

19



Octrooi Centrum  
Nederland

11 1029582

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21 Aanvraag om octrooi: 1029582

51 Int.Cl.:  
C10G45/64 (2006.01) C10G45/62 (2006.01)  
C10G65/04 (2006.01)

22 Ingediend: 21.07.2005

30 Voorrang:  
22.07.2004 US 10/89750141 Ingeschreven:  
24.01.2006 I.E. 2006/0447 Dagtekening:  
28.12.200645 Uitgegeven:  
01.03.2007 I.E. 2007/0373 Octrooihouder(s):  
Chevron U.S.A. Inc. te San Ramon,  
Californië, Verenigde Staten van Amerika  
(US).72 Uitvinder(s):  
Stephen J. Miller te San Francisco,  
Californië (US).  
Susan M. Abemathy te Hercules, Californië  
(US).  
John M. Rosenbaum te Richmond,  
Californië (US).74 Gemachtigde:  
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2502 LS  
Den Haag.

54 Blanke olie uit wasachtige voeding onder toepassing van in hoge mate selectieve en actieve washydroisomerisatiekatalysator.

57 Een samenstelling van blanke olie met een kinematische viscositeit bij 100°C tussen ongeveer 1,5 cSt en 36 cSt, een viscositeitsindex hoger dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking:  $\text{Viscositeitsindex} = 28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 105$ , minder dan 18 gew.% moleculen met een cycloparaffinefunctionaliteit, een vloeipunt lager dan 0°C en een Saybolt-kleur van +20 of hoger. Tevens een samenstelling van blanke olie met een kinematische viscositeit bij 100°C tussen ongeveer 1,5 cSt en 36 cSt, een viscositeitsindex hoger dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking:  $\text{Viscositeitsindex} = 28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 95$ , tussen 5 en minder dan 18 gew.% moleculen met een cycloparaffine-functionaliteit, minder dan 1,2 gew.% moleculen met een multicycloparaffine-functionaliteit, een vloeipunt lager dan 0°C en een Saybolt-kleur van +20 of hoger.

NL C 1029582

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

Octrooi Centrum Nederland is het Bureau voor de Industriële Eigendom, een agentschap van het ministerie van Economische Zaken

Blanke olie uit wasachtige voeding onder toepassing van in hoge mate selectieve en actieve washydroisomerisatiekatalysator

### Gebied van de uitvinding

5

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het produceren van een of meer blanke oliën uit een wasachtige voeding onder toepassing van een in hoge mate selectieve en actieve washydroisomerisatiekatalysator en op de samenstelling van de geproduceerde blanke oliën.

10

### Achtergrond van de uitvinding

Blanke oliën zijn in wezen kleurloos. Blanke oliën kunnen ofwel van technische ofwel van medicinale kwaliteit zijn. Technische blanke oliën hebben een Saybolt-kleur volgens ASTM D 156-02 hoger dan +20. Blanke oliën van medicinale kwaliteit hebben een Saybolt-kleur hoger dan +25, meer in het bijzonder gelijk aan +30. Specificaties voor medicinale en technische blanke olie vereisen dat de producten een lage UV-absorptie hebben bij verschillende trajecten van het UV-spectrum, zoals gedefinieerd in FDA 178.3620 en FDA 178.3620. Blanke oliën van medicinale kwaliteit voor toepassing in voedingstoepassingen moeten een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan 8,5 cSt. en een 5 gew.% kookpunt hoger dan 391°C hebben.

Blanke oliën hebben een hoge commerciële waarde maar zijn in het algemeen duur om te produceren daar ze een aantal processtappen vereisen, waaronder hydrokraken, een behandeling met waterstof onder hoge druk en een behandeling met een adsorptiemiddel of een oplosmiddel. Er is een aansporing tot het produceren van oliën die voldoen aan de specificaties voor blanke olie bij lagere verwerkingskosten. Wat gewenst wordt zijn werkwijzen waarbij geen hydrokraken wordt vereist, die blanke oliën van technische en medicinale kwaliteit van een hoge kwaliteit in een hoge opbrengst geven. De gewenste werkwijzen verlagen tevens de kosten omdat een lagere partiële waterstofdruk wordt vereist voor het hydroisomerisatie-ontwassen en ze minder processtappen hebben. Wat ook gewenst wordt is een samenstelling van een blanke olie met een hoge viscositeitsindex, een gewenste samenstelling van moleculen met een

cycloparaffine-functionaliteit en een laag vloeipunt, zodat deze kan worden toegepast in een grote verscheidenheid van toepassingen.

De onderhavige uitvinding verschaft oplossingen voor gebreken in de stand der techniek, waar blanke oliën ofwel worden bereid onder toepassing van processtappen waarbij de opbrengst van blanke oliën die worden geproduceerd uit een wasachtige voeding significant wordt verminderd, hydroisomerisatie-ontwaskatalysatoren met een lage selectiviteit en activiteit worden toegepast, ofwel een significante verwerking na het katalytisch ontwassen wordt vereist. Voorbeelden van werkwijzen waarbij hydrokraken wordt vereist voor het katalytisch ontwassen, waardoor de opbrengst aan blanke oliën die worden geproduceerd uit een wasachtige voeding wordt verminderd, worden beschreven in WO2004/000975, EP-A1-1382639, EP 1366137, EP1366134, EP 876446, WO-A1-200181508, WO-A1-200027950. Voorbeelden van werkwijzen waarbij de voordelen die zijn geassocieerd met de toepassing van in hoge mate selectieve en actieve hydroisomerisatie-ontwaskatalysatoren onder lage partiële waterstofdruk voor het produceren van blanke oliën bij een hoge opbrengst zonder uitgebreide verwerking na het katalytisch ontwassen niet werden herkend worden beschreven in de Amerikaanse octrooiaanvragen 10/744870 en 10/747152 en het Amerikaanse octrooischrift 6602402. Andere werkwijzen, zoals US-A1-20040004021, beschrijven hoe blanke oliën met hoge viscositeitsindices bereid dienen te worden, maar deze zijn niet geschikt als wasachtige voedingen met meer dan 45 gew.% n-paraffinen en met een zeer laag zwavel- en stikstofgehalte worden toegepast; en/of de werkwijzen zijn niet geoptimaliseerd voor het produceren van hoge opbrengsten aan blanke olie uit een wasachtige voeding.

#### 25 Samenvatting van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het produceren van een of meer blanke oliën door:

(a) hydroisomerisatie-ontwassen van een wasachtige voeding over een in hoge mate selectieve en actieve was-hydroisomerisatiekatalysator onder omstandigheden die voldoende zijn voor het produceren van een blanke olie; waarbij de in hoge mate selectieve en actieve was-hydroisomerisatiekatalysator bevat: (1) een 1-D 10-ring moleculaire zeef met kanalen met een minimale kristallografische vrije diameter van

niet minder dan 3,9 Å en een maximale kristallografische vrije diameter van niet meer dan 6,0 Å en geen kanalen met een maximale kristallografische vrije diameter groter dan 6,0 Å, (2) een edelmetaal-hydrogeneringscomponent en (3) een drager van een vuurvast oxide; en waarbij de wasachtige voeding: (1) een T90-kookpunt hoger dan 5 490°C (915°F) heeft, (2) meer dan 40 gew.% n-paraffinen bevat en (3) minder dan 25 ppm totaal gecombineerd sikstof en zwavel bevat; en

(b) verzamelen van een of meer blanke oliën uit de hydroisomerisatiestap; waarbij de opbrengst aan blanke olie die kookt vanaf 343°C en hoger (650°F+) hoger is dan 25 gew.% van de was-achtige voeding en de geproduceerde blanke olie een 10 vloeipunt lager dan 0°C en een Saybolt-kleur van +20 of hoger heeft.

De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het produceren van een of meer blanke oliën van medicinale kwaliteit door:

(a) hydroisomerisatie-ontwassen van een wasachtige voeding over een in hoge mate selectieve en actieve was-hydroisomerisatiekatalysator onder omstandigheden die 15 voldoende zijn voor het produceren van een blanke olie; waarbij de in hoge mate selectieve en actieve was-hydroisomerisatiekatalysator een 1-D 10-ring moleculaire zeef met kanalen met een minimale kristallografische vrije diameter van niet minder dan 3,9 Å en een maximale kristallografische vrije diameter van niet meer dan 6,0 Å en geen kanalen met een maximale kristallografische vrije diameter groter dan 6,0 Å heeft; 20 en waarbij de wasachtige voeding: (1) een T90-kookpunt hoger dan 490°C (915°F) heeft, (2) meer dan 40 gew.% n-paraffinen bevat en (3) minder dan 25 ppm totaal gecombineerd sikstof en zwavel bevat;

(b) verzamelen van een of meer blanke oliën van technische kwaliteit uit de hydroisomerisatie-ontwasstap; waarbij: 1) de opbrengst aan een of meer blanke oliën 25 van technische kwaliteit die koken vanaf 343°C en hoger (650°F+) hoger is dan 25 gewichtsprocent van de wasachtige voeding en 2) de geproduceerde een of meer blanke oliën van technische kwaliteit een vloeipunt lager dan 0°C en een Saybolt-kleur van +20 of hoger hebben; en

(c) hydrofinishen van de een of meer blanke oliën van technische kwaliteit onder 30 omstandigheden die voldoende zijn voor het produceren van een of meer blanke oliën van medicinale kwaliteit die voldoen aan de RCS-test.

De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op een blanke olie met: (a) een kinematische viscositeit bij 100°C tussen ongeveer 1,5 cSt. en 36 cSt.; (b) een

viscositeitsindex hoger dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking:  $\text{Viscositeitsindex} = 28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 105$ ; (c) minder dan 18 gew.% moleculen met een cycloparaffine-functionaliteit; (d) een vloeipunt lager dan  $0^\circ\text{C}$ ; en (e) een Saybolt-kleur van +20 of hoger.

- 5 De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op een blanke olie met: (a) een kinematische viscositeit bij  $100^\circ\text{C}$  tussen ongeveer 1,5 en 36 cSt.; (b) een viscositeitsindex hoger dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking:  $\text{Viscositeitsindex} = 28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 95$ ; (c) tussen 5 en minder dan 18 gew.% moleculen met een cycloparaffine-functionaliteit; (d) minder dan  
10 1,2 gew.% moleculen met een multicycloparaffine-functionaliteit; (e) een vloeipunt lager dan  $0^\circ\text{C}$ ; en (f) een Saybolt-kleur van +20 of hoger.

De blanke oliën volgens deze uitvinding zijn bruikbaar bij een breed traject van toepassingen.

#### 15 Korte beschrijving van de tekeningen

Figuur 1 illustreert de grafieken van de kinematische viscositeit bij  $100^\circ\text{C}$  in cSt. versus de viscositeitsindex van de blanke oliën volgens deze uitvinding. De lijnen definiëren de ondergrenzen van de viscositeitsindex voor vier verschillende  
20 uitvoeringsvormen van de uitvinding. De lijnen zijn functies van het natuurlijke logaritme met de basis "e" van de kinematische viscositeit van de technische of medicinale blanke olie bij  $100^\circ\text{C}$  in cSt. De vergelijkingen die de vier lijnen definiëren worden getoond in de figuur.

Figuur 2 illustreert de grafiek van de kinematische viscositeit bij  $100^\circ\text{C}$  versus de  
25 Noack-vluchtigheid in gewichtsprocent. De lijn definieert de bovengrenzen van de Noack-vluchtigheid die de voorkeur hebben voor de blank oliën volgens deze uitvinding. De Noack-vluchtigheid is lager dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking:  $\text{Noack-vluchtigheid, gew.\%} = 1000 \times (\text{kinematische viscositeit van de technische of medicinale blanke olie bij } 100^\circ\text{C, in cSt})$  tot de macht -2,7.

30

Gedetailleerde beschrijving van de uitvinding

De werkwijze volgens deze uitvinding geeft blanke oliën die voldoen aan de specificaties voor technische en medicinale blanke olie, zoals hierna in tabel I 5 samengevat.

Tabel I - Specificaties voor blanke olie

Producteigenschap	Blanke olie van technische kwaliteit FDA 178.362 (b)	Blanke olie van medicinale kwaliteit FDA 178.3620 (c)
UV-absorptie volgens ASTM D 2269-99		
280-289 nm	4 max	0,70 max
290-299 nm	3,3 max	0,60 max
300-329 nm	2,3 max	0,40 max
330-380 nm	0,8 max	0,09 max
Saybolt-kleur volgens ASTM D156-02	>+20	+30

De eigenschappen van een blanke olie van medicinale kwaliteit worden ebschreven door de volgende standaards: European Pharmacopeia 3.sup.rd Edition; US 10 Pharmacopeia 23.sup.rd edition; US FDA specificatie CFR sectie 172.927 voor "directe" toepassing als voedsel; en US FDA specificatie CFR sectie 178.3620(a) voor "indirect" contact met voedsel. Blanke oliën van medicinale kwaliteit moeten chemisch inert en in hoofdzaak zonder kleur, geur of smaak zijn. Voor toepassingen van blanke olie van medicinale kwaliteit moeten producenten "gemakkelijk carboniseerbare 15 stoffen" (RCS) uit de blanke olie verwijderen. RCS zijn verontreinigingen die ervoor zorgen dat de blanke olie van kleur verandert als deze wordt behandeld met een sterk zuur. De Food and Drug Administration (FDA) en producenten van blanke olie hebben strenge standaards met betrekking tot RCS, waaraan dient te worden voldaan voordat de blanke olie kan worden verkocht voor toepassing in voedsel- of farmaceutische 20 toepassingen. De RCS-test in deze uitvinding wordt uitgevoerd volgens ASTM D 565-

99. De blanke olie wordt onder voorgeschreven omstandigheden behandeld met geconcentreerd zwavelzuur en de verkregen kleur wordt vergeleken met een referentiestandaard teneinde te bepalen of deze voldoet aan de test of faalt voor de test. Er wordt vermeld dat een blanke olie voldoet aan de RCS-test als de olielaag geen  
5 verandering van kleur vertoont en als de zuurlaag niet donkerder is dan de referentiestandaard van de colorimetrische oplossing.

Keuze van wasachtige voeding:

10 De wasachtige voedingen die bruikbaar zijn in deze uitvinding hebben een hoog kooktraject, met een T90-kookpunt hoger dan 490°C (915°F). Daarnaast bevatten ze een hoog gehalte aan n-paraffinen, in het algemeen hoger dan 40 gew.%, bij voorkeur hoger dan 50 gew.%, met een voorkeur hoger dan 75 gew.%. Ze hebben tevens zeer lage gehalten aan stikstof en zwavel, in het algemeen lager dan 25 ppm totaal  
15 gecombineerde stikstof en zwavel; bij voorkeur minder dan 20 ppm. Voorbeelden van wasachtige voedingen die kunnen voldoen aan deze eigenschappen zijn slakwassen, ontoliede slakwassen, geraffineerde voetoliën, wasachtige smeermiddelraffinaten, n-paraffinewassen, NAO-wassen, wassen die zijn geproduceerd bij werkwijzen in een chemische fabriek, ontoliede, uit aardolie verkregen wassen, microkristallijne wassen,  
20 Fischer-Tropsch-wassen en mengsels daarvan. De vloeipunten van de wasachtige voedingen die bruikbaar zijn in deze uitvinding zijn hoger dan 50°C, bij voorkeur hoger dan 60°C.

De wasachtige voeding die bruikbaar is in deze uitvinding heeft een hoog kooktraject. Het T90-kookpunt van de wasachtige voeding is hoger dan 490°C (915°F).  
25 Voor hogere opbrengsten aan blanke oliën met kinematische viscositeiten bij 100°C hoger dan 4 cSt heeft het de voorkeur om een wasachtige voeding met een nog hoger kooktraject te gebruiken. Bij voorkeur is de t90 van de was hoger dan 510°C (950°F). Voor hoge opbrengsten aan blanke oliën met kinematische viscositeiten hoger dan ongeveer 8,5 cSt dient de wasachtige voeding een nog hoger kooktraject te hebben, bij  
30 voorkeur hoger dan 565°C (1050°F). Voorbeelden van werkwijzen die wasachtige voedingen met een hogere viscositeit uit Fischer-Tropsch-processen geven worden beschreven in WO-A1-199934917. De wassen die zijn bereid uit deze werkwijzen hebben een T90-kookpunt hoger dan 510 of 565°C; en hebben een gewichtsverhouding

van moleculen met ten minste 60 of meer koolstofatomen en moleculen met ten minste 30 koolstofatomen hoger dan 0,20, of hoger dan 0,40.

Wasachtige voedingen die de voorkeur hebben, hebben hoge gehalten aan n-paraffinen en een laag gehalte aan zuurstof, stikstof, zwavel en elementen zoals aluminium, kobalt, titanium, ijzer, molybdeen, natrium, zink, tin en silicium. De wasachtige voedingen die de voorkeur hebben en die bruikbaar zijn in deze uitvinding bevatten meer dan 40 gewichtsprocent n-paraffinen, minder dan 1 gewichtsprocent zuurstof, minder dan 25 ppm totaal gecombineerd stikstof en zwavel, en minder dan 25 ppm totaal gecombineerd aluminium, kobalt, titanium, ijzer, molybdeen, natrium, zink, tin en silicium. Wasachtige voedingen die meer voorkeur hebben bevatten meer dan 50 gewichtsprocent n-paraffinen, minder dan 0,8 gewichtsprocent zuurstof, minder dan 20 ppm totaal gecombineerd stikstof en zwavel, en minder dan 20 ppm totaal gecombineerd aluminium, kobalt, titanium, ijzer, molybdeen, natrium, zink, tin en silicium. Wasachtige voedingen die de meeste voorkeur hebben bevatten meer dan 75 gewichtsprocent n-paraffinen, minder dan 0,8 gewichtsprocent zuurstof, minder dan 20 ppm totaal gecombineerd stikstof en zwavel, en minder dan 20 ppm totaal gecombineerd aluminium, kobalt, titanium, ijzer, molybdeen, natrium, zink, tin en silicium.

20 Analytische testwerkwijzen voor het karakteriseren van wasachtige voedingen:

T90-kookpunten worden gemeten door gesimuleerde destillatie volgens ASTM D 6352 of een equivalente werkwijze. Een equivalente testwerkwijze heeft betrekking op een analytische werkwijze die in hoofdzaak dezelfde resultaten geeft als de standaardwerkwijze. T90 heeft betrekking op de temperatuur waarbij 90 gewichtsprocent van de was een lager kookpunt heeft. Stikstof wordt gemeten door het smelten van de was voor oxidatieve verbranding en chemiluminescentie-detectie volgens ASTM D 4629-96. Zwavel wordt gemeten door het smelten van de was voor ultraviolet-fluorescentie volgens ASTM D 5453-00. De testwerkwijzen voor het meten van stikstof en zwavel worden verder beschreven in US 6503956.

Het zuurstofgehalte in de wasachtige voeding wordt gemeten door neutronenactivering. De techniek die wordt toegepast voor het uitvoeren van een elementanalyse van aluminium, kobalt, titanium, ijzer, molybdeen, natrium, zink, tin en



silicium is inductief gekoppelde plasma-atomaire emissiespectroscopie (ICP-AES). Bij deze techniek wordt het monster in een houder van kwarts (ultrazuivere kwaliteit) geplaatst waaraan zwavelzuur wordt toegevoegd en vervolgens wordt het monster 3 dage in een programmeerbare moffeloven verast. Het veraste monster wordt vervolgens gedigereerd met HCL om het om te zetten in een waterige oplossing voor de ICP-AES-analyse. Het oliegehalte van de wasachtige voedingen die de meeste voorkeur hebben is lager dan 10 gewichtsprocent, zoals is bepaald volgens ASTM D 721-02.

Bepaling van het gewichtspercentage normale paraffinen in een wasachtige voeding:

10

Bij de bepaling van normale paraffinen (n-paraffinen) in was bevattende monsters dient een werkwijze te worden toegepast waarmee het gehalte van afzonderlijke C7 tot C110 n-paraffinen met een detectiegrens van 0,1 gew.% kan worden bepaald. De voorkeurswerkwijze die wordt toegepast is als volgt.

15

Kwantitatieve analyse van normale paraffinen in was wordt bepaald door gaschromatografie (GC). De GC (Agilent 6890 of 5890 met capillaire split/splitless-toevoer en vlamionisatiedetector) is voorzien van een vlamionisatiedetector, welke zeer gevoelig is voor koolwaterstoffen. Bij de werkwijze wordt een capillaire kolom van polymethylsiloxaan gebruikt, welke routinematig wordt toegepast voor het scheiden van koolwaterstofmengsels volgens kookpunt. De kolom is geanelleerd siliciumdioxide, 100% polymethylsiloxaan, lengte 30 meter, ID 0,25 mm, filmdikte 0,1 micron, geleverd door Agilent. Helium is het dragergas (2 ml/min) en waterstof en lucht worden gebruikt als de brandstof voor de vlam.

20

De wasachtige voeding wordt gesmolten voor het verkrijgen van een homogeen monster van 0,1 g. Het monster wordt onmiddellijk opgelost in koolstofdisulfide, waarbij een 2 gew.% oplossing wordt verkregen. Indien noodzakelijk wordt de oplossing verwarmd totdat deze visueel helder en vrij van vaste deeltjes is en vervolgens wordt deze in de GC geïnjecteerd. De kolom van polymethylsiloxaan wordt verhit onder toepassing van het volgende temperatuurprogramma:

30

- . Aanvankelijke temperatuur: 150°C (Als C7 tot C15 koolwaterstoffen aanwezig zijn bedraagt de aanvankelijke temperatuur 50°C)
- . Helling: 6°C per minuut
- . Uiteindelijke temperatuur: 400°C

Uiteindelijk houden: 5 minuten of totdat geen pieken meer elueren

De kolom scheidt dan effectief, in volgorde van toenemend koolstofgetal, de normale paraffinen van de niet-normale paraffinen. Een bekende referentiestandaard wordt op dezelfde wijze geanalyseerd voor het vaststellen van elutietijden van de specifieke normale-paraffine-pieken. De standaard is ASTM D2887 n-paraffine-standaard, gekocht bij een verkoper (Agilent of Supelco), verdund met 5 gew.% Polywax 500 polyetheen (gekocht bij Petrolite Corporation in Oklahoma). De standaard wordt gesmolten voor injectie. Historische gegevens die zijn verzameld van de analyse van de referentiestandaard waarborgen tevens de scheidingsefficiëntie van de capillaire kolom.

Indien aanwezig in het monster zijn n-paraffine-pieken goed gescheiden en gemakkelijk identificeerbaar via andere koolwaterstoftypen die aanwezig zijn in het monster. Die pieken die buiten de retentietijd van de normale paraffinen elueren worden niet-normale paraffinen genoemd. Het totale monster wordt geïntegreerd onder toepassing van een basislijnwaarde vanaf het begin tot het einde van de test. N-paraffinen worden afgeroomd van het totale oppervlak en worden geïntegreerd van dal tot dal. Alle gedetecteerde pieken worden genormaliseerd tot 100%. EZChrom wordt gebruikt voor de piekidentificatie en berekening van de resultaten.

Fischer-Tropsch-was:

Fischer-Tropsch-was is een wasachtige voeding die de voorkeur heeft voor toepassing in deze uitvinding. Fischer-Tropsch-was is een product van de Fischer-Tropsch-synthese. Tijdens de Fischer-Tropsch-synthese worden vloeibare en gasvormige koolwaterstoffen gevormd door het onder geschikte reactieomstandigheden van temperatuur en druk in contact brengen van een synthesegas, dat een mengsel van waterstof en koolmonoxide omvat, met een Fischer-Tropsch-katalysator. De Fischer-Tropsch-reactie wordt gewoonlijk uitgevoerd bij temperaturen van ongeveer 150°C tot ongeveer 370°C (ongeveer 300°F tot ongeveer 700°F), bij voorkeur ongeveer 205°C tot ongeveer 230°C (ongeveer 400°F tot ongeveer 550°F); drukken van ongeveer 0,7 tot ongeveer 41 bar (10 tot 600 psia), bij voorkeur 2 tot 21

bar (30 tot 300 psia), en katalysatorruimtedoorvoersnelheden van ongeveer 100 tot ongeveer 10.000 cm<sup>3</sup>/g/uur, bij voorkeur 300 tot 3000 cm<sup>3</sup>/g/uur.

De producten van de Fischer-Tropsch-synthese kunnen variëren van C1 tot C200+ koolwaterstoffen, met het grootste gedeelte in het traject van C5-C100+. De Fischer-Tropsch-reactie kan worden uitgevoerd in een verscheidenheid van reactortypen, zoals bijvoorbeeld reactoren met een vast bed die een of meer katalysatorbedden bevatten, suspensiereactoren, reactoren met een gefluïdiseerd bed, of een combinatie van verschillende soorten reactoren. Dergelijke reactieprocessen en reactoren zijn bekend en gedocumenteerd in de literatuur. Een Fischer-Tropsch-proces dat bijzondere voorkeur heeft wordt beschreven in EP 0609079, dat voor alle doeleinden als volledig hierin ingelast dient te worden beschouwd.

Geschikte Fischer-Tropsch-katalysatoren omvatten een of meer katalytische metalen uit groep VIII, zoals Fe, Ni, Co, Ru en Re, waarbij kobalt de voorkeur heeft. Bovendien kan een geschikte katalysator een promoter bevatten. Aldus omvat een Fischer-Tropsch-katalysator die de voorkeur heeft effectieve hoeveelheden kobalt en een of meer van de metalen Re, Ru, Pt, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg en La op een geschikt anorganisch dragermateriaal, bij voorkeur een dragermateriaal dat een of meer vuurvaste metaaloxiden omvat. In het algemeen ligt de hoeveelheid kobalt die aanwezig is in de katalysator tussen ongeveer 1 en ongeveer 50 gewichtspocent van de totale katalysatorsamenstelling. De katalysatoren kunnen tevens basische oxide-promoters zoals ThO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO en TiO<sub>2</sub>, promoters zoals ZrO<sub>2</sub>, edelmetalen (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir), muntmetalen (Cu, Ag, Au) en andere overgangsmetalen zoals Fe, Mn, Ni en Re bevatten. Geschikte dragermaterialen omvatten aluminiumoxide, siliciumdioxide, magnesiumoxide en titaanoxide of mengsels daarvan. Dragerelementen die de voorkeur hebben voor kobalt bevattende katalysatoren omvatten titaanoxide. Bruikbare katalysatoren en de bereiding daarvan zijn bekend en worden geïllustreerd in de Amerikaanse octrooischriften 4568663 en 6130184.

In hoge mate selectieve en actieve washydroisomerisatiekatalysator:

30

Volgens de onderhavige uitvinding wordt de wasachtige voeding onderworpen aan hydroisomerisatie-ontwassen over een in hoge mate selectieve en actieve washydroisomerisatiekatalysator onder omstandigheden die voldoende zijn voor het

produceren van een of meer blanke oliën. Bij voorkeur vindt het hydroisomerisatie-ontwassen plaats bij een partiële waterstofdruk hoger dan 0,69 MPa (100 psia) en lager dan 6,55 MPa (950 psia) teneinde de een of meer blanke oliën te produceren.

Een in hoge mate selectieve en actieve washydroisomerisatiekatalysator omvat:

5 (a) een 1-D 10-ring moleculaire zeef met kanalen met een minimale kristallografische vrije diameter van niet minder dan 3,9 Å en een maximale kristallografische vrije diameter van niet meer dan 6,0 Å, en geen kanalen met een maximale kristallografische vrije diameter groter dan 6,0 Å; (b) een edelmetaalhydrogeneringscomponent; en (c) een drager van een vuurvast oxide. Bij voorkeur heeft de 1-D 10-ring moleculaire zeef

10 kanalen met een minimale kristallografische vrije diameter van niet minder dan 3,9 Å en een maximale kristallografische vrije diameter van niet meer dan 5,7 Å. Met meer voorkeur heeft de 1-D 10-ring moleculaire zeef kanalen met een minimale kristallografische vrije diameter van niet minder dan 3,9 Å en een maximale kristallografische vrije diameter van niet meer dan 5,4 Å. De kristallografische vrije

15 diameters van de kanalen van moleculaire zeven zijn gepubliceerd in de "Atlas of Zeolite FrameworkTypes", vijfde herziene druk, 2001, van Ch. Baerlocher, W.M. Meier en D.H. Olson, Elsevier, blz. 10-15, welke als hierin ingelast dient te worden beschouwd.

Als de kristallografische vrije diameters van de kanalen van een moleculaire zeef

20 onbekend zijn kan de effectieve poriegrootte van de moleculaire zeef worden gemeten onder toepassing van standaard adsorptietechnieken en koolwaterstofhoudende verbindingen met bekende minimale kinetische diameters. Zie Breck, Zeolite Molecular Sieves, 1974 (in het bijzonder hoofdstuk 8); Anderson et al., J. Catalysis 58, 114 (1979); en het Amerikaanse octrooischrift 4440871, waarvan de desbetreffende

25 delen als hierin ingelast dienen te worden beschouwd. Bij het uitvoeren van adsorptiemetingen voor het bepalen van de poriegrootte worden standaardtechnieken toegepast. Het is geschikt om een bepaalde molecuul als uitgesloten te beschouwen als deze niet ten minste 95% van zijn evenwichtsadsorptiewaarde op de moleculaire zeef in minder dan ongeveer 10 minuten bereikt ( $p/p_0=0,5; 25^\circ\text{C}$ ). In hoge mate selectieve en

30 actieve washydroisomerisatiekatalysatoren laten gewoonlijk met weinig sterische hindering moleculen met kinetische diameters van 4,5 tot 5,3 Å toe.

De 1-D 10-ring moleculaire zeven volgens deze uitvinding die de voorkeur hebben zijn moleculaire zeven uit de groep van de ZSM-48-, MTT-, TON-, EUO-,

MFS- en FER-types. Mengsels van deze moleculaire zeven hebben eveneens de voorkeur. Met meer voorkeur zijn deze SSZ-32, ZSM-23, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-5 en mengsels daarvan. De moleculaire zeven die de meeste voorkeur hebben zijn SSZ-32, ZSM-23, ZSM-22 en mengsels daarvan.

- 5 In een voorkeursuitvoeringsvorm heeft de in hoge mate selectieve en actieve was-hydroisomerisatiekatalysator een voldoende zuurgraad, zodat 0,5 gram daarvan, aangebracht in een buisreactor, ten minste 50% hexadecaan omzet bij 370°C, een druk van 1200 psig, een waterstofdebiet van 160 ml/min en een toevoersnelheid van 1 ml/uur. De katalysator vertoont tevens een hydroisomerisatieselectiviteit van 40% of hoger. De
- 10 hydroisomerisatieselectiviteit wordt als volgt bepaald:  $100 \times (\text{gewichtsperscentage vertakt } C_{16} \text{ in product}) / (\text{gewichtsperscentage vertakt } C_{16} \text{ in product} + \text{gewichtsperscentage } C_{13} \text{ in product})$ , bij toepassing onder omstandigheden die leiden tot een 96% omzetting van normaal hexadecaan ( $n-C_{16}$ ) in andere species.

- De in hoge mate selectieve en actieve washydroisomerisatiekatalysator bevat een
- 15 katalytisch actieve edelmetaalhydrogeneringscomponent. De aanwezigheid van een katalytisch actief edelmetaal leidt tot productverbetering, in het bijzonder viscositeitsindex en stabiliteit. De edelmetalen zijn Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt en Au. Bij voorkeur is het edelmetaal een metaal uit groep VIII, of die edelmetalen anders dan Re. De edelmetalen uit groep VIII die de voorkeur hebben zijn platina, palladium en
- 20 mengsels daarvan. Als platina en/of palladium wordt toegepast ligt de totale hoeveelheid van het actieve metaal gewoonlijk in het traject van 0,1 tot 5 gewichtsprocent van de totale katalysator, gewoonlijk 0,1 tot 2 gewichtsprocent, en wordt 10 gewichtsprocent niet overschreden.

- De drager van een vuurvast oxide kan worden gekozen uit die oxide-dragers, die
- 25 gewoonlijk worden toegepast voor katalysatoren, zoals siliciumdioxide, aluminiumoxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide, magnesiumoxide, titaanoxide en combinaties daarvan.

- Voorbeelden van de in hoge mate selectieve en actieve was-hydroisomerisatiekatalysatoren volgens deze uitvinding worden getoond in tabel II. Er
- 30 dient te worden opgemerkt dat de specifieke kristallografische vrije diameters van de zeolietkanalen die worden vermeld die van de eerste zeoliet zijn die wordt vermeld. Zeolieten van dezelfde code van het skelettype hebben echter diameters die dicht in de buurt liggen van die welke worden getoond.

Tabel II - In hoge mate selectieve en actieve was-hydroisomerisatiekatalysatoren

Code van het skelet-type	Voorbeelden	Oriëntatie van het eerste kanaal	Kristallografische vrije diameters van de zeoliet-kanalen	Aantal T- of O-atomen die ringen vormen
EUO	EU-1, ZSM-50	[100]	4,1 x 5,4*	10
FER	Ferrieriet, ZSM-35, NU-23	[001]	4,2x5,4* $\leftrightarrow$ 3,5x4,8*	10,8
LAU	Laumontiet	[100]	4,0 x 5,3*	10
MTT	ZSM-23, EU-13, ISI-4, KZ-1, SSZ-32	[001]	4,5x5,2*	10
MFS	ZSM-57	[100]	5,1x5,4* $\leftrightarrow$ 3,3x4,8*	10, 8
SFF	SSZ-44	[001]	5,4x5,7*	10
STF	SSZ-35	[001]	5,4x5,7*	10
TON	Theta-1, ZSM-22, NU-10, ISI-1, KZ-2	[001]	4,6x5,7*	10
	ZSM-48, EU-2, ZBM-30, EU-11		5,3 x 5,6*	10

\* eendimensionaal, of 1-D.

Voorbeelden van moleculaire zeven die niet bruikbaar zijn in deze uitvinding en die niet voldoen aan de definitie van in hoge mate selectieve en actieve was-hydroisomerisatiekatalysatoren worden ter vergelijking hierna in tabel III getoond.

Tabel III - Was-hydroisomerisatiekatalysatoren die niet in hoge mate selectief en actief zijn

Code van het skelet-type	Vergelijkende voorbeelden	Oriëntatie van het eerste kanaal	Kristallografische vrije diameters van de zeoliet-kanalen	Aantal T- of O-atomen die ringen vormen
AEL	AIPO-11, SAPO-11, MnAPO-11, SM-3	[001]	4,0 x 6,5*	10
TER	Terranovaïet	[100]	5,0x5,0* $\leftrightarrow$ 4,1x7,0*	10, 10

\* eendimensionaal, of 1-D.

Merk op dat FER, MTT en TON kleinere kristallografische vrije diameters hebben dan AEL en enkele andere vergelijkende skelettypes. Derhalve zijn ze selectiever dan AEL. Het is minder waarschijnlijk dat FER-, MTT- en TON-

moleculaire zeven oliën geven met ringstructuren die een kleur kunnen geven en deze vereisen meer verwerking voor het bereiden van blanke oliën.

Omstandigheden van het hydroisomerisatie-ontwassen:

5

De omstandigheden waaronder het hydroisomerisatie-ontwassen met de in hoge mate selectieve en actieve washydroisomerisatiekatalysator kan worden uitgevoerd omvatten temperaturen lager dan ongeveer 357°C (675°F). Temperatuurtrajecten die de voorkeur hebben zijn van ongeveer 260°C (500°F) tot ongeveer 357°C (675°F), met  
10 meer voorkeur ongeveer 288°C (550°F) tot ongeveer 343°C (650°F). De partiële waterstofdruk bedraagt ongeveer 0,1 MPa (14,5 psia) tot lager dan ongeveer 6,55 MPa (950 psia). Bij voorkeur bedraagt de partiële waterstofdruk tijdens het hydroisomerisatie-ontwassen ongeveer 1,38 MPa (200 psia) tot lager dan ongeveer 5,52 MPa (800 psia); met meer voorkeur ongeveer 1,72 MPa (250 psia) tot lager dan  
15 ongeveer 3,45 MPa (500 psia). Door het hydroisomerisatie-ontwassen onder lage drukken wordt een verbeterde hydroisomerisatie-selectiviteit verschaft, hetgeen resulteert in meer hydroisomerisatie en minder kraken van de voeding, waarbij aldus een hogere opbrengst wordt verkregen aan basisolieproducten met hogere viscositeitsindices. Hydroisomerisatie-ontwassen bij lage druk wordt vollediger  
20 beschreven in de Amerikaanse octrooiaanvraag 10/747152 en het Amerikaanse octrooischrift 6337010, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd. De drukken van het hydroisomerisatie-ontwassen hebben in deze context betrekking op de partiële waterstofdruk in de reactor, hoewel de partiële waterstofdruk in hoofdzaak hetzelfde (of vrijwel hetzelfde) is als de totale druk.

25

Waterstof is aanwezig in de hydroisomerisatie-ontwasreactor, gewoonlijk in een verhouding van waterstof tot voeding van ongeveer 500 standaard kubieke feet per vat (SCF/bbl) tot ongeveer 20.000 SCF/bbl, bij voorkeur ongeveer 1000 SCF/bbl tot ongeveer 10.000 SCF/bbl. In het algemeen wordt waterstof afgescheiden van het product en teruggevoerd naar de hydroisomerisatie-ontwasreactor.

30

De vloeistofruimtedoorvoersnelheid per uur (LHSV) in de hydroisomerisatie-ontwasreactor bedraagt in het algemeen ongeveer 0,2 tot 10 uur<sup>-1</sup>, bij voorkeur ongeveer 0,5 tot ongeveer 5 uur<sup>-1</sup>. De verhouding van waterstof tot koolwaterstof valt in een traject van ongeveer 1,0 tot ongeveer 50 mol H<sub>2</sub> per mol koolwaterstof, met meer

voorkeur ongeveer 10 tot ongeveer 20 mol H<sub>2</sub> per mol koolwaterstof. Geschikte omstandigheden voor het uitvoeren van hydroisomerisatie-ontwassen worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 5282958 en 5135638, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast te worden beschouwd.

- 5 De omzetting van de koolwaterstoffen die koken bij 343°C en hoger (650°F+) in de wasachtige voeding in producten die koken bij 343°C en lager (650°F-) tijdens het hydroisomerisatie-ontwassen (en volgende processtappen) is bij voorkeur hoger dan 20 gew.% en lager dan 75 gew.%, met meer voorkeur hoger dan 20 gew.% en lager dan 60 gew.%.

10

#### Hydrobehandelen:

- Hydrobehandelen heeft betrekking op een katalytisch proces, gewoonlijk uitgevoerd bij aanwezigheid van vrije waterstof, waarbij het primaire doel de  
15 verwijdering van verschillende metaal-verontreinigingen, zoals ijzer, arseen, aluminium en kobalt; heteroatomen, zoals zwavel en stikstof; oxygeneringsproducten; of aromatische verbindingen uit de voeding is. In het algemeen wordt tijdens hydrobehandelingsbewerkingen het kraken van de koolwaterstofmoleculen, d.w.z. het afbreken van grotere koolwaterstofmoleculen tot kleinere koolwaterstofmoleculen,  
20 geminimaliseerd en worden de onverzadigde koolwaterstoffen ofwel volledig ofwel gedeeltelijk gehydrogeneerd. De wasachtige voeding die wordt toegepast bij de werkwijze volgens deze uitvinding wordt bij voorkeur aan een hydrobehandeling onderworpen voor het hydroisomerisatie-ontwassen.

- Katalysatoren die worden toegepast bij het uitvoeren van  
25 hydrobehandelingsbewerkingen zijn bekend uit de stand der techniek. Zie bijvoorbeeld de Amerikaanse octrooischriften 4347121 en 4810357, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd, voor algemene beschrijvingen van hydrobehandelen, hydrokraken en van gebruikelijke katalysatoren die worden toegepast bij elk van deze werkwijzen. In een aantal octrooischriften worden  
30 katalysatoren beschreven die geschikt zijn voor de hydrogenering van basisoliën voor het produceren van blanke oliën van hoge kwaliteit, waaronder: EP 672452, EP-A3-009704, EP 290100, EP 0042461 en EP 672452. Geschikte katalysatoren omvatten edelmetalen uit groep VIIIA (volgens de regels uit 1975 van de International Union of



Pure and Applied Chemistry), zoals platina of palladium op een aluminiumoxide- of siliciumhoudende matrix, en metalen uit groep VIII en groep VIB, zoals nikkel-molybdeen of nikkel-tin op een aluminiumoxide- of siliciumhoudende matrix. In het Amerikaanse octrooischrift 3852207 worden een geschikte edelmetaalkatalysator en milde omstandigheden beschreven. Andere geschikte katalysatoren worden bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooischriften 4157294 en 3904513 beschreven. De niet-edelmetaal-hydrogeneringsmetalen, zoals nikkel-molybdeen, zijn gewoonlijk als oxiden in de uiteindelijke katalysatorsamenstelling aanwezig, maar worden gewoonlijk toegepast in de gereduceerde of gezwavelde vormen daarvan als dergelijke sulfide-verbindingen eenvoudig worden gevormd uit het desbetreffende metaal. Niet-edelmetaalkatalysatorsamenstellingen die de voorkeur hebben bevatten meer dan ongeveer 5 gewichtsprocent, bij voorkeur ongeveer 5 tot 40 gewichtsprocent molybdeen en/of wolfram, en ten minste ongeveer 0,5 gewichtsprocent en in het algemeen ongeveer 1 tot 15 gewichtsprocent nikkel en/of kobalt, bepaald als de overeenkomende oxiden. Katalysatoren die edelmetalen, zoals platina, bevatten, bevatten meer dan 0,01 procent metaal, bij voorkeur tussen 0,1 en 1,0 gewichtsprocent metaal. Er kunnen ook combinaties van edelmetalen worden toegepast, zoals mengsels van platina en palladium.

Gebruikelijke hydrobehandelingsomstandigheden variëren over een breed traject. In het algemeen bedraagt de totale LHSV ongeveer 0,25 tot 2,0, bij voorkeur ongeveer 0,5 tot 1,0. De partiële waterstofdruk is hoger dan 200 psia en varieert bij voorkeur van ongeveer 500 psia tot 2000 psia. Waterstof-recirculatiesnelheden zijn gewoonlijk hoger dan 50 SCF/bbl en liggen bij voorkeur tussen 1000 en 5000 SCF/bbl. Temperaturen in de reactor variëren van ongeveer 150°C tot ongeveer 400°C (ongeveer 300°F tot ongeveer 750°F) en variëren bij voorkeur van 230°C tot 385°C (450°F tot 725°F). In een uitvoeringsvorm van deze uitvinding worden de hydrobehandelingsomstandigheden die de voorkeur hebben zodanig gekozen, dat de omzetting van koolwaterstoffen in de wasachtige voeding die koken bij 343°C+ (650°F+) in koolwaterstoffen in de wasachtige voeding die koken bij een temperatuur lager dan 343°C (650°F) tijdens de hydrobehandeling lager is dan 20 gewichtsprocent, bij voorkeur lager dan 5 gewichtsprocent.

### Hydrofinishen:

Hydrobehandelen kan worden toegepast als een stap na hydroisomerisatie-ontwassen in de werkwijze volgens deze uitvinding voor het bereiden van blanke oliën met verbeterde eigenschappen. Deze stap, hierin hydrofinishen genoemd, is bedoeld voor het verbeteren van de oxidatie-stabiliteit, UV-stabiliteit en het uiterlijk van het product door het verwijderen van sporenhoeveelheden aromaten, alkenen en kleurlichamen. Zoals wordt gebruikt in deze beschrijving heeft de uitdrukking UV-stabiliteit betrekking op de stabiliteit van de basissmeerolie of het gereede smeermiddel bij blootstelling aan UV-licht en zuurstof. Instabiliteit wordt aangegeven als een zichtbaar precipitaat wordt gevormd, dat gewoonlijk wordt waargenomen als vlokken of troebeling, of zich een donkerder kleur ontwikkelt bij blootstelling aan ultraviolet licht en lucht. Een algemene beschrijving van hydrofinishen kan worden gevonden in de Amerikaanse octrooischriften 3852207 en 4673487. In een uitvoeringsvorm wordt het ontwaste product van de hydroisomerisatie-ontwasreactor direct naar de hydrofinishreactor gevoerd.

Vanwege de hoge kwaliteit van de producten van de hydroisomerisatiestap kan mild hydrofinishen, indien toegepast, worden uitgevoerd onder veel lagere drukken dan worden vereist volgens gebruikelijke werkwijzen voor het bereiden van blanke oliën. Het milde hydrofinishen wordt uitgevoerd bij een totale druk lager dan 3,45 MPa (500 psig). Blanke oliën van hoge kwaliteit kunnen zelfs worden bereid onder zodanige totale drukken van het milde hydrofinishen, zoals ongeveer 1,38 MPa (200 psig) tot ongeveer 3,45 MPa (500 psig). Zonder verdere verwerking worden een of meer blanke oliën met een goede Saybolt-kleur en een laag vloeipunt met een hoge opbrengst, ofwel met ofwel zonder mild hydrofinishen, verzameld.

In een voorkeursuitvoeringsvorm wordt het milde hydrofinishen uitgevoerd bij een partiële waterstofdruk die in wezen hetzelfde is als de druk die wordt toegepat bij hydroisomerisatie-ontwassen. In wezen dezelfde partiële druk betekent dat het verschil tussen de twee partiële drukken minder is dan 0,69 MPa (100 psia). Er kan een kleine mate van drukval in de partiële waterstofdruk in de apparatuur, in het bijzonder tussen de twee reactoren, zijn. Het verschil in de totale druk tussen de twee reactoren is in wezen ook hetzelfde. Dat wil zeggen dat het verschil in druk tussen de twee reactoren bij voorkeur minder is dan 0,69 MPa (100 psig). Door de hydroisomerisatie-ontwas- en

hydrofinishreactoren bij in wezen dezelfde druk te bedrijven worden de kosten voor apparatuur erlaagd en wordt de operatie gestroomlijnd.

Eventueel kunnen de een of meer blanke oliën die worden verzameld na het hydroisomerisatie-ontwassen (ofwel zonder hydrofinishen ofwel met mild hydrofinishen) vervolgens worden onderworpen aan hydrofinishen voor het verder verbeteren van de Saybolt-kleur en UV-absorptie daarvan. Het erop volgende hydrofinishen wordt uitgevoerd bij een totale druk van ongeveer 1,38 MPa (200 psig) tot ongeveer 10,34 MPa (1500 psig), bij voorkeur ongeveer 1,72 MPa (250 psig) tot ongeveer 8,28 MPa (1200 psig). De totale druk tijdens het erop volgende hydrofinishen kan zodanig worden gekozen, dat deze geschikt is om de blanke olie van technische kwaliteit die niet voldoet aan de RCS-test te veranderen in blanke olie van medicinale kwaliteit die voldoet aan de RCS-test.

De eventuele milde en erop volgende hydrofinishstappen volgens deze uitvinding worden uitgevoerd bij een temperatuur van ongeveer 176°C (350°F) tot ongeveer 288°C (550°F), bij voorkeur ongeveer 204°C (400°F) tot ongeveer 260°C (500°F). De vloeistofruimtedoorvoersnelheid per uur in de milde of erop volgende hydrofinishreactor bedraagt ongeveer 0,2 tot ongeveer 10 uur<sup>-1</sup>, bij voorkeur ongeveer 0,5 tot ongeveer 5 uur<sup>-1</sup>. Bij voorkeur omvat de hydrofinishkatalysator voor ofwel het milde ofwel het erop volgende hydrofinishen een edelmetaal; waarbij platina, palladium of mengsels daarvan de edelmetalen zijn die bij voorkeur worden toegepast.

#### Destilleren:

Eventueel kan de werkwijze volgens deze uitvinding het destilleren van het aan hydroisomerisatie-ontwassen onderworpen product voor of na het verzamelen van een of meer blanke oliën omvatten voor het verwijderen van een bodemfractie met een hoog kookpunt. Daarnaast kan de werkwijze het destilleren van de blanke olie tot meer dan een viscositeit-kwaliteit omvatten, waarbij meer dan een blanke olie verzameld kan worden. Het destilleren wordt in het algemeen tot stand gebracht door ofwel atmosferische ofwel vacuümdestillatie, of door een combinatie van atmosferische en vacuümdestillatie. Atmosferische destillatie wordt gewoonlijk toegepast voor het afscheiden van de lichtere destillaatfracties, zoals nafta en middeldestillaten, van een bodemfractie met een aanvankelijk kookpunt van ongeveer 315°C (600°F) tot ongeveer

399°C (750°F). Bij hogere temperaturen kan thermisch kraken van de koolwaterstoffen plaatsvinden, hetgeen leidt tot vervuiling van de apparatuur en tot lagere opbrengsten aan blanke olie. Vacuümdestillatie wordt gewoonlijk toegepast voor het scheiden van de blanke olie in fracties met verschillende kooktrajecten. Door het destilleren van de blanke olie tot fracties met verschillende kooktrajecten kan blanke olie met meer dan een kwaliteit, of viscositeit, worden geproduceerd. Vacuümdestillatie kan ook worden toegepast voor het verwijderen van een bodemfractie met een hoog kookpunt van de blanke olie die een minder gewenset Saybolt-kleur heeft dan de andere destillaatfracties met een lager kookpunt.

10

Behandeling met een adsorptiemiddel:

Eventueel kunnen de blanke oliën volgens deze uitvinding in contact worden gebracht met een heterogeen adsorptiemiddel voor het verminderen van de UV-absorptie en het verhogen van de Saybolt-kleur. Op deze wijze kan een blanke olie van technische kwaliteit worden opgewerkt tot een blanke olie van medicinale kwaliteit. In een uitvoeringsvorm kan het gehele kooktraject van de blanke olie die is geproduceerd in contact worden gebracht met een heterogeen adsorptiemiddel. Eventueel kan een bodemfractie met een hoog kookpunt, of een of meer destillaatfracties met verschillende viscositeit-kwaliteiten worden behandeld met een heterogeen adsorptiemiddel. Voorbeelden van geschikte heterogene adsorptiemiddelen zijn geactiveerde koolstof, kristallijne moleculaire zeven, zeolieten, siliciumdioxide-aluminiumoxide, metaaloxiden en kleisoorten. Adsorptiemiddelen die de voorkeur hebben worden beschreven in WO 2004/000975, EP-A-278693 en het Amerikaanse octrooischrift 6468418, welke in hun geheel als hierin ingelast dienen te worden beschouwd.

20

25

Opbrengsten en eigenschappen van blanke olie:

30

De opbrengsten van de een of meer blanke oliën die worden geproduceerd met de werkwijze volgens deze uitvinding zijn zeer hoog. De hoge opbrengsten zijn het gevolg van een combinatie van factoren, waaronder: 1) de aanvankelijke keuze van een in hoge mate paraffinische wasachtige voeding met een hoog kookpunt en met een laag

stikstof- en zwavelgehalte, 2) een werkwijze waarbij geen hydrokraken wordt vereist, 3) de hoge selectiviteit en activiteit van de hydroisomerisatie-ontwaskatalysator en 4) de in het algemeen milde procesomstandigheden die worden vereist tijdens hydroisomerisatie-ontwassen. In het algemeen bedraagt de opbrengst aan een of meer  
5 blanke oliën die koken bij 343°C (650°F) en hoger meer dan 25 gew.% van de wasachtige voeding, bij voorkeur meer dan 35 gew.% en met meer voorkeur meer dan 45 gew.%.

De blanke oliën die worden bereid volgens de werkwijze van deze uitvinding hebben een Saybolt-kleur van +20 of hoger volgens ASTM D 156-02, bij voorkeur +25  
10 of hoger, met meer voorkeur +29 of hoger, met de meeste voorkeur +30. Ze hebben een hoge viscositeitsindex, bij voorkeur hoger dan een hoeveelheid die wordt berekend volgens de vergelijking:  $\text{Viscositeitsindex} = 28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 95$ . Bijvoorbeeld heeft een blanke olie die wordt bereid volgens de werkwijze van deze uitvinding met een kinematische viscositeit bij 100°C van 3 cSt bij voorkeur een  
15 VI hoger dan 126. De kinematische viscositeit bij 100°C wordt gemeten volgens ASTM D 445-03 en wordt vermeld in centistokes (cSt).  $\ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C})$  is het natuurlijke logaritme met grondgetal "e" van de kinematische viscositeit bij 100°C. Met meer voorkeur is de viscositeitsindex hoger dan  $28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 105$  of + 115; en met de meeste voorkeur is de viscositeitsindex  
20 hoger dan  $28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 120$ . De testwerkwijze die wordt toegepast voor het meten van de viscositeitsindex is ASTM D 2270-93 (1998). De lijnen die de vier voorkeurstrajecten van de viscositeitsindex van de een of meer blanke oliën volgens deze uitvinding, zoals hiervoor beschreven, definiëren worden getoond in figuur 1.

25 De blanke oliën volgens deze uitvinding bevatten meer dan 95 gewichtsprocent verzadigde verbindingen, zoals bepaald door elutie-kolomchromatografie, ASTM D 2549-02. Alkenen zijn aanwezig in hoeveelheden die lager zijn dan detecteerbaar is door middel van langdurige C<sub>13</sub>-kernmagnetische resonantie spectroscopie (NMR). De blanke oliën die zijn geproduceerd met de werkwijze volgens deze uitvinding hebben  
30 een gewenste samenstelling van moleculen met cycloparaffine-functionaliteit. Ze bevatten in totaal minder dan 18 gewichtsprocent aan moleculen met cycloparaffine-functionaliteit. Gewoonlijk bevatten ze tussen 5 en minder dan 18 gewichtsprocent moleculen met cycloparaffine-functionaliteit, meer gebruikelijk bevatten ze tussen 8 en

15 gewichtsprocent moleculen met cycloparaffine-functionaliteit. Ze bevatten tevens een zeer laag gewichtspercentage aan moleculen met multicycloparaffine-functionaliteit. Bij voorkeur is het gewichtspercentage aan moleculen met multicycloparaffine-functionaliteit lager dan 1,2, met meer voorkeur lager dan 0,8, met  
5 de meeste voorkeur lager dan 0,01.

De samenstelling van moleculen met cycloparaffine- en multicycloparaffine-samenstelling wordt bepaald onder toepassing van veldionisatie-massaspectroscopie (FIMS). FIMS-spectra werden verkregen met een VG 70VSE massaspectrometer. De monsters werden toegevoerd via een vaste sonde, die met een snelheid van 50°C per  
10 minuut van ongeveer 40°C tot 500°C werd verhit. De massaspectrometer werd met een snelheid van 5 seconden per decade van  $m/z$  40 tot  $m/z$  1000 gescand. De verkregen massaspectra werden samengeteld voor het genereren van een "gemiddeld" spectrum. Ieder spectrum werd voor  $C_{13}$  gecorrigeerd onder toepassing van een softwarepakket van PC-MassSpec. De FIMS-ionisatie-efficiëntie werd geëvalueerd onder toepassing  
15 van mengsels van vrijwel zuivere vertakte paraffinen en in hoge mate naftenische, aromaatvrije basisgrondstof. De ionisatie-efficiënties van isoparaffinen en cycloparaffinen in deze basisoliën waren in wezen hetzelfde. Isoparaffinen en cycloparaffinen omvatten meer dan 99,9% van de verzadigde verbindingen in de blanke oliën volgens deze uitvinding.

20 De blanke oliën volgens deze uitvinding worden door FIMS gekarakteriseerd tot paraffinen en moleculen met verschillende gehalten aan onverzadigingen. De moleculen met verschillende gehalten aan onverzadigingen kunnen bestaan uit cycloparaffinen, alkenen en aromaten. Daar de blanke oliën volgens deze uitvinding  
25 zeer lage gehalten aan aromaten en alkenen hebben kunnen de moleculen met verschillende gehalten aan onverzadigingen worden opgevat als cycloparaffinen met een verschillend aantal ringen. Dus voor de blanke oliën volgens deze uitvinding zijn de 1-onverzadigingen monocycloparaffinen, zijn de 2-onverzadigingen dicycloparaffinen, zijn de 3-onverzadigingen tricycloparaffinen, zijn de 4-onverzadigingen tetracycloparaffinen, zijn de 5-onverzadigingen pentacycloparaffinen  
30 en zijn de 6-onverzadigingen hexacycloparaffinen. Als aromaten in significante hoeveelheden in de blanke olie aanwezig zouden zijn, zouden deze in de FIMS-analyse worden geïdentificeerd als 4-onverzadigingen. Het totaal van de 2-onverzadigingen, 3-onverzadigingen, 4-onverzadigingen, 5-onverzadigingen en 6-onverzadigingen in de

blanke oliën volgens deze uitvinding is het gewichtspercentage moleculen met multicycloparaffine-functionaliteit. Het totaal van de 1-onverzadigingen in de blanke oliën volgens deze uitvinding is het gewichtspercentage moleculen met monocycloparaffine-functionaliteit.

5 De blanke oliën die worden geproduceerd met de werkwijze volgens deze uitvinding hebben een laag vloeipunt, in het algemeen lager dan 0°C. Bij voorkeur is het vloeipunt lager dan -10°C, met meer voorkeur is het vloeipunt lager dan -20°C. Het vloeipunt wordt volgens ASTM D 5950-02 gemeten in hoeveelheden van een graad. De resultaten worden vermeld in graden Celsius. De blanke oliën hebben een kinematische  
10 viscositeit bij 100°C tussen ongeveer 1,5 cSt en 36 cSt. De blanke oliën kunnen kinematische viscositeiten bij 40°C tussen ongeveer 4 cSt en ongeveer 240 cSt hebben, waarbij het viscositeitstraject afhangt van het kooktraject van de wasachtige voeding en de destillaties die uitgevoerd kunnen worden op de blanke oliën.

De blanke oliën die worden geproduceerd met de werkwijze volgens deze  
15 uitvinding hebben een laag gehalte aan aromaten, bij voorkeur lager dan 0,05 gewichtsprocent, met meer voorkeur 0,01 gewichtsprocent of lager. De HPLC-UV-testwerkwijze die wordt toegepast voor het meten van een laag gehalte aan aromaten wordt beschreven in D.C. Kramer et al., "Influence of Group II & III Base Oil Composition on VI and Oxidation Stability", gepresenteerd op de 1999 AIChE Spring  
20 National Meeting in Houston, 16 maart 1999, en in de Amerikaanse octrooiaanvraag 10/744389, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd.

De blanke oliën volgens deze uitvinding voldoen aan de UV-absorptie-eisen voor blanke oliën van ofwel technische ofwel medicinale kwaliteit. Bij voorkeur is de UV-  
25 absorptie van de blanke oliën volgens deze uitvinding tussen 280 en 289 nm 3,5 of lager, is de UV-absorptie tussen 290 en 299 nm 3,0 of lager, is de UV-absorptie tussen 300 en 329 nm 2,0 of lager en is de UV-absorptie tussen 330 en 380 nm 0,7 of lager. Met meer voorkeur is de UV-absorptie van de blanke oliën volgens deze uitvinding tussen 280 en 289 nm 0,70 of lager, is de UV-absorptie tussen 290 en 299 nm 0,60 of  
30 lager, is de UV-absorptie tussen 300 en 329 nm 0,40 of lager en is de UV-absorptie tussen 330 en 380 nm 0,09 of lager. De UV-absorptie wordt gemeten onder toepassing van ASTM D 2269-99.

De blanke oliën die worden geproduceerd met de werkwijze volgens deze uitvinding hebben in voorkeursuitvoeringsvormen een lage Noack-vluchtigheid, in het algemeen lager dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking: Noack-vluchtigheid , gew.% = 1000 x (kinematische viscositeit bij 100°C)<sup>-2,7</sup>, waarbij de kinematische viscositeit bij 100°C, in cSt, wordt verheven tot de macht -2,7. Bijvoorbeeld heeft een blanke olie met een kinematische viscositeit bij 100°C van 1,5 cSt bij voorkeur een Noack-vluchtigheid lager dan 335; heeft een blanke olie met een kinematische viscositeit bij 100°C van 3 cSt bij voorkeur een Noack-vluchtigheid lager dan 52; en heeft een blanke olie met een kinematische viscositeit bij 100°C van 5 cSt bij voorkeur een Noack-vluchtigheid lager dan 13. Een grafiek van de lijn die de bovengrens die de voorkeur heeft definieert voor de Noack-vluchtigheid van de technische of medicinale blanke oliën volgens deze uitvinding wordt getoond in figuur 2. De Noack-vluchtigheid wordt gedefinieerd als de hoeveelheid olie, uitgedrukt in gewichtsprocent, die verloren gaat als de olie wordt verhit op 250°C en 20 mmHg (2,67 kPa; 26,7 mbar) onder atmosferische druk in een testkroes waardoor gedurende 60 minuten een constante stroom lucht wordt gevoerd (ASTM D 5800). Een geschiktere werkwijze voor het berekenen van de Noack-vluchtigheid en een die goed overeenkomt met ASTM D-5800 is door toepassing van een thermo-gravimetrische analyse-test (TGA) volgens ASTM D 6375-99.

20

Toepassingen van blanke oliën:

Blanke oliën volgens deze uitvinding zijn ideale basisoliën voor producten voor de persoonlijke verzorging en farmaceutische producten. Door de inerte aard daarvan is er makkelijk mee te werken, daar ze smeren, glad maken, zacht maken, uitrekken en weerstand bieden aan vocht in veel formuleringen. Ze kunnen worden gemengd met USP petrolatum voor het vormen van een gereede USP petrolatum, producten voor de persoonlijke verzorging en farmaceutische producten met meer gewenste eigenschappen. Blanke oliën van medicinale kwaliteit volgens deze uitvinding kunnen worden toegepast in producten die variëren van baby-oliën en lotions tot zonnebrandcremes, doekjes, hechtmiddelen voor de huid en antibiotica.

De blanke oliën die zijn bereid met de werkwijze volgens deze uitvinding kunnen worden toegepast in toepassingen die zo sterk variëren als deegverdeeliën, vormlos-



procesoliën en vetten van voedselkwaliteit, bij stofonderdrukkingsoliën in graansilo's, dierenvoeders, insecticiden, chemicaliën en kunstmest. Ze smeren apparatuur voor het hanteren van voedsel; impregneren inpakpapier om voedsel vers te houden; bestrijden schuim bij de productie van bietsuiker, azijn en papier; en bevorderen het looiproces van leer. Blanke oliën met een laag vloeipunt zijn bruikbaar bij het verbeteren van smeltlijmen en ze kunnen lage-temperatuur-apparatuur, zoals airconditioners en compressoren van koelkasten, smeren. De blanke oliën die zijn geproduceerd volgens deze uitvinding die kinematische viscositeiten hebben die hoger zijn dan ongeveer 8,5 cSt zijn in het bijzonder geschikt voor toepassing in voedseltoepassingen. Ze zijn in het bijzonder waardevol als weekmakers en vormlos-procesoliën, alsook als 3H-losmiddelen, in voedseltoepassingen. 3H-losmiddelen worden door de US Department of Agriculture gedefinieerd als stoffen die toegepast kunnen worden op grills, broodpannen, snij-inrichtingen, uitbeenbanken, hakblokken of andere harde oppervlakken, om te helpen voorkomen dat voedsel tijdens de verwerking hecht.

15 Blanke oliën volgens deze uitvinding hebben tevens een uitstekende oxidatie- en thermische stabiliteit, waardoor ze zeer gewenst zijn voor toepassingen bij hoge temperatuur. Ze verschaffen een uitstekende lange service onder nadelige omstandigheden. Ze hebben een uitstekende UV- & kleurstabiliteit en kunnen worden toegepast als inwendige en/of uitwendige smeermiddelen, in polystyreen, 20 polyvinylchloride, polyproppeen, polyetheen, thermoplastische elastomeren en talrijke andere polymeerformuleringen. Voorbeelden van thermoplastische elastomeren zijn een styreen-blokcopolymeer, lineair, uit drie blokken bestaand styreen-etheen/buteen-styreen-blokcopolymeer, polyester, polyamide, polyurethaan, polyalkeen, gehalogeneerde alkeen-interpolymeer-legering, 1,2-polybutadieen, ionomeer, 25 fluorelastomeer en trans-1,4-polyisopreen.

Blanke oliën die zijn bereid met de werkwijze volgens deze uitvinding zijn kleurloos, weinig etsend en geurloos, en zijn dus uitstekende smeermiddelen voor textielvezels, zoals weefoliën en katoenspiloliën. Ze zijn verenigbaar met wol, katoen, zijde en een grote verscheidenheid van synthetische textielvezels. Daarnaast kunnen ze 30 worden toegepast als papierverwerkingshulpmiddel en tevens als proceshulpmiddelen voor kleurstabiele waterdichte afdichtingen en afsluitmiddelen. Omdat ze kleurloos zijn kunnen ze ook worden toegepast als weekmakers en strekmiddelen voor zeer licht gekleurde of heldere rubbers en kunststoffen. Ze zijn een geschikt oplosmiddel voor

kleurstoffen. De blanke oliën met een lage vluchtigheid die zijn bereid met de werkwijze volgens deze uitvinding zijn in het bijzonder bruikbaar als weekmakers bij de productie van polystyreen, styreen-blokcopolymeren, polyalkenen, flexibel gevormd polyetheen, thermoplastische elastomeren en verschillende andere polymeren, voor het verbeteren en regelen van de smeltvloei-index van het gereede polymeer. Omdat ze 5 weinig etsend zijn worden de blanke oliën die zijn bereid met de werkwijze volgens deze uitvinding toegepast in etsvrije hydraulische olie en koude-walsolie voor aluminium.

Bij toepassing als weekmakers bij de productie van polymeren worden de blanke 10 oliën volgens deze uitvinding toegepast in een hoeveelheid van 0,1 tot 20 gewichtsdelen per 100 delen polymeer. Voorbeelden van de toepassing van blanke oliën als weekmakers worden gegeven in de Amerikaanse octrooischriften 6653360; 6632382 en 4153588; en EP-A1-1382639.

#### 15 Voorbeelden

##### Voorbeeld 1:

Een aan een hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-was die is bereid 20 over een Fischer-Tropsch-kobaltkatalysator, met meer dan 80 gewichtsprocent n-paraffinen, minder dan 0,8 gewichtsprocent zuurstof en een T90-kookpunt van 972°F, werd gekozen voor hydroisomerisatie-ontwassen tot een blanke olie. De aan een hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-was bevatte minder dan 25 ppm totaal gecombineerde stikstof en zwavel, en minder dan 25 ppm totaal gecombineerd 25 aluminium, kobalt, titanium, ijzer, molybdeen, natrium, zink, tin en silicium. De aan een hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-was bevatte meer dan 30 gewichtsprocent moleculen met ten minste 30 koolstofatomen. De aan een hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-was had een gewichtsverhouding van moleculen met ten minste 60 of meer koolstofatomen en moleculen met ten minste 30 30 koolstofatomen van minder dan 0,05.

## Voorbeeld 2:

De aan een hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-was die is beschreven in voorbeeld 1 werd onderworpen aan hydroisomerisatie-ontwassen over  
 5 een in hoge mate selectieve en actieve was-hydroisomerisatiekatalysator, die 65 gew.% SSZ-32 zeoliet en een edelmetaal-hydrogeneringscomponent, Pt, op een drager van een vuurvast oxide bevat. Het hydroisomerisatie-ontwassen werd uitgevoerd bij een temperatuur van 600°F, een LHSV van 1 uur<sup>-1</sup>, een totale druk van 300 psig en 5000 SCF/bbl eenmalig doorgevoerde waterstof. De blanke olie die werd geproduceerd door  
 10 het hydroisomerisatie-ontwassen werd direct naar een tweede reactor, eveneens met een totale druk van 300 psig, gevoerd, die een Pt/Pd-opsiliciumdioxide-aluminiumoxide-hydrofinishkatalysator bevatte. De omstandigheden in de hydrofinishreactor waren een temperatuur van 450°F en een LHSV van 2,0 uur<sup>-1</sup>. De opbrengst aan producten die koken bij 343°C en hoger (650°F+) uit de hydrofinishreactor bedroeg ongeveer 57  
 15 gew.% van de aan een hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-wasvoeding aan de hydroisomerisatiereactor. De omzetting van producten die koken bij 343°C en hoger (650°F+) in de Fischer-Tropsch-was in producten die koken bij 343°C en lager (650°F-) bedroeg ongeveer 32% (er was ongeveer 15 gew.% 650°F- in de voeding), hetgeen de hoge activiteit van de hydroisomerisatie-ontwaskatalysator demonstreert.

20 Het gehele 650°F+ monster van het aan hydrofinishen onderworpen product had een kinematische viscositeit bij 100°C van 4,794 cSt, een kinematische viscositeit bij 40°C van 20,36 cSt een een vloeipunt van -29°C. De viscositeitsindex van dit gehele 650°F+ monster bedroeg 166. De viscositeitsindex was hoger dan een hoeveelheid die is berekend met de vergelijking:  $\text{Viscositeitsindex} = \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 120 = 164$ . Na ongeveer 400 uur van bedrijven van de hydroisomerisatie- en hydrofinishreactoren bedroeg de Saybolt-kleur van dit gehele monster dat kookt bij een  
 25 temperatuur van 650°F en hoger +26. Na ongeveer 800 uur van bedrijven van de hydroisomerisatie- en hydrofinishreactoren bedroeg de Saybolt-kleur van het gehele blanke olieproduct dat kookt bij een temperatuur van 650°F en hoger +22. Alle  
 30 producten die zijn verzameld uit de hydroisomerisatie-ontwas- en hydrofinishstappen voldeden aan de specificaties voor technische blanke olie.

Na 700 uur bedrijven van de hydroisomerisatie- en hydrofinishreactoren werd een destillatiefractie van het product tussen 740-950°F verwijderd. De destillatiefractie had

een kinematische viscositeit bij 100°C van 4,547 cSt, een viscositeitsindex van 159 en een vloeipunt van -17°C. De Saybolt-kleur bedroeg +29. De viscositeitsindex was hoger dan een hoeveelheid die is berekend met de vergelijking:  $\text{Viscositeitsindex} = \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 115 = 157$ .

5 De onverwacht uitstekende kleur van de producten volgens deze werkwijze wordt voor een deel toegeschreven aan de lagere temperatuur die wordt vereist voor de in hoge mate selectieve en actieve washydroisomerisatiekatalysator (600°F), maar we nemen aan dat de uitstekende kleur in hoofdzaak het gevolg is van de meer beperkte kristallografische vrije diameters van de kanalen van SSZ-32 in vergelijking met  
10 SAPO-11. SSZ-32 (maar niet SAPO-11) heeft een 1-D 10-ring moleculaire zeef met kanalen met een minimale kristallografische vrije diameter van niet minder dan 3,9 Å en een maximale kristallografische vrije diameter van niet meer dan 6,0 Å, en geen kanalen met een maximale kristallografische vrije diameter groter dan 6,0 Å. De meer beperkte kristallografische vrije diameters van de kanalen van SSZ-32 beperkten de  
15 vorming van ring- (of andere) structuren die tot kleur leiden. Deze monsters tonen dat zelfs met een zeer milde hydrofinishdruk van 300 psig, de werkwijze oliën geeft die voldoen aan de specificaties voor blanke olie van technische kwaliteit en de meeste specificaties voor blanke olie van medicinale kwaliteit. Na lange bedrijfstitijden van de hydroisomerisatiereactor kunnen blanke oliën van medicinale kwaliteit in hoge  
20 opbrengsten worden geproduceerd door het behandelen van de blanke olie van technische kwaliteit in een erop volgende hydrofinishreactor bij een enigszins hogere druk of door het behandelen van de blanke olie van technische kwaliteit met een heterogeen adsorptiemiddel.

25 Voorbeeld 3:

RCS-tests werden uitgevoerd bij de gehele 650°F+ blanke olie en de 730-970°F destillatiefractie van de blanke olie die zijn beschreven in voorbeeld 2. Geen van deze blanke oliën voldeed aan de RCS-test. Vervolgens werden deze twee monsters  
30 onderworpen aan hydrofinishen. De hydrofinish-omstandigheden waren hetzelfde als die welke hiervoor zijn toegepast, behalve dat de totale druk werd verhoogd van 30 psig tot 500 psig of 1000 psig. Deze blanke oliën die zijn bereid door erop volgend hydrofinishen bij drukken hoger dan ongeveer 325 psig voldeden aan de strenge RCS-

test. De resultaten van de analyses die zijn uitgevoerd bij alle monsters van de blanke olie worden weergegeven in tabel IV.

Tabel IV - Monsters van de blanke olie

Inspecties van de blanke olie	Geheel product			Destillatiefractie	
	Geheel 650°F+	Geheel 650°F+	Geheel 650°F+	740-970 °F	730-970 °F
Totale druk van hydroisomerisatie-ontwassen, psig	300	300	300	300	300
Totale druk van mild hydrofinishen, psig	300	300	300	300	300
Totale druk van erop volgend hydrofinishen, psig	Geen	500	1000	Geen	1000
Vloeipunt, °C	-29			-17	
Viscositeit, 40°C, cSt	20,36			19,19	
Viscositeit 100°C, cSt	4,794			4,547	
Viscositeitsindex	166			159	
Saybolt-kleur	+26			+29	
RCS	Faalt	Voldoet	Voldoet	Faalt	Voldoet
UV, ASTM D2269-99					
280-289, nm	0,54		0,087	0,66	0,175
290-299, nm	0,281		0,073	0,654	0,151
300-329, nm	0,366		0,055	0,743	0,13
330-350, nm	0,15		0,025	0,316	0,088
Sim. Dist. Gew.%, °F					
IBP/5	584/648			651/702	
10 / 30	675/748			725/783	
50	812			830	
70 / 90	898/1027			878/941	
95/FBP	1087/1187			969/1023	
FIMS-analyse, gew.%					
Paraffinen			87,1		86,3
1- onverzadigingen			12,9		13,7

2- onverzadigingen			0		0
3- onverzadigingen			0		0
4- onverzadigingen			0		0
5- onverzadigingen			0		0
6- onverzadigingen			0		0
Totaal			100,0		100,0
Moleculen met cycloparaffi- ne-functionaliteit, gew.%			12,9		13,7

Hydrofinishen bij een hogere druk was effectief bij het verbeteren van de ultraviolet-absorptie en hierdoor werd het gehalte aan aromaten, alkenen en kleurlichamen significant verminderd. De monsters die voor een tweede keer aan hydrofinishen bij drukken hoger dan ongeveer 325 psig werden onderworpen waren blanke oliën van medicinale kwaliteit, die geschikt zijn voor toepassing in voedsel en farmaceutica.

Deze voorbeelden demonstreren dat een erop volgende hydrofinishstap voor het produceren van blanke oliën van medicinale kwaliteit kan worden uitgevoerd in een enkele hydrofinishstap als een blanke olie van technische kwaliteit wordt bereid zonder mild hydrofinishen onder toepassing van de werkwijze volgens deze uitvinding. De totale druk tijdens het erop volgende hydrofinishen moet zodanig worden gekozen, dat deze geschikt is voor het verminderen van de UV-absorptie tot aanvaardbare niveaus, of zodat deze geschikt is voor het veranderen van een blanke olie van technische kwaliteit die niet voldoet aan de RCS-test in een blanke olie van medicinale kwaliteit die voldoet aan de RCS-test.

Voorbeeld 4 (vergelijkend):

Twee verschillende monsters van op Fe gebaseerde Fischer-Tropsch-wassen die zijn geproduceerd volgens Sasol werden, voor de hydrobehandeling, geanalyseerd en bleken de eigenschappen te hebben die worden weergegeven in tabel V.

Tabel V - Op Fe gebaseerde Fischer-Tropsch-was

Eigenschappen	M5-was	C80-was
Sim. Dist., gew.%, °F		
5/10	718/739	809/840
20/40	761/799	875/927
50	816	940
60/80	832/878	963/1003
90/95	911/940	1033/1058
GC-analyse		
Gew.% n-paraffinen	80,73	77,02
Stikstof, ppm	6	Niet getest
Zwavel, ppm	6	<6
Zuurstof, gew.%	0,136	0,23

3 delen M5-was en 2 delen C80-was werden met elkaar gemengd voor het produceren van een Fischer-Tropsch-was met een T10-kookpunt van 756°F, een T90-kookpunt van 996°F, minder dan 0,2 gew.% zuurstof en ongeveer 79 gew.% n-paraffinen. Geen van de wassen werd onderworpen aan een hydrobehandeling.

Het mengsel werd gedestilleerd voor het verwijderen van de moleculen met een hoger kookpunt. Het bodemproduct van de destillatie had een T90-kookpunt van 1059°F. Het bodemproduct van de destillatie (was-achtige voeding) werd onderworpen aan hydroisomerisatie-ontwassen onder toepassing van een minder selectieve en actieve hydroisomerisatiekatalysator met een edelmetaal (Pt/SAPO-11) op een drager van een vuurvast oxide. SAPO-11 is een 1-D 10-ring moleculaire zeef met kanalen met een minimale kristallografische vrije diameter van niet minder dan 3,9 Å, maar de maximale kristallografische vrije diameter van de kanalen is groter dan 6,0 Å.

Het gewichtspercentage SAPO-11 bedroeg 85 gew.%. De omstandigheden van het hydroisomerisatie-ontwassen waren een totale reactordruk van 50 psig, een LHSV van 0,8 en een temperatuur van 650°F. Erop volgend hydrofinishen vond bij een totale druk van 1000 psig en 450°F plaats over een Pd-op-siliciumdioxide-aluminiumoxide-katalysator.

De eigenschappen van de basissmeerolie die is geproduceerd volgens deze stappen worden hierna in tabel VI getoond.

Tabel VI

Eigenschappen	Basisolie van vergelijkend voorbeeld 4
Viscositeit bij 100°C, cSt	8,144
Viscositeitsindex	158
Vloeipunt, °C	-28
Saybolt-kleur	+27
UV-absorptie	
280-289 nm	0,007
290-299 nm	0,005
300-329 nm	0,001
330-380 nm	<0,001
FIMS	
Paraffinen	81,0
1- onverzadigingen	16,3
2- onverzadigingen	1,9
3- onverzadigingen	0,0
4- onverzadigingen	0,0
5- onverzadigingen	0,0
6- onverzadigingen	0,8
Totaal	100,0
Moleculen met cycloparaffine-functionaliteit, gew.%	19,0

Deze blanke olie van het vergelijkende voorbeeld, basisolie van vergelijkend voorbeeld 4, werd bereid met een moleculaire zeef (SAPO-11) met een maximale kristallografische vrije diameter die groter is dan de maximale kristallografische vrije diameter van niet meer dan 6,0 Å van de in hoge mate selectieve en actieve washydroisomerisatiekatalysatoren volgens deze uitvinding. Deze werd onderworpen aan hydrofinishen onder hoge druk (1000 psig) voor het geven van de blanke olie met een goede Saybolt-kleur en een lage UV-absorptie. Merk op dat de VI van deze blanke olie laag is vergeleken met de blanke oliën volgens de onderhavige uitvinding die de



voorkeur hebben. De VI is aanzienlijk lager dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking:  $VI = 28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 105 = 164$ . Deze blanke olie heeft niet de gewenste samenstelling van moleculen met cycloparaffine-functionaliteit volgens deze uitvinding.

5

#### Voorbeeld 5 (vergelijkend)

Een aan een hydrobehandeling onderworpen, op Co gebaseerde Fischer-Tropsch-was met een T90-kookpunt hoger dan  $950^\circ\text{F}$  werd onderworpen aan hydroisomerisatie-ontwassen onder toepassing van een moleculaire zeef (Pt/SAPO-11) met een maximale kristallografische vrije diameter die groter is dan de maximale kristallografische vrije diameter van niet meer dan  $6,0 \text{ \AA}$  van de in hoge mate selectieve en actieve was-hydroisomerisatiekatalysatoren volgens deze uitvinding. De omstandigheden van het hydroisomerisatie-ontwassen waren een totale reactordruk van 300 psig en een

10  
15  
totale druk van 300 psig en  $450^\circ\text{F}$  plaats over een Pd-op-siliciumdioxide-aluminiumoxide-katalysator. Er vond destillatie van het product met het volledige kooktraject plaats en een monster met een kooktraject tussen  $730$  tot  $930^\circ\text{F}$  werd verzameld.

20 De eigenschappen van de basissmeerolie die is geproduceerd volgens deze stappen worden hierna in tabel VII getoond.

Tabel VII

Eigenschappen	Basisolie van vergelijkend voorbeeld 5
Viscositeit bij 100°C, cSt	4,3
Viscositeitsindex	147
Vloeipunt, °C	-17
Gew.% aromaten	3,0
FIMS, gew.%	
Paraffinen	87,0
1- onverzadigingen	10,0
2- onverzadigingen	0,0
3- onverzadigingen	0,0
4- onverzadigingen	3,0
5- onverzadigingen	0,0
6- onverzadigingen	0,0
Totaal	100,0
Moleculen met cycloparaffine-functionaliteit, gew.%	10,0

De basisolie van vergelijkend voorbeeld 5 laat zien hoe hydrofinishen onder lage druk niet effectief was bij het verwijderen van de aromaten en kleur uit de basissmeerolie die werd onderworpen aan hydroisomerisatie-ontwassen onder toepassing van Pt/SAPO-11. Dit monster is geen blanke olie omdat het een donkere kleur en een hoog gehalte aan aromaten heeft.

Voorbeeld 6 (vergelijkend):

10

Een aan een hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-was (tabel VIII, hierna) werd geïsoomereerd over een Pt/SSZ-32-katalysator die 0,3% Pt en 35% Catapal aluminiumoxide-bindmiddel bevatte. Merk op dat het T90-kookpunt van de wasvoeding lager was dan 915°F. De omstandigheden van de test waren een

hydroisomerisatie-temperatuur van 560°F, een LHSV van 1,0, een totale reactordruk van 300 psig en een waterstofdebiet tijdens eenmalige doorvoer van 6000 SCF/bbl. Het effluens van de reactor werd direct naar een tweede milde hydrofinishreactor, eveneens bij een totale druk van 300 psig, gevoerd die een Pt/Pd-op-siliciumdioxide-aluminiumoxide-hydrofinishkatalysator bevatte. De omstandigheden in die reactor waren een temperatuur van 450°F en een LHSV van 1,0. De omzetting en opbrengsten, alsook de eigenschappen van het gehydroïsomereerde bodemproduct van de stripper (basisolie van vergelijkend voorbeeld 6) worden gegeven in tabel IX.

Tabel VIII - Aan een hydrobehandeling  
onderworpen Fischer-Tropsch-was

Soortelijk gewicht, API	40,3
Stikstof, ppm	1,6
Zwavel, ppm	2

Sim. Dist., gew.%, °F

IBP/5	512/591
10/30	637/708
50	764
70/90	827/911
95/FBP	941/1047

Tabel IX - Bereiding van gehydroïsomereerd bodemproduct van de stripper

Hydroïsomerasatie van FT-was over Pt/SSZ-32 bij 560°F, 1 LHSV, 300 psig en 6 MSCF/bbl H<sub>2</sub>

Omzetting 650°F+ in 650°F-, gew.%	15,9
Omzetting 700°F+ in 700°F-, gew.%	14,1

Opbrengsten, gew.%

C1-C2	0,11
C3-C4	1,44
C5-180°F	1,89
180-290°F	2,13
290-650°F	21,62
650°F+	73,19

Gehydroïsomereerd bodemproduct van de stripper (basisolie van vergelijkend voorbeeld 6):

Opbrengst, gew.% van voeding	75,9
------------------------------	------

Sim. Dist., LV%, °F

IBP/5	588/662
30/50	779/838
95/99	1070/1142

Vloeipunt, °C	+25
---------------	-----

Het vloeipunt van de basisolie van vergelijkend voorbeeld 6 was te hoog om als 5 blanke olie van goede kwaliteit te worden beschouwd. In dit voorbeeld werd een voeding gebruikt met een lager T<sub>90</sub>-kookpunt (911°F) dan de wasachtige voeding

volgens deze uitvinding, die een T90-kookpunt hoger dan 490°C (915°F) heeft. De omzettingsgraad in de gecombineerde hydroisomerisatie- en hydrofinishstappen was eveneens onvoldoende voor het verlagen van het vloeipunt tot lager dan 0°C. Dit voorbeeld had tevens niet de omzettingsgraad van de 650°F+ producten in de  
5 wasachtige Fischer-Tropsch-voeding in producten die koken bij 650°F- hoger dan 20 gew.% en lager dan 75 gew.%, hetgeen de voorkeur heeft.

Alle publicaties, octrooischriften en octrooiaanvragen die worden genoemd in deze aanvraag dienen in dezelfde mate als hierin ingelast te worden beschouwd alsof de beschrijving van iedere afzonderlijke publicatie, octrooiaanvraag of octrooischrift in  
10 het bijzonder en afzonderlijk in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd.

Veel modificaties van de voorbeelden van uitvoeringsvormen van de uitvinding die hiervoor zijn beschreven zijn duidelijk voor de deskundige. Derhalve omvat de uitvinding alle structuren en werkwijzen die binnen de omvang van de bijgevoegde  
15 conclusies vallen.

## Conclusies

1. Blanke olie, met:
  - (a) een kinematische viscositeit bij 100°C tussen ongeveer 1,5 cSt en 36 cSt;
  - 5 (b) een viscositeitsindex hoger dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking:  $\text{Viscositeitsindex} = 28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 105$ ;
  - (c) minder dan 18 gew.% moleculen met een cycloparaffine-functionaliteit;
  - (d) een vloeipunt lager dan 0°C; en
  - 10 (e) een Saybolt-kleur van +20 of hoger.
2. Blanke olie volgens conclusie 1, waarbij de viscositeitsindex hoger is dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking:  $\text{Viscositeitsindex} = 28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 115$ .
3. Blanke olie volgens conclusie 2, waarbij de viscositeitsindex hoger is dan een
   
15 hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking:  $\text{Viscositeitsindex} = 28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) + 120$ .
4. Blanke olie volgens een der conclusies 1-3, waarbij het vloeipunt lager is dan -10°C.
5. Blanke olie volgens conclusie 4, waarbij het vloeipunt lager is dan -20°C.
- 20 6. Blanke olie volgens een der conclusies 1-5, waarbij de Saybolt-kleur +25 of hoger is.
7. Blanke olie volgens conclusie 6, waarbij de Saybolt-kleur +29 of hoger is.
8. Blanke olie volgens een der conclusies 1-7, die bovendien voldoet aan de RCS-test.
- 25 9. Blanke olie volgens een der conclusies 1-8, waarbij de UV-absorptie tussen 280 en 289 nm 3,5 of lager is, de UV-absorptie tussen 290 en 299 nm 3,0 of lager is, de UV-absorptie tussen 300 en 329 nm 2,0 of lager is en de UV-absorptie tussen 330 en 380 nm 0,7 of lager is.
- 30 10. Blanke olie volgens conclusie 9, waarbij de UV-absorptie tussen 280 en 289 nm 0,70 of lager is, de UV-absorptie tussen 290 en 299 nm 0,60 of lager is, de UV-absorptie tussen 300 en 329 nm 0,40 of lager is en de UV-absorptie tussen 330 en 380 nm 0,09 of lager is.

11. Blanke olie volgens een der conclusies 1-10, met minder dan 1,2 gew.% moleculen met een multicycloparaffine-functionaliteit.
12. Blanke olie volgens conclusie 11, met minder dan 0,01 gew.% moleculen met een multicycloparaffine-functionaliteit.
- 5 13. Blanke olie volgens een der conclusies 1-12, die bovendien een Noack-vluchtigheid heeft die lager is dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking: Noack-vluchtigheid, gew.% =  $1000 \times (\text{kinematische viscositeit bij } 100^{\circ}\text{C})^{-2,7}$ .
14. Blanke olie, met:
  - 10 (b) een kinematische viscositeit bij  $100^{\circ}\text{C}$  tussen ongeveer 1,5 cSt en 36 cSt;
  - (c) een viscositeitsindex hoger dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking: Viscositeitsindex =  $28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^{\circ}\text{C}) + 95$ ;
  - (d) tussen 5 en minder dan 18 gew.% moleculen met een cycloparaffine-functionaliteit;
  - 15 (e) minder dan 1,2 gew.% moleculen met een multicycloparaffine-functionaliteit;
  - (f) een vloeipunt lager dan  $0^{\circ}\text{C}$ ; en
  - (g) een Saybolt-kleur van +20 of hoger.
- 20 15. Blanke olie volgens conclusie 14, waarbij het gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffine-functionaliteit lager is dan 0,08.
16. Blanke olie volgens conclusie 15, waarbij het gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffine-functionaliteit lager is dan 0,01.
17. Blanke olie volgens conclusie 14 of conclusie 15, waarbij de Saybolt-kleur +29
- 25 of hoger is en die voldoet aan de RCS-test.
18. Blanke olie volgens een der conclusies 14-17, die bovendien een Noack-vluchtigheid heeft die lager is dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking: Noack-vluchtigheid, gew.% =  $1000 \times (\text{kinematische viscositeit bij } 100^{\circ}\text{C})^{-2,7}$ .
- 30 19. Blanke olie volgens een der conclusies 14-18, waarbij het gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffine-functionaliteit tussen 8 en 15 ligt.
20. Blanke olie volgens een der conclusies 14-19, waarbij het vloeipunt lager is dan  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Fig 1

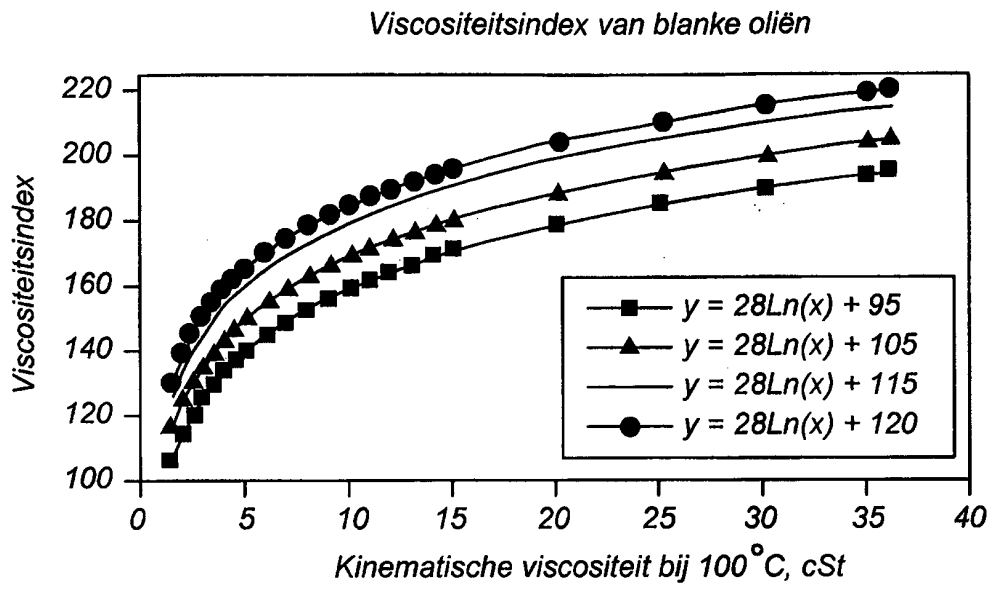
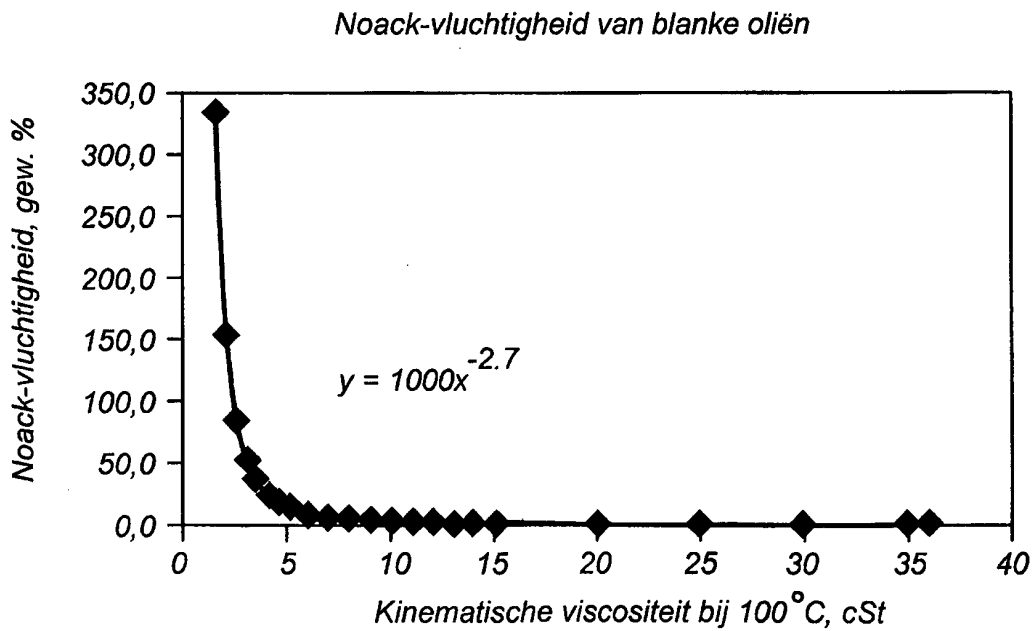


Fig 2





**Octrooiaanvraag Nr: 1029582**

**RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Van belang zijnde literatuur			
Categorie <sup>1</sup>	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
A	US 6506297 A (EXXONMOBIL), 14 januari 2003 ---		C10G45/64 C10G45/62
A	US 2002/0189972 A (INST FRANCAIS DU PETROLE) 19 december 2002 ---		C10G65/04
A	US 2004/0104145 A (SHELL), 3 juni 2004 ---		Onderzochte gebieden van de techniek gedefinieerd volgens IPC 7
A, P	WO 2005/012460 A (INST FRANCAIS DU PETROLE) 10 februari 2005 -----		C10G
			Computerbestanden
			EPODOC
			WPI

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:

Omvang van het onderzoek: **volledig**

Onderzochte conclusies:

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen: <sup>2</sup>

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: **21 augustus 2006**

Vooronderzoeker: **Dr. M.W. de Lange**

<sup>1</sup> Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

<sup>2</sup> Op grond van artikel 3:45 j° de artikelen 6:4 en 6:7 van de Algemene wet bestuursrecht, kan aanvrager tegen de niet-eenheidsbeslissing bezwaar maken bij Octrooiencentrum Nederland, binnen 6 weken na de bekendmaking van deze beslissing.



Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR. 1029582**

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octroofamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octroobureau per 25 augustus 2006.

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octroobureau, noch door Octrooicentrum Nederland gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US6506297 B	2003-01-14		
US2002189972 A	2002-12-19	FR2808028 AB	2001-10-26
		WO0181508 A	2001-11-01
		EP1278812 AB	2003-01-29
		JP2003531276T T	2003-10-21
		DE60121435D D	2006-08-24
US2004104145 A	2004-06-03	WO02070631 A	2002-09-12
		CA2440157 A	2002-09-12
		NO20033907 A	2003-11-04
		MXPA03008024 A	2003-12-04
		ZA200306766 A	2004-05-12
		BR0207859 A	2004-06-22
		JP2004528427T T	2004-09-16
		NZ527810 A	2005-02-25
WO2005012460 A	2005-02-10	FR2857019 AB	2005-01-07
		DE112004001242T	2006-05-24
		RU2006103078 A	2006-06-10

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

