіну для одержання машинного мастила, що має відмінну в'язкість, ІВ та низьку температуру застигання, шляхом ізомеризації парафіноподібної нафти над молекулярним ситом, що має пори певного розміру та принаймні один метал Групи VIII. Каталізатори включають SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, ZSM-22, ZSM-23 та ZSM-35.

США Патент №5,282,958 висвітлює спосіб депарафінізації вуглеводневого матеріалу, що включає парафіни прямого ланцюга та злегка розгалужені парафіни, які мають 10 або більше атомів вуглецю, для одержання депарафінізованого машинного мастила застосовуючи каталізатори із спеціальною геометрією пор і які містять принаймні один метал Групи VIII. Сировина вступає в контакт з каталізатором в присутності водню; показові каталізатори включають SSZ-32, ZSM-22 та ZSM-23.

США Патент №5,306,860 описує метод гідроізомеризації ФТ-похідних парафінів над серією каталізаторів, включаючи каталізатор цеоліт Y, для утворення машинного мастила з високим ІВ та низькою температурою застигання.

США Патент №5,362,378 висвітлює перетворення ФТ важких кінцевих продуктів за допомогою платина/бор - цеоліт Бета каталізатору, що має низьку альфа активність для одержання машинного мастила з надзвичайно високим ІВ, яке потім можна депарафінізувати, застосовуючи звичайну депарафінізацію розчинником або збільшуючи жорсткість гідроізомеризаційного етапу.

Європейський Патент №0 776 959 A2 описує спосіб одержання мастильного базового масла, що має ІВ принаймні 150, з ФТ парафінового матеріалу шляхом гідроізомеризації над відповідним каталізатором з подальшою депарафінізацією проміжною 390°C+ фракції розчинником або за допомогою каталізатора.

Однак жодне із згаданих вище посилань не описує або не пропонує спосіб одержання рідких вуглеводнів із специфічними та обмеженими по кількості композиціями, які мали б якусь особливу комбінацію властивостей пов'язаних з розгалуженістю, що забезпечує необхідні змащуючі властивості включаючи нестандартне поєднання, високого індексу в'язкості і низької температури застигання. Фактично, жодне з наведених вище посилань не описує або не пропонує шляхів визначення Індексу Розгалуженості (ІР) або Близькості Відгалужень, про що піде мова нижче.

США Патент №4,827,064 описує синтетичні мастильні композиції поліальфаолеїнів з високим ІВ де вимірюється "ступінь розгалуженості", CH_3/CH_2 .

Згадані вище США Патенти наводяться вданій роботі для довідки.

Першим об'єктом даного винаходу є одержання унікальної вуглеводневої композиції, яка могла бути

корисною, як базовий компонент мастильного масла, що має необхідні віскозіметричні властивості.

Ще одним об'єктом даного винаходу є забезпечити використання дешевого природного газу для його перетворення в першосортні базові компоненти мастил шляхом поєднання Фішер Тропш синтезу, гідроізомеризації та каталітичних етапів депарафінізації.

Один з аспектів даного винаходу спрямований на рідку вуглеводневу композицію парафінових вуглеводневих компонентів в яких ступінь розгалуженості, яка вимірюється відсотком молекул метил водню (IP), та відстань між відгалуженнями (або "Близькість Відгалужень"), яка вимірюється відсотком молекул атомів вуглецю у метиленовій групі, що повторюються і які на чотири або більше зміщені від кінцевої групи або гілки ($\text{CH}_2 > 4$), є такими що:

(a) $\text{BI}-0.5(\text{CH}_2 > 4) > 15$; та

(b) $\text{BI}-0.85(\text{CH}_2 > 4) < 45$;

причому, вимірювання проводяться на рідкій вуглеводневій композиції в цілому.

Інший аспект даного винаходу спрямований на композицію базового компонента мастильного масла, що має парафінові вуглеводневі компоненти в яких ступінь розгалуженості, яка вимірюється відсотком молекул метил водню (IP), та відстань між відгалуженнями, яка вимірюється відсотком молекул метилу що повторюються і, які на чотири або більше атомів вуглецю зміщені від кінцевої групи або гілки ($\text{CH}_2 > 4$), є такими що:

(a) $\text{BI}-0.5(\text{CH}_2 > 4) > 15$; та ,

(b) $\text{BI}-0.85(\text{CH}_2 > 4) < 45$;

причому, вимірюється вся композиції рідкого вуглеводню в цілому.

Інший аспект даного винаходу спрямований на композицію мастильного масла, яка містить композицію рідкого вуглеводню, що має парафінові вуглеводневі компоненти в яких ступінь розгалуженості, яка вимірюється відсотком молекул метил водню (IP), та відстань між відгалуженнями, яка вимірюється відсотком молекул метилу, що повторюються і, які на чотири або більше атомів вуглецю зміщені від кінцевої групи або гілки ($\text{CH}_2 > 4$), є такими що:

(a) $\text{BI}-0.5(\text{CH}_2 > 4) > 15$; та

(d) $\text{BI}-0.85(\text{CH}_2 > 4) < 45$;

причому, вимірюється вся композиції рідкого вуглеводню в цілому, а якщо це необхідно, то і разом з ефективною кількістю добавок до мастильного масла, таких як антиоксиданти, протизношувальні присадки, протизадирні присадки, модифікатори тертя, поліпшувачі індексу в'язкості, депресанти температури застигання, детергенти, диспергатори, інгібітори корозії, дезактиватори металу, присадки сумісності з ущільнювачем, протипінні присадки, та їх суміші.

Вищезгадані об'єкти, особливості та переваги даного винаходу можна буде краще зрозуміти з наступних детальних описів, що супроводжують креслення; всі вони ілюстративним матеріалом і не обмежують рамки даного винаходу.

Фіг.1 є графічним порівнянням низькотемпературних віскозі метричних властивостей рідких вуглеводневих композицій даного винаходу з типовими, одержаними в результаті гідрообробки, базовими компонентами мастил.

Фіг.2 є графіком, який математично ілюструє структурні обмеження IP та $\text{CH}_2 > 4$, що пояснюються формулами (a) і (b), та визначають межі винайдених композицій, описаних в даній роботі.

Фіг.3 є графічним порівнянням динамічної в'язкості (DV@-4C) що вимірюється за допомогою CCS методу ASTM D5392, та кінематичної в'язкості (KV@ 100C) багатьох вуглеводневих рідин, включаючи і ті що згадуються в даному винаході.

Рамки застосування даного винаходу будуть окреслені нижче в детальному описі.

Однак, слід мати на увазі що детальний опис та конкретні приклади, хоча і визначають найбільш суттєві аспекти даного винаходу, але наводяться тут тільки як приклади, і досвідчені фахівці знайдуть в детальному описі багато можливостей для змін та модифікацій в дусі даного винаходу.

Один з аспектів даного винаходу спрямований на рідку вуглеводневу композицію парафінових вуглеводневих компонентів в яких ступінь розгалуженості, яка вимірюється відсотком молекул метил водню (IP), близькість відгалужень, яка вимірюється відсотком молекул метилу, що повторюються і, які на чотири або більше атомів вуглецю зміщені від кінцевої групи або гілки ($\text{CH}_2 > 4$), є такими що:

(a) $\text{BI}-0.5(\text{CH}_2 > 4) > 15$; та

(b) $\text{BI}-0.85(\text{CH}_2 > 4) < 45$;

причому, вимірювання проводяться на рідкій вуглеводневій композиції в цілому.

Вуглеводневі рідини даного винаходу переважно мають IP більший або такий що дорівнює 25.4, а Близькість відгалужень ($\text{CH}_2 > 4$) меншу або, що дорівнює 22.5, хоча будь-яка композиція, що відповідає обмеженням формул (a) і (b) може увійти до рамок даного винаходу.

У відповідності з даним винаходом визначення характеристик розгалуження рідких вуглеводнів проводилось за допомогою аналізу на основі ядерно-магнітного резонансу (ЯМР), що описується нижче більш докладно.

Рідка вуглеводнева композиція даного винаходу може мати дуже низький рівень концентрації типових забруднювачів, що знаходяться серед базових компонентів машинного мастила очищеного від природних мінеральних масел, в залежності від виду сировини застосованої для виробництва рідких вуглеводнів. Як правило рідкі вуглеводневі композиції даного винаходу мають менше 0.1wt% ароматичних вуглеводнів, менше 20ppm по масі сполук що містять азот, менше 20ppm по масі що містять сірку і низький рівень нафтових вуглеводнів тобто циклопарафінів. Очікується що рівень подібних забруднювачів може бути набагато нижчим, або вони будуть зовсім відсутні у винайдених рідких вуглеводнів. Відповідно, рівні концентрації, як сірчаних так і азотних сполук у винайдених вуглеводневих композиціях, якщо вони одержані з ФТ парафінів, становить менше 10ppm кожний, а краще менше 1ppm кожний.

Причиною низького рівня сполук, що містять сірку та азот є насамперед природа сировини. Застосування

Фішер-Тропш парафінів, утворених з відносно чистих синтезних газів (synthesis gas), які мають малу кількість або взагалі не мають сполук, що містять сірку або азот в газовій фазі, призводить до низького рівня типових забруднювачів в вуглеводневих рідинах. І навпаки, природні мінеральні масла мають значну концентрацію органічних сірчаних та азотних сполук, які дуже важко або неможливо відділити таким фізичним способом як дистиляція з причини комерційної недоцільності.

Існує дві причини низького рівня ароматичних та нафтових сполук в рідких вуглеводнях даного винаходу: перша - Фішер-Тропш сировина містить дуже мало молекул з кільцями, що є насамперед результатом перетворення, і майже повністю складається з лінійних вуглецевих ланцюгів; друга - ретельний підбір каталізаторів і умов вуглеводневого перетворення, що застосовуються для одержання матеріалів даного винаходу, значно зменшує кількість ароматичних та нафтових сполук, що утворюються під час гідроізомеризації та каталітичної депарафінізації. Оскільки перевага віддається виробництву рідких вуглеводнів даного винаходу з Фішер-Тропш матеріалів для одержання дуже низького рівня забруднювачів в кінцевому продукті, то і інші вуглеводневі матеріали, такі як звичайні парафіноподібні рафіновані машинного мастила, розріджені парафіни, розріджені обезжирені парафіни, відпотілі масла та гідрокрекат дистиляту машинного мастила можуть застосовуватись для утворення вуглеводневих композицій даного винаходу.

В середньому, рідкі вуглеводневі композиції даного винаходу є парафіновими вуглеводневими компонентами що мають менше 10гексил- або довших гілок на 100 атомів вуглецю. Так само, рідкі вуглеводневі композиції даного винаходу є парафіновими вуглеводневими компонентами, що мають більше 16 метилових гілок на 100 атомів вуглецю. Етап гідродепарафінізації, що застосовується для одержання рідких вуглеводнів даного винаходу, спричиняє значний рівень ізомеризації парафінів довгого ланцюга в парафіноподібній сировині, що призводить до утворення парафінових вуглеводневих сполук з численними гілками, що описується формулами (a) і (b).

Вуглеводневі рідини даного винаходу застосовуються, як базові компоненти мастильних масел, або як компоненти сформульованих (formulated) мастильних масел, тобто в комбінації з іншими базовими компонентами мастильного масла, такими як наприклад мінеральні масла, поліальфаолефіни, ефіри, поліалкілени, алкіловані ароматичні сполуки, гідрокрекати та очищені розчинником базові компоненти.

Інший аспект даного винаходу спрямований на композицію базового компонента мастильного масла, що має парафінові вуглеводневі компоненти, в яких ступінь розгалуженості, яка вимірюється відсотком молекул метил водню (IP), близькість відгалужень, яка вимірюється відсотком існуючих на даний момент молекул метилену, які на чотири або більше атомів вуглецю зміщені від кінцевої групи або гілки ($\text{CH}_2 > 4$), є такими що:

(a) $\text{BI} - 0.5(\text{CH}_2 > 4) > 15$; та

(b) $\text{BI} - 0.85(\text{CH}_2 > 4) < 45$;

причому, вимірюється вся композиції рідкого вуглеводню в цілому. Основні компоненти мастильних масел даного винаходу містять насамперед ізопарафінові компоненти з номінальною точкою кипіння $370^\circ\text{C}+$ і мають незвичайні властивості, які проявляються в унікальному поєднанні високого індексу в'язкості і надзвичайно низької температури застигання. Добре відомо, що ці дві характеристики зв'язані прямопропорційно, тобто зменшення температури застигання вуглеводневої рідини призводить до зменшення індексу в'язкості, і тому дуже незвичайно коли в одній і тій самій рідині спостерігається як надзвичайно низька температура застигання так і відносно високий ІВ. Наприклад, базові компоненти мінерального масла, такі як наводяться в Порівняльних Прикладах 3-5, проявляють відносно низькі ІВ коли потрапляють в умови низьких температур застигання (таблиця 1).

Однак основні компоненти даного винаходу характеризуються надзвичайно низькою температурою застигання (ТЗ) меншою або що дорівнює -18°C , краще, менше або що дорівнює -30°C , і ще краще, менше або що дорівнює -40°C , з кінематичною в'язкістю (KB) від 2.0cSt до 13cSt, краще від 4cSt до 8cSt при 100°C та високим індексом в'язкості (ІВ) від 130 до 165, краще від 140 до 165 і ще краще від 150 до 165, а також значеннями IP та $\text{CH}_2 > 4$, що показані в формулах (a) і (b) вище.

Зокрема, продуктами даного винаходу, яким надається перевага, є базові компоненти мастильного масла, що має комбінацію ІВ та температуру застигання від 130ІВ/-

Каталізаторами, що застосовуються при перетворенні парафіноподібної сировини для одержання вуглеводневих компонентів даного винаходу є цеолітові каталізатори, такі як ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-12, ZSM-38, ZSM-48, оффретіт, ферієрит, цеоліт бета, цеоліт тета, цеоліт альфа, що описуються в США Патенті ном.4,906,350. Дані каталізатори застосовуються в комбінації з металами Групи VIII, а особливо паладієм та платиною. Метали Групи VIII можна ввести в цеолітові каталізатори звичайним способом, таким, як іонний обмін. Процес одержання базових компонентів мастильного масла даного винаходу можна характеризувати як процес гідродепарафінізації. Процес гідродепарафінізації може проводитись над комбінацією каталізаторів або над одним каталізатором. Температури перетворення можуть варіювати від 200°C до 500°C при тиску від 500 до 20,000kPa. Даний процес протікає в присутності водню, парціальний тиск якого становить як правило від 600 до 6000kPa. Відношення водню до вуглеводневої сировини (швидкість циркуляції водню) як правило становить від 10 до 3500n.l.l.⁻¹ (56 до 19,660 SCF/bbl) а просторова швидкість сировини як правило становить від 0.1 до 20LHSV, краще від 0.1 до 10 LHSV. Наприклад, перетворення парафіноподібної сировини може здійснюватись над комбінацією каталізаторів Pt/цеоліт Бета Pt/ZSM-23 в присутності водню. Альтернативно, процес одержання винайдених базових компонентів мастильного масла може передбачати гідроізомеризацію депарафінізацію над одним каталізатором, таким як Pt/ZSM-35. В будь-якому випадку можна одержати унікальні продукти даного винаходу.

Інший аспект даного винаходу спрямований на композицію мастильного масла, яка містить композицію рідкого вуглеводню, що має парафінові вуглеводневі компоненти в яких ступінь розгалуженості, яка вимірюється відсотком молекул водню (IP), в метильних групах, близькість відгалужень, яка вимірюється відсотком молекул водню в метилени, що повторюються і, які на чотири або більше атомів вуглецю зміщені від кінцевої групи або гілки ($\text{CH}_2 > 4$), є такими що:

(a) $\text{BI} - 0.5(\text{CH}_2 > 4) > 15$; та

(b) VI-0.85(CH₂>4)<45;

причому, вимірюється вся композиції рідкого вуглеводню в цілому, а якщо це необхідно, то і разом з ефективною кількістю добавок до мастильного масла, таких як антиоксиданти, протизношувальні присадки, протизадирні присадки, модифікатори тертя, поліпшувачі індексу в'язкості, депресанти температури застигання, детергенти, диспергатори, інгібітори корозії, дезактиватори металу, присадки сумісності з ушільнювачем, протипінні присадки, та їх суміші.

Огляд типових мастильних присадок наводиться в Lubricants and Related Products, Дітером Клапаном (Dieter Klamann) в Главі 9 стр.177-217, Verlag Chemie GmbH, де згадуються такі антиоксиданти як фенолові та ароматичні аміни; такі антикорозійні присадки як бензотріазоли; дезактиватори металу - етілендіаміни та імідазоли; поліпшувачі ІВ - поліізобутилен та поліметакрилати; депресанти температури застигання - алкілфеноли довгого ланцюга та диалкларілові ефіри фталевої кислоти. Як диспергатори, описуються наприклад полі-алкілен сукциніміди; як детергенти - такі сполуки як сульфонати, фенати, сульфуровані фенати, фосфати і тому подібні. Описується також застосування протизношувальних агентів та протизадирних присадок, які можуть включати органічні сульфіди, металеві дитіокарбамати, хлоровані парафіни та органічні фосфорні сполуки, такі як металеві дитіофосфати; модифікаторів тертя, таких як жирні кислоти довгого ланцюга, жирні спирти та жирні ефіри; як протипінні присадки згадуються полідиметилсілоксани та поліетілен гліколь прості та складні ефіри; як присадки сумісності згадуються ароматичні сполуки, альдегіди, кетони та ефіри; як деемульгатори наводяться динонілнафталенсульфонати; та як приклад інгібіторів корозії називаються третинні аміни, аміді жирних кислот, похідні фосфорної кислоти та сульфонові кислоти. Кваліфіковані фахівці знають що є багато інших присадочних сполук, які можна застосувати з базовими маслами даного винаходу. Композиції мастильного масла даного винаходу можуть містити інші базові компоненти мастильного масла, такі як мінеральні масла, поліальфаолефіни, ефіри, поліалкілени, алкіловані ароматичні сполуки, гідрокрекати та очищені розчинником базові компоненти, в комбінації з парафіновими вуглеводневими компонентами описаними тут. Парафінові вуглеводневі композиції даного винаходу можуть бути застосовані як базове масло для композиції мастильного масла, разом з іншими, більш традиційними базовими компонентами машинного мастила, або їх можна застосовувати як добавку в комбінації з основним по кількості базовим компонентом мастильного масла. Однак, бажано щоб рідкі вуглеводневі композиції даного винаходу були присутні в концентрації принаймні 5wt% від всієї композиції базового компонента мастил.

Приклади

В наступних прикладах, змінювались умови реакції гідроізомеризації та каталітичної депарафінізації для одержання необхідних продуктів, з типовими умовами, що варіювали від 200-370°C, 400-2000psig, 0.50-2.0hr¹LHSV, та 1900-5000скф/Б (стандартний кубічний фут на барель)H₂ на вході в реактор.

Фізичні властивості базового компонента машинного мастила.

Приклади 1-4

Гідрогенізований Фішер-Тропш парафін (Парафлінт 80) гідродепарафінувався в присутності водню над комбінацією Pt/цеоліт Бета гідроізомеризаційного каталізатора і Pt/ZSM-23 вибіркового, депарафінуючого каталізатора. Були одержані чотири різні вуглеводневі речовини при все більш жорстких умовах обробки із значеннями KB, IB та T3 що показані в Таблиці 1. Приклад 4 є прикладом даного винаходу.

Приклади 5 і 6

Гідрогенізований та частково ізомеризований Середній Дистильтний Синтезний Парафіноподібний Рафінат (Middle Distillate Synthesis Waxy Raffinate) (Shell MDS або "SMDS") гідродепарафінувався в присутності водню над комбінацією каталізаторів, що застосовувались в Прикладах 1-4. Були одержані чотири різні вуглеводневі речовини при все більш жорстких умовах обробки із значеннями KB, IB та T3 що показані в Таблиці 1.

Приклад 6 є прикладом даного винаходу.

Приклади 7-9

Sell MDS сировина з прикладів 5 і 6 гідродепарафінувалась над синтетичним феррієритом в присутності водню, при жорсткості умов що змінювалась. Після цього одержувались три різні вуглеводневі рідини із значеннями KB, IB та T3 що показані в Таблиці 1.

Приклади 7-9 є прикладами даного винаходу.

Приклад 10

Парафіноподібна сировина, що застосовувалась в прикладах 1-4 гідродепарафінувалась над Pt/ZSM-48 в присутності водню і одержувалась гідроводнева рідина із значеннями KB, IB та T3 що показані в Таблиці 1.

Приклад 10 є прикладом даного винаходу.

Порівняльні приклади 1,2 та 6

Комерційно приготовлені поліальфаолефінові базові компоненти з 3.87cSt та 5.51cSt KB при 100°C характеризуються температурою застигання <-65 C та IB 130 (Порівняльний Приклад 1) і 135 (Порівняльний Приклад 2), відповідно. Також включається комерційний поліальфаолефін з більш високим ступенем в'язкості, 150cSt KB при 100°C (Порівняльний Приклад 6).

Порівняльні Приклади 3-5

Вимірювались також декілька комерційно приготовлених, утворених з гідрокрекованих фракцій сирої нафти базових компонентів. Це включало: - 18°C температура застигання, 5.1cSt KB @ 100 C, 147IB Shell XHVI базовий компонент утворений з гідроізомеризації розрідженого парафіну (Порівняльний Приклад 3); 4.0cSt KB @ 100 C, 114 IB Yukong 100N базовий компонент, що характеризується температурою застигання - 15°C (Порівняльний Приклад 4); та 6.9cSt KB @ 100 C, 102 IB Chevron RLOP 240N базовий компонент, що також характеризується температурою застигання -15°C (Порівняльний Приклад 5).

Типові фізичні властивості різноманітних комерційних базових компонентів машинного мастила порівнюються з властивостями HT3 (наднизька температура застигання) ФТ ізомератів в Таблиці 1, що наводиться нижче.

Таблиця 1

Властивості сировини			
Description	Kinematic Viscosity cSt@100°C,	Viscosity Index	Pour Point, °C
ParaHint C80 Wax (Feed)	9.42	-	83
Ex.1	7.14	177	12
Ex.2	6.52	171	-3
Ex.3	5.72	161	-24
Ex.4*	5.54	145	-63
SMDS Waxy Raffinate (Feed)	5.07	-	39
Ex.5	5.23	142	-24
Ex.6*	5.11	130	-66
Ex.7*	5.33	149	-18
Ex.8*	5.23	136	-59
Ex.9*	5.46	144	-40
Ex.10*	7.9	157	-42
Comparative Examples			
C.E.1	3.87	130	<-65
C.E.2	5.51	135	<-65
C.E.3	5.06	147	-18
C.E.4	4.00	114	-15
C.E.5	6.94	102	-15
C.E.6	150	214	-42

* Приклади даного винаходу

Фіг.1 є графічним порівнянням Cold Crank Simulation (CCS) характеристик типового гідрообробленого вуглеводневого базового компонента машинного мастила (XHVІ) і двох базових компонентів даного винаходу. CCS тестування проводилось у відповідності з ASTM методом D5392, який застосовується для визначення в'язкості моторних масел. CCS віскозіметр вимірює динамічну в'язкість рідин при низькій температурі та низькому зміщенні і тиску, таким чином симулюючи потік масла в картері двигуна в умовах низької початкової (прокручування) температури. Дані Малюнка 1 показують що базові компоненти мастила даного винаходу мають надзвичайні низькотемпературні віскозіметричні властивості.

Вимірювання характеристик розгалуження.

Індекс Розгалуженості (IP)

Для кожного базового компонента наведеного в Таблиці 1 одержувались 359.88 MHz ^1H розчин NMR спектри на Bruker 360 MHz AMX спектрометрі застосовуючи 10% озчини в CDCl_3 . TMS була точкою відліку внутрішнього хімічного зміщення. CDCl_3 розчинник дає максимальне значення зафіксоване на 7.28. Всі спектри одержувались в кількісних умовах застосовуючи 90 ступеневий імпульс ($10.9\mu\text{s}$), час затримки імпульсу 30s, що є принаймні п'ятикратним часом релаксації (T_1) найдовшої водневої сплін-решітки, та 120 сканувань для забезпечення задовільного співвідношення сигнал-шум.

Типи H атому характеризувались у відповідності з наступними групами:

- 9.2-6.2ppm атоми водню на ароматичних кільцях;
- 6.2-4.0ppm атоми водню на олефінових вуглецевих атомах;
- 4.0-2.1ppm бензилові атоми водню в α -позиції до ароматичних кілець;
- 2.1-1.4ppm парафінові CH метин атоми водню;
- 1.4-1.05ppm парафінові CH_2 метилен атоми водню;
- 1.05-0.5ppm парафінові CH_3 метил атоми водню;

Індекс розгалуженості (IP) вираховувався як співвідношення у відсотках небензилових метил атомів водню в межах від 0.5 до 1.05ppm до всіх небензилових аліфатичних атомів водню в межах від 0.5 до 2.1ppm. Результати даного ^1H NMR аналізу підбиваються в Таблиці 2 нижче.

Таблиця 2

% різних типів атомів H у ^1H NMR спектрі

Description Paraflint C80 Wax (Feed)	% CH_3	% CH_2	% CH	BI
Ex.1	19.4	78.5	2.1	19.4
Ex.2	22.3	76	1.7	22.3
Ex.3	25.6	71.8	2.6	25.6
Ex.4*	27.6	68.1	4.3	27.6
SMDS Waxy Raffinate (Feed)	10.3	89.7	0	10.3
Ex.5	23.6	70.1	6.3	23.6
Ex.6*	29.8	67.8	2.4	29.8
Ex.7*	26.2	71.2	2.6	26.2

Ex.8*	30	67	3	30
Ex.9*	27.9	69.9	2.2	27.9
Ex.10*	27	70.8	2.2	27
Comparative Examples				
C.E.1	22.7	74.8	2.5	22.7
C.E.2	23.4	74.3	2.3	23.4
C.E.3	26.9	69.4	3.7	26.9
C.E.4	30.0	61.9	8.1	30.0
C.E.5	31.5	55.3	13.2	31.5
C.E.6	19.4	78.7	1.9	19.4

* Приклади даного винаходу

Близькість Відгалуження ($\text{CH}_2>4$)

Для кожного базового компонента наведеного в Таблиці 1 одержувались 90.5 MHz ^{13}C NMR поодиноким імпульсу та 135 Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT) NMR спектри на Bruker 360 MHz AMX спектрометрі застосовуючи 10% розчини в CDCl_3 . TMS була точкою відліку внутрішнього хімічного зміщення. CDCl_3 розчинник дає триплет зафіксований на 77.23ppm в ^{13}C спектрі. Всі спектри одержувались в кількісних умовах застосовуючи 45 ступеневий імпульс (6.3 μs), час затримки імпульсу 60s, що є принаймні п'ятикратним часом релаксації (T_1) найдовшої водневої сплін-решітки, щоб забезпечити повну релаксацію зразка, 120 сканувань для забезпечення задовільного співвідношення сигнал-шум, та WALTZ-16 протонну розв'язку.

Типи С атому CH_3 , CH_2 та CH визначались виходячи з 135 DEPT ^{13}C NMR експерименту. Найбільший CH_2 резонанс у всіх ^{13}C NMR спектрах при ~ 29.8 виникає завдяки еквівалентним періодичним метиленовим атомам вуглецю, які зміщені на чотири або більше атомів від кінцевої групи або гілки ($\text{CH}_2>4$). Типи гілок визначались виходячи насамперед з ^{13}C хімічних зміщень для метилового вуглецю в кінці гілки, або метиленового вуглецю зміщеного на один атом від метилу на гілці. Близькість гілок, яка визначалась $\text{CH}_2>4$, та типи атомів вуглецю показані в Таблиці 3.

Таблиця 3

% різних типів атомів С у ^{13}C NMR спектрі

Description Paraffint C80 Wax (Feed)	% CH_3	% CH_2	% CH	% $\text{CH}_2>4$
Ex.1	13.6	81.3	5.1	38.2
Ex.2	15.7	78.6	5.7	28.8
Ex.3	17.3	76.3	6.3	22.5
Ex.4*	18	75.5	6.5	14.7
SMDS Waxy Raffinate (Feed)	6.2	93.8	0	58.8
Ex.5	16.6	77.3	6	17.3
Ex.6*	24.9	67.4	7.7	7.7
Ex.7*	16.4	77.5	6.1	21.8
Ex.8*	19.3	75.1	5.6	12.8
Ex.9*	18.1	76.3	5.6	17.7
Ex.10* Comparative Examples	15.9	76.3	7.7	20.5
C.E.1	11.4	83.7	4.9	20.4
C.E.2	13.2	81	5.8	20.6
C.E.3	19	74.3	6.7	22.6
C.E.4	16.7	72.3	11	20.4
C.E.5	16.5	62	21.5	19.2
C.E.6	12.3	83.9	3.8	17.3

* Приклади даного винаходу

Характеристики розгалуження та точки загустіння ізопарафінових компонентів машинних мастил, розкритих у таблицях 1-3 порівнюються у таблиці 4.

Таблиця 4

Порівняння ізопарафінових композицій машинного мастила

Description	BI	% $\text{CH}_2>4$	Pour Point, °C
Paraffint C80 Wax (Feed)			83
Ex. 1	19.4	38.2	12
Ex.2	22.3	28.8	-3
Ex.3	25.6	22.5	-24
Ex.4*	27.6	14.7	-63
SMDS Waxy Raffinate (Feed)	10.3	58.8	39
Ex.5	23.6	17.3	-24

Ex.6*	29.8	7.7	-66
Ex.7*	26.2	21.8	-18
Ex.8*	30	12.8	-59
Ex.9*	27.9	17.7	-40
Ex. 10*	27	20.5	-42
Comparative Examples			
C.E.1	22.7	20.4	<-65
C.E.2	23.4	20.6	<-65
C.E.3	26.9	22.6	-18
CE.4	30.0	20.4	-15
CE.5	31.5	19.2	-15
C.E.6	19.4	17.3	-42

* Приклади даного винаходу.

Базові компоненти даного винаходу можна відрізнити від інших вуглеводневих базових компонентів по ступені розгалуженості, яка визначається IP та Близькістю Відгалужень, яка визначається $CH_2 > 4$. Ці композиційні особливості зображені у вигляді графіків аби можна було побачити унікальні зони такого двохвірного простору композиції який ілюструється на Фіг.2.

На Фіг.2 видно, що характеристики розгалуженості ізопарафінових композицій базового компоненту даного винаходу знаходяться в межах унікальної зони. А саме, композиція може бути описана як така що містить суміші парафінових вуглеводневих компонентів в яких ступінь розгалуженості, яка вимірюється відсотком молекул метил водню (IP), близькість відгалужень, яка вимірюється відсотком молекул метилену, що повторюються і, які на чотири або більше атомів вуглецю зміщені від кінцевої групи або гілки ($CH_2 > 4$), є такими що:

(a) $BI-0.5(CH_2 > 4) > 15$; та

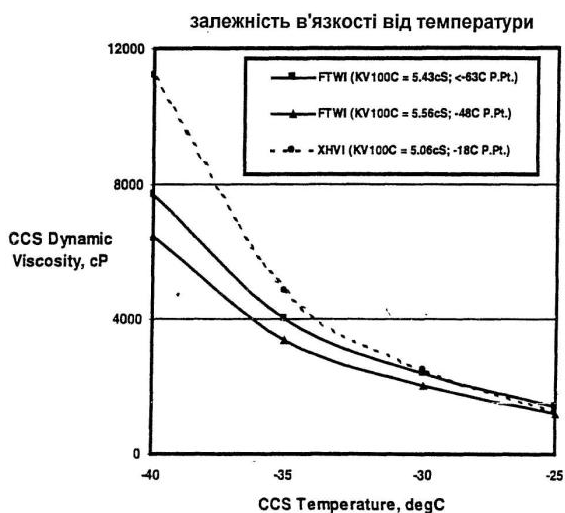
(b) $BI-0.85(CH_2 > 4) < 45$.

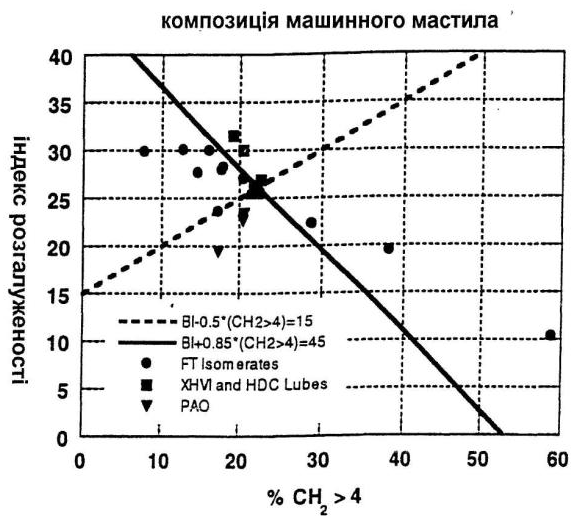
Фіг.3 є графічним порівнянням динамічної в'язкості (ДВ @40 C), що визначається CCS методом, та кінематичної в'язкості (КВ @100 C) різноманітних вуглеводневих рідин, включаючи ті що належать до даного винаходу. Рідини даного винаходу позначаються як "ФТПГ (Фішер Тропш Парафінові Ізомерати), а звичайні гідрокрековані компоненти, як ТДК". Зокрема, відмітки даних ГДК складають Порівняльні Приклади 3-5 даної специфікації.

Дані показані на Фіг.3 свідчать що ФТПІ рідини даного винаходу мають значно поліпшені характеристики низькотемпературної в'язкості в порівнянні зі звичайними ГДК рідинами. Слід зазначити, що всі вуглеводневі рідини даного винаходу знаходяться нижче пунктирної лінії на графіку і тому можуть бути описані наступним рівнянням:

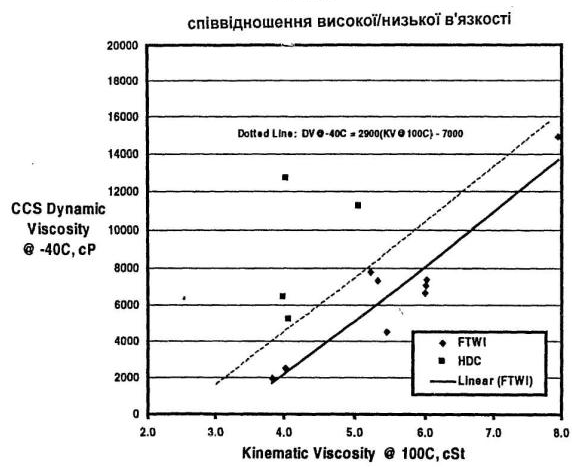
(C) $DV_{@40\text{ C}} < 2900(KV_{@100\text{ C}}) - 7000$.

Оскільки винахід описується таким чином, то становить очевидним, що можливі численні його варіації. Такі варіації не слід вважати виходом за рамки даного винаходу, навпаки їх можна буде включити до наступної формули винаходу.





Фіг. 2



Фіг. 3