

19



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

11 1020875

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21 Aanvraag om octrooi: 1020875

51 Int.Cl.<sup>7</sup>  
C07C1/04, C09K15/10

22 Ingediend: 14.06.2002

30 Voorrang:  
15.06.2001 US 09/882675

41 Ingeschreven:  
17.12.2002 I.E. 2003/03

47 Dagtekening:  
20.05.2003

45 Uitgegeven:  
01.08.2003 I.E. 2003/08

73 Octrooihouder(s):  
CHEVRON U.S.A. INC. te San Ramon,  
California, Verenigde Staten van Amerika (US).

72 Uitvinder(s):  
Dennis John O'Rear te Petaluma, California  
(US)

74 Gemachtigde:  
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2517 KZ Den  
Haag.

54 Tijdelijke antioxidantia voor Fischer-Tropsch-producten.

57 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op de toepassing van antioxidantia in uit Fischer-Tropsch verkregen producten. De antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding zijn bij voorkeur tijdelijke antioxidantia die verwijderd kunnen worden na de periode gedurende welke oxidatie wordt verwacht volgens technieken zoals eenvoudige destillatie. De antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding zijn gewoonlijk zwavel bevattende verbindingen die worden bereid door de zoetmaking van lichte koolwaterstofstromen.

NL C 1020875

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

## Tijdelijke antioxidantia voor Fischer-Tropsch-producten

### Gebied van de uitvinding

5 [0001] De onderhavige uitvinding heeft betrekking op de toepassing van antioxidantia bij uit Fischer-Tropsch verkregen producten. De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op werkwijzen voor het remmen van de oxidatie bij uit Fischer-Tropsch verkregen producten.

### 10 Achtergrond van de uitvinding

[0002] Het grootste gedeelte van de brandstof die tegenwoordig wordt gebruikt op de wereld wordt verkregen uit ruwe olie. Er zijn verscheidene beperkingen aan de toepassing van ruwe olie als brandstofbron. Ruwe olie is in beperkte voorraad aanwezig; 15 het omvat aromatische verbindingen die schadelijk en irriterend kunnen zijn en het bevat zwavel en stikstof bevattende verbindingen die een nadelige invloed op het milieu kunnen hebben doordat deze bijvoorbeeld zure regen produceren.

[0003] Vloeibare brandstoffen kunnen ook worden bereid uit aardgas. Deze bereiding omvat het omzetten van aardgas, dat in hoofdzaak uit methaan bestaat, in syngas, of syngas, dat een mengsel is van koolmonoxide en waterstof. Een voordeel 20 van de toepassing van producten die zijn bereid uit syngas is dat deze geen stikstof en zwavel bevatten en in het algemeen geen aromatische verbindingen bevatten. Dienovereenkomstig hebben deze een minimale invloed op de gezondheid en het milieu.

[0004] Gewoonlijk wordt Fischer-Tropsch-chemie toegepast voor het omzetten 25 van syngas in een productstroom die, naast andere producten, brandstof omvat. Deze Fischer-Tropsch-producten hebben zeer lage gehalten aan zwavel, stikstof, aromatische verbindingen en cycloparaffinen. De uit Fischer-Tropsch verkregen brandstoffen worden als "groene brandstoffen" beschouwd en worden gewenst daar ze milieuvriendelijk zijn.

30 [0005] Hoewel milieuvriendelijk oxideren deze Fischer-Tropsch-producten betrekkelijk snel als ze worden blootgesteld aan lucht. De snelle oxidatie kan het gevolg zijn van de afwezigheid van natuurlijke antioxidantia zoals zwavelverbindingen. Verder kunnen enkele van de producten die worden geproduceerd met het Fischer-Tropsch-

proces was-achtig zijn en deze producten worden vaak getransporteerd bij verhoogde temperatuur. Door het transporteren bij verhoogde temperaturen wordt de neiging van Fischer-Tropsch-producten om te oxideren vergroot.

[0006] Er zijn verscheidene werkwijzen voorgesteld om Fischer-Tropsch-producten tijdens het transporteren en de opslag tegen oxidatie te beschermen. Bijvoorbeeld beschrijven Berlowitz en Simon van Exxon Research and Engineering Company in WO-A1-00/11116 en WO-A1-00/11117 het mengen van een uit Fischer-Tropsch verkregen dieselbrandstof met zwavel bevattende stromen met een hoog kookpunt, die zijn verkregen uit gasveldcondensaat of aan een hydrobehandeling onderworpen stromen. 5  
10 Onder toepassing van de benadering van Berlowitz en Simon voor het voorkomen van oxidatie worden zwavel bevattende verbindingen met een hoog kookpunt aan de Fischer-Tropsch-dieselbrandstof toegevoegd. Derhalve bevatten de producten van Berlowitz en Simon zwavel, waardoor de toepassing daarvan als milieuvriendelijke brandstoffen met een laag zwavelgehalte wordt vermeden. Een ander ongewenst kenmerk 15 van de producten van Berlowitz en Simon is dat een significant gedeelte van de zwavel in die producten in de vorm is van mercaptanen (RSH). Het is bekend dat mercaptanen corrosie veroorzaken. Derhalve kan, bij het transporteren of opslaan van producten die zijn behandeld volgens Berlowitz en Simon, corrosie van de grote opslagvaten een probleem zijn. Corrosieschade kan leiden tot de noodzaak van het uiteindelijk vervangen 20 van de grote, dure vaten die worden gebruikt voor het transporteren en opslaan van koolwaterstofhoudende producten.

[0007] Verscheidene andere bekende antioxidantia kunnen worden toegepast bij Fischer-Tropsch-dieselbrandstoffen teneinde oxidatie te voorkomen. Deze bekende antioxidantia kunnen fenolische verbindingen en difenylamine-verbindingen omvatten. 25 Deze antioxidantia kunnen echter duur zijn als ze op grote schaal worden toegepast en moeten worden getransporteerd naar de afgelegen lokatie waar de Fischer-Tropsch-dieselbrandstof wordt bereid.

[0008] Er is behoefte aan geschikte antioxidantia voor uit Fischer-Tropsch verkregen producten die geen verontreinigende zwavel, corrosieve mercaptanen of andere 30 ongewenste componenten aan het eindproduct toevoegen, en antioxidantia die geen transport vereisen naar de afgelegen lokatie waar de Fischer-Tropsch-producten worden bereid. Er is behoefte aan efficiënte en goedkope werkwijzen voor het remmen van de oxidatie van uit Fischer-Tropsch verkregen producten.

Samenvatting van de uitvinding

[0009] Een aspect van de onderhavige uitvinding is een gemengd koolwaterstofhoudend product, omvattende: a) een uit Fischer-Tropsch verkregen product; en b) een effectieve hoeveelheid van een tijdelijke antioxidans, zodat het gemengde koolwaterstofhoudende product een uiteindelijk peroxidegetal heeft lager dan 5 ppm, bij voorkeur lager dan 3 ppm en met de meeste voorkeur lager dan 1 ppm na 7 dagen. De tijdelijke antioxidans kan worden verkregen uit een aardolieproduct. De tijdelijke antioxidans kan worden gekozen uit de groep die bestaat uit sulfiden, disulfiden, polysulfiden en mengsels daarvan.

[0010] Een ander aspect van de onderhavige uitvinding is een gemengd koolwaterstofhoudend product, omvattende: a) een uit Fischer-Tropsch verkregen product; en b) een zwavel bevattende tijdelijke antioxidans, waarbij het zwavelgehalte van het gemengde koolwaterstofhoudende product  $\geq 1$  ppm is.

[0011] Een verder aspect van de onderhavige uitvinding is een werkwijze voor het remmen van de oxidatie van een Fischer-Tropsch-product, die de stappen omvat van:

- a) het synthetiseren van een Fischer-Tropsch-product volgens een Fischer-Tropsch-proces;
- 20 b) het toevoegen van een effectieve hoeveelheid van een tijdelijke antioxidans voor het verschaffen van een product met een uiteindelijk peroxidegetal lager dan 5 ppm, bij voorkeur lager dan 3 ppm en met de meeste voorkeur lager dan 1 ppm na 7 dagen;
- c) het mengen van het Fischer-Tropsch-product en de antioxidans voor het verschaffen van een gemengd product; en
- 25 d) het verwijderen van ten minste een gedeelte van de antioxidans uit het gemengde product na de periode gedurende welke oxidatie dient te worden voorkomen.

[0012] De tijdelijke antioxidans kan worden verkregen uit een aardolieproduct en dit kan gebeuren op of in de buurt van de lokatie waar de Fischer-Tropsch-producten worden bereid. De tijdelijke antioxidans kan worden gekozen uit de groep die bestaat uit sulfiden, disulfiden, polysulfiden en mengsels daarvan. De tijdelijke antioxidans kan worden verwijderd volgens een verscheidenheid van processen, waaronder bijvoorbeeld eenvoudige destillatie of strippen.

[0013] Een extra aspect van de onderhavige uitvinding is een werkwijze voor het remmen van de oxidatie van een Fischer-Tropsch-product, die de stappen omvat van:

- a) het synthetiseren van een Fischer-Tropsch-product volgens een Fischer-Tropsch-proces;
- 5 b) het toevoegen van een effectieve hoeveelheid van een zwavel bevattende antioxidans voor het verschaffen van een product met een uiteindelijk peroxidegetal lager dan 5 ppm, bij voorkeur lager dan 3 ppm en met de meeste voorkeur lager dan 1 ppm na 7 dagen;
- c) het mengen van het Fischer-Tropsch-product en de antioxidans voor het verschaffen  
10 van een gemengd product; en
- d) het verwerken van het gemengde product voor het verwijderen van ten minste een gedeelte van de zwavel na de periode gedurende welke oxidatie dient te worden voorkomen.

[0014] De antioxidans kan een tijdelijke antioxidans zijn of kan een antioxidans  
15 zijn die ongeveer hetzelfde kooktraject heeft als het Fischer-Tropsch-product. De antioxidans kan worden gekozen uit de groep die bestaat uit sulfiden, disulfiden, polysulfiden, mercaptanen en dergelijke en mengsels daarvan. De antioxidans bij de werkwijze volgens de uitvinding kan een mercaptan zijn omdat de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding de stap omvat van het verwerken van het gemengde product voor het  
20 verwijderen van ten minste een gedeelte van de zwavel na de periode waarin oxidatie wordt verwacht. Hoewel de antioxidans een mercaptan kan zijn heeft het de voorkeur dat de antioxidans een verbinding anders dan een mercaptan is.

[0015] De stap van het verwerken van het gemengde product voor het verwijderen  
25 van zwavel kan een verscheidenheid van processen omvatten, waaronder bijvoorbeeld hydrobehandeling, hydrokraken, hydroisomerisatie, extractie, adsorptie en dergelijke. De voorkeurswerkwijzen zijn die, die de verwerking met waterstof (d.w.z. hydrobehandelen, hydrokraken en hydroisomerisatie) omvatten, waarbij hydrobehandelen de meeste voorkeur heeft.

[0016] Een verder aspect van de onderhavige uitvinding is een werkwijze voor het  
30 remmen van de oxidatie van een Fischer-Tropsch-product, die de stappen omvat van:  
a) het synthetiseren van een Fischer-Tropsch-product volgens een Fischer-Tropsch-proces;

b) het toevoegen van een effectieve hoeveelheid van een tijdelijke antioxidans aan het Fischer-Tropsch-product voor het verschaffen van een product dat tussen 1 ppm en 1 gew.% tijdelijke antioxidans, bij voorkeur tussen 10 ppm en 1000 ppm tijdelijke antioxidans bevat;

5 c) het mengen van het Fischer-Tropsch-product en de antioxidans voor het verschaffen van een gemengd product; en

d) het verwijderen van ten minste een gedeelte van de zwavel uit het gemengde product na de periode gedurende welke oxidatie dient te worden voorkomen.

[0017] De tijdelijke antioxidans kan worden verkregen uit een aardolieproduct en  
 10 dit kan gebeuren op of in de buurt van de lokatie waar de Fischer-Tropsch-producten worden bereid. De tijdelijke antioxidans kan worden gekozen uit de groep die bestaat uit sulfiden, disulfiden, polysulfiden en mengsels daarvan. De tijdelijke antioxidans kan worden verwijderd volgens een verscheidenheid van processen, waaronder bijvoorbeeld eenvoudige destillatie of strippen.

15

Definities:

[0018] Tenzij anders vermeld hebben de volgende termen die worden gebruikt in de beschrijving en conclusies de hieronder gegeven betekenissen:

20 [0019] "Antioxidans" betekent een chemische verbinding die de neiging van brandstoffen om te verslechteren vermindert door het remmen van de oxidatie.

[0020] "Vertakkingsindex" betekent een numerieke index voor het meten van het gemiddelde aantal zijketens die zijn bevestigd aan een hoofdketen van een verbinding. Een verbinding die een vertakkingsindex van twee heeft betekent bijvoorbeeld een ver-  
 25 binding met een rechte hoofdketen waaraan gemiddeld ongeveer twee zijketens zijn bevestigd. De vertakkingsindex van een product volgens de onderhavige uitvinding kan als volgt worden bepaald. Het totale aantal koolstofatomen per molecule wordt bepaald. Een voorkeurswerkwijze voor het uitvoeren van deze bepaling is het schatten van het totale aantal koolstofatomen uit het molecuulgewicht. Een voorkeurswerkwijze voor  
 30 het bepalen van het molecuulgewicht is dampdruk-osmometrie volgens ASTM-2503, vooropgesteld dat de dampdruk van het monster in de osmometer bij 45°C lager is dan de dampdruk van toluen. Voor monsters met dampdrukken hoger dan toluen wordt het molecuulgewicht bij voorkeur gemeten door vriespuntsverlaging in benzeen. Com-

merciële instrumenten voor het meten van het molecuulgewicht door vriespuntsverlaging worden vervaardigd door Knauer. ASTM D2889 kan worden toegepast voor het bepalen van de dampdruk. Daarnaast kan het molecuulgewicht worden bepaald door een destillatie volgens ASTM D-2887 of ASTM D-86 door correlaties waarbij de kookpunten van bekende n-paraffine-standaards worden vergeleken.

[0021] De fractie van de koolstofatomen die bijdraagt aan elk soort vertakking is gebaseerd op de methylresonanties in het koolstof-NMR-spectrum en maakt gebruik van een bepaling of schatting van het aantal koolstofatomen per molecule. De oppervlaktellingen per koolstof wordt bepaald door het delen van het totale koolstofoppervlak door het aantal koolstofatomen per molecule. Als de oppervlaktellingen per koolstof als "A" wordt gedefinieerd is de bijdrage voor de afzonderlijke soorten vertakking als volgt, waarbij elk van de oppervlakken wordt gedeeld door oppervlak A:

2-vertakkingen = helft van het oppervlak van methylgroepen bij 22,5 ppm/A  
 3-vertakkingen = ofwel het oppervlak bij 19,1 ppm ofwel het oppervlak bij 11,4 ppm (maar niet beide)/A  
 4-vertakkingen = het oppervlak van dubbele pieken in de buurt van 14,0 ppm/A  
 4+ vertakkingen = het oppervlak van 19,6 ppm/A min de 4-vertakkingen  
 interne ethylvertakkingen = oppervlak van 10,8 ppm/A  
 De totale vertakkingen per molecule (d.w.z. de vertakkingsindex) is de som van de bovenstaande oppervlakken.

[0022] Voor deze bepaling wordt het NMR-spectrum onder de volgende kwantitatieve omstandigheden opgenomen: puls van 45 graden iedere 10,8 seconden, ontkopelaar ingeschakeld tijdens de bepaling van 0,8 sec. Een inschakelduur van de ontkopelaar van 7,4% bleek laag genoeg te zijn om ervoor te zorgen dat ongelijke Overhauser-effecten geen verschil maken in de resonantie-intensiteit.

[0023] In een specifiek voorbeeld werd berekend dat het molecuulgewicht van een monster van een Fischer-Tropsch-dieselbrandstof, gebaseerd op het 50% punt van 478°F en het API-soortelijke gewicht van 52,3, 240 bedroeg. Voor een paraffine met de chemische formule  $C_nH_{2n+2}$  komt dit molecuulgewicht overeen met een gemiddeld getal n van 17.

[0024] Het NMR-spectrum dat is bepaald zoals hierboven is beschreven had de volgende kenmerkende oppervlakken:

2-vertakkingen = helft van het oppervlak van methyl bij 22,5 ppm/A = 0,30

3-vertakkingen = oppervlak van 19,1 ppm of 11,4 ppm, niet beide/A = 0,28

4-vertakkingen = oppervlak van dubbele pieken in de buurt van 14,0 ppm/A = 0,32

4+ vertakkingen = oppervlak van 19,6 ppm/A min de 4-vertakkingen = 0,14

5 interne ethylvertakkingen = oppervlak van 10,8 ppm/A = 0,21

De vertakkingsindex van dit monster bleek 1,25 te bedragen.

[0025] "Vertakt alkyl" betekent een vertakte verzadigde eenwaardige koolwaterstofrest met drie tot zes koolstofatomen, b.v. isopropyl, isobutyl en dergelijke.

[0026] "Cycloalkyl" betekent een verzadigde eenwaardige cyclische koolwaterstofrest met drie tot zes koolstofatomen in de ring, b.v. cyclopropyl, cyclohexyl en dergelijke.

[0027] "Uit Fischer-Tropsch verkregen producten" betekent alle koolwaterstofhoudende producten die worden verkregen uit een Fischer-Tropsch-proces. Uit Fischer-Tropsch verkregen producten omvatten bijvoorbeeld Fischer-Tropsch-nafta, Fischer-Tropsch-vliegtuigbrandstof, Fischer-Tropsch-dieselbrandstof, Fischer-Tropsch-oplosmiddel, Fischer-Tropsch-basisgrondstof voor smeermiddel, Fischer-Tropsch-basisolie voor smeermiddel, Fischer-Tropsch-LPG, Fischer-Tropsch-synthetische ruwe olie en mengsels daarvan.

[0028] "Koolwaterstofhoudend" betekent waterstof- en koolstofatomen bevattend en mogelijk ook heteroatomen, zoals zuurstof, zwavel, stikstof en dergelijke, bevattend.

[0029] "Koolwaterstofhoudend product" betekent een koolwaterstofhoudend product, waaronder zowel uit aardolie verkregen koolwaterstofhoudende producten als Fischer-Tropsch-producten. Koolwaterstofhoudende producten bevatten waterstof- en koolstofatomen en kunnen ook heteroatomen, zoals zuurstof, zwavel, stikstof en dergelijke, bevatten.

[0030] "Paraffine" betekent een verzadigde koolwaterstofverbinding, d.w.z. een alkaan, met de formule  $C_nH_{2n+2}$ .

[0031] "Uit aardolie verkregen koolwaterstofhoudend product" betekent een koolwaterstofhoudend product dat is verkregen uit ruwe olie of gebruikelijke aardolieproducten die zijn verkregen uit ruwe olie. Uit aardolie verkregen koolwaterstofhoudende producten bevatten meer dan 1 ppm zwavel. Uit aardolie verkregen koolwaterstofhoudende producten kunnen bijvoorbeeld worden verkregen uit gebruikelijke aardolie, gebruikelijke dieselbrandstof, gebruikelijk oplosmiddel, gebruikelijke vliegtuigbrandstof,



gebruikelijke nafta, gebruikelijke basisgrondstof voor smeermiddel, gebruikelijke basisolie voor smeermiddel en mengsel daarvan.

[0032] "Zwavel bevattende tijdelijke antioxidans" betekent iedere tijdelijke antioxidant die zwavel bevat. Zwavel bevattende tijdelijke antioxidantia omvatten bijvoorbeeld sulfiden, disulfiden en dergelijke.

[0033] "Uit zoetmaking verkregen antioxidans" betekent iedere antioxidant die is verkregen uit stromen die zijn geëxtraheerd uit zoetmakingsbewerkingen die zijn geassocieerd met een ontzwavelings- en zoetmakingsproces van lichte koolwaterstoffen. Deze processen omvatten bijvoorbeeld het Merox-proces en het Extractieve Merox-proces.

[0034] "Recht alkyl" betekent een lineaire verzadigde eenwaardige koolwaterstofrest met een tot zes koolstofatomen, b.v. methyl, ethyl, propyl, butyl en dergelijke.

[0035] "Tijdelijke antioxidans" betekent iedere antioxidant die vluchtiger is dan het Fischer-Tropsch-product zodat het kan worden verwijderd volgens processen zoals eenvoudige destillatie of strippen en dergelijke. Tijdelijke antioxidantia zijn gewoonlijk zwavel bevattende verbindingen. Tijdelijke antioxidantia omvatten bijvoorbeeld sulfiden, disulfiden, polysulfiden en dergelijke.

#### Gedetailleerde beschrijving van illustratieve uitvoeringsvormen

20

[0036] Koolwaterstofhoudende producten worden gewoonlijk gedurende een tijd opgeslagen of getransporteerd voordat ze worden gebruikt. Tijdens de opslag en/of het transport kunnen de koolwaterstofhoudende producten worden onderworpen aan omstandigheden die oxidatie bevorderen. Oxidatie tijdens het transport en de opslag en voor het gebruik kunnen veel problemen veroorzaken met de uiteindelijke toepassing van het product. In het bijzonder Fischer-Tropsch-producten oxideren betrekkelijk snel als deze worden blootgesteld aan lucht. De onderhavige uitvinding heeft betrekking op antioxidantia die voldoen aan de toenemende behoefte van effectieve antioxidantia tijdens het transport en de opslag van Fischer-Tropsch-producten.

30

Fischer-Tropsch-proces

[0037] Vloeibare brandstoffen kunnen via Fischer-Tropsch-processen uit aardgas worden bereid. Deze bereiding omvat het omzetten van aardgas, dat in hoofdzaak uit methaan bestaat, in synthese gas, of syngas, hetgeen een mengsel is van koolmonoxide en waterstof.

[0038] Katalysatoren en omstandigheden voor het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-synthese zijn bekend bij de deskundige en worden bijvoorbeeld beschreven in EP-A1-0921184. Bij het Fischer-Tropsch-synthesep proces worden vloeibare en gasvormige koolwaterstoffen gevormd door een synthese gas (syngas), dat een mengsel van H<sub>2</sub> en CO omvat, onder geschikte reactie-omstandigheden van temperatuur en druk met een Fischer-Tropsch-katalysator in contact te brengen. De Fischer-Tropsch-reactie wordt gewoonlijk uitgevoerd bij temperaturen van ongeveer 300 tot 700°F (149 tot 371°C), bij voorkeur ongeveer 400 tot 550°F (204 tot 288°C); drukken van ongeveer 10 tot 600 psia (0,7 tot 41 bar), bij voorkeur 30 tot 300 psia (2 tot 21 bar) en katalysatorruimtesnelheden van ongeveer 100 tot 10.000 cm<sup>3</sup>/g/uur, bij voorkeur 300 tot 3000 cm<sup>3</sup>/g/uur.

[0039] De producten kunnen variëren van C<sub>1</sub> tot C<sub>200+</sub>, met het grootste gedeelte in het traject van C<sub>5</sub>-C<sub>100+</sub>. De reactie kan worden uitgevoerd in een verscheidenheid van reactortypen, zoals bijvoorbeeld reactoren met een vast bed, die een of meer katalysatorbedden bevatten; suspensiereactoren; reactoren met een gefluïdiseerd bed; en een combinatie van verschillende soorten reactoren. Dergelijke reactieprocessen en reactoren zijn bekend en zijn gedocumenteerd in de literatuur. Bij Fischer-Tropsch-suspensieprocessen, hetgeen een proces is dat de voorkeur heeft bij de uitvoering van de uitvinding, wordt gebruik gemaakt van superieure warmte- (en massa-) overdrachtseigenschappen voor de sterk exotherme synthesesreactie en hiermee kunnen paraffinische koolwaterstoffen met een betrekkelijk hoog molecuulgewicht worden geproduceerd als een kobalt-katalysator wordt toegepast.

[0040] Bij een suspensieproces wordt een syngas, dat een mengsel van H<sub>2</sub> en CO omvat, als derde fase naar boven geborreld door een suspensie in een reactor, welke een deeltjesvormige koolwaterstof-synthesekatalysator van het Fischer-Tropsch-type omvat, die is gedispergeerd en gesuspendeerd in een suspendeervloeistof die koolwaterstofproducten van de synthesesreactie omvat, welke vloeibaar zijn onder de reactie-

omstandigheden. De molverhouding van waterstof tot koolmonoxide kan ruwweg variëren van ongeveer 0,5 tot 4, maar ligt meer gebruikelijk in het traject van ongeveer 0,7 tot 2,75 en bij voorkeur van ongeveer 0,7 tot 2,5. Een Fischer-Tropsch-proces dat bijzondere voorkeur heeft wordt vermeld in EP 0609079, dat in zijn geheel als hierin  
5 ingelast dient te worden beschouwd.

[0041] Geschikte Fischer-Tropsch-katalysatoren omvatten een of meer katalytische metalen uit Groep VIII, zoals Fe, Ni, Co, Ru en Re. Daarnaast kan een geschikte katalysator een promoter bevatten. Aldus omvat een Fischer-Tropsch-katalysator die de voorkeur heeft effectieve hoeveelheden kobalt en een of meer van de metalen Re, Ru,  
10 Pt, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg en La op een geschikt anorganisch dragermateriaal, bij voorkeur een dragermateriaal dat een of meer vuurvaste metaaloxiden omvat. In het algemeen ligt de hoeveelheid kobalt die aanwezig is in de katalysator tussen ongeveer 1 en ongeveer 50 gewichtsprocent van de totale katalysatorsamenstelling. De katalysator kan tevens basische oxide-promoters, zoals  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , MgO en  $\text{TiO}_2$ , promoters  
15 zoals  $\text{ZrO}_2$ , edelmetalen (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir), muntmetalen (Cu, Ag, Au) en andere overgangsmetalen, zoals Fe, Mn, Ni en Re, bevatten. Er kunnen dragermaterialen, waaronder aluminiumoxide, siliciumdioxide, magnesiumoxide en titaanoxide of mengsels daarvan, worden toegepast. Dragerelementen die de voorkeur hebben voor kobalt bevattende katalysatoren omvatten titaanoxide. Bruikbare katalysatoren en de bereiding daarvan  
20 zijn bekend en illustratieve, maar niet beperkende voorbeelden kunnen bijvoorbeeld worden gevonden in het Amerikaanse octrooischrift 4568663.

[0042] Een Fischer-Tropsch-product volgens de onderhavige uitvinding dat de voorkeur heeft, heeft een vertakkingsindex lager dan vijf, bij voorkeur lager dan vier, met meer voorkeur lager dan drie. Uit Fischer-Tropsch verkregen producten omvatten  
25 bijvoorbeeld Fischer-Tropsch-nafta, Fischer-Tropsch-vliegtuigbrandstof, Fischer-Tropsch-dieselbrandstof, Fischer-Tropsch-oplosmiddel, Fischer-Tropsch-basisgrondstof voor smeermiddel, Fischer-Tropsch-basisolie voor smeermiddel, Fischer-Tropsch-LPG, Fischer-Tropsch-synthetische ruwe olie en mengsels daarvan.

[0043] Fischer-Tropsch-destillaatbrandstoffen hebben uitstekende verbrandingseigenschappen en zijn in hoge mate paraffinisch. Als een klasse zijn paraffinen de best  
30 biologisch afbreekbare verbindingen die worden gevonden in aardolie en ze worden bij voorkeur gemetaboliseerd door microben. In Fischer-Tropsch-destillaatbrandstoffen

vormen paraffinen het grootste gedeelte van de componenten (meer dan 50%) en kan 70% en zelfs 95% overschrijden.

- [0044] Een voordeel van de toepassing van brandstoffen die zijn bereid uit syngas is dat deze geen stikstof en zwavel bevatten en in het algemeen geen aromatische ver-  
 5 bindingen bevatten. Bij wijze van voorbeeld bevatten Fischer-Tropsch-destillaatbrand-  
 stoffen gewoonlijk minder dan 1 gew.-ppm zwavel. Dienovereenkomstig hebben ze een  
 minimale invloed op de gezondheid en het milieu. Deze uit Fischer-Tropsch verkregen  
 brandstoffen worden als "groene brandstoffen" beschouwd en zijn gewenst als milieu-  
 vriendelijk.
- 10 [0045] Hoewel zwavel vanuit milieu-oogpunt niet wordt gewenst kan het als een  
 natuurlijke antioxidans werken in koolwaterstofhoudende producten, zoals bij uit aard-  
 olie verkregen koolwaterstofhoudende producten, en de oxidatie tijdens transport en  
 opslag remmen. Omdat Fischer-Tropsch-producten vrijwel geen zwavel of andere na-  
 15 tuurlijke antioxidantia bevatten zijn Fischer-Tropsch-producten onderhevig aan oxida-  
 tie.

#### Antioxidantia

- [0046] De onderhavige uitvinding heeft betrekking op antioxidantia die voldoen  
 20 aan de toegenomen behoefte aan effectieve antioxidantia tijdens het transport en de  
 opslag van Fischer-Tropsch-producten. De antioxidantia volgens de onderhavige uit-  
 vinding kennen eveneens effectief zijn voor het verschaffen van bescherming tegen  
 oxidatie zonder dat ongewenste verontreinigingen aan anderzijds milieuvriendelijke  
 Fischer-Tropsch-producten worden toegevoegd.
- 25 [0047] De antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding kunnen tijdelijke anti-  
 oxidantia zijn. De tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding kunnen  
 worden toegevoegd aan de Fischer-Tropsch-producten voor het verschaffen van be-  
 scherming tegen oxidatie en kunnen desgewenst worden verwijderd uit de Fischer-  
 Tropsch-producten, bijvoorbeeld na de periode gedurende welke oxidatie dient te  
 30 worden voorkomen en voordat de producten worden gebruikt//verkocht. De tijdelijke  
 antioxidantia worden toegevoegd aan en gemengd in de Fischer-Tropsch-producten en  
 verschaffen bescherming tegen oxidatie tijdens het transport en de opslag. Na de perio-  
 de gedurende welke oxidatie dient te worden voorkomen en voordat de Fischer-

Tropsch-producten worden gebruikt/verkocht kunnen de tijdelijke antioxidantia worden verwijderd uit de Fischer-Tropsch-producten. Omdat de tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding worden verwijderd uit de Fischer-Tropsch-producten introduceren de tijdelijke antioxidantia geen ongewenste verontreinigingen in de Fischer-Tropsch-producten.

[0048] De tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding zijn gewoonlijk zwavel bevattende verbindingen. Deze zwavel bevattende verbindingen kunnen verbindingen omvatten met de volgende formule I:



waarbij R en R' onafhankelijk van elkaar recht alkyl, vertakt alkyl of cycloalkyl zijn en x een geheel getal van 1 tot 4, bij voorkeur 1 tot 3 is. Deze zwavel bevattende verbindingen kunnen bijvoorbeeld sulfiden, disulfiden, polysulfiden en mengsels daarvan zijn. Bij voorkeur zijn de tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding disulfiden. Sulfiden en disulfiden zijn effectieve antioxidantia en kunnen een uitstekende bescherming tegen oxidatie verschaffen bij gemakkelijk oxideerbare producten. Zie Chemical Technology of Petroleum, van Gruse en Stevens, derde druk, 1960, bladzijde 299.

[0049] De verbindingen met de formule I kunnen desgewenst worden verwijderd uit het Fischer-Tropsch-proces. Naast het feit dat ze verwijderd kunnen worden is een bijkomend voordeel van de verbindingen met de formule I dat deze betrekkelijk niet-corrosieve zwavel bevattende verbindingen zijn. Derhalve kan corrosie van opslagvaten, zoals het geval is als mercaptanen (RSH) worden gebruikt, worden vermeden.

[0050] De tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding zijn vluchtiger dan de uit Fischer-Tropsch verkregen producten volgens de onderhavige uitvinding.

De tijdelijke antioxidantia hebben bij voorkeur een matig kookpunt, ten minste 10°F lager dan het 5% punt van het Fischer-Tropsch-product (zoals bepaald volgens ASTM D-2887), met meer voorkeur 20°F lager en met de meeste voorkeur 50°F lager, en dus zijn ze vluchtiger dan de Fischer-Tropsch-producten. Dienovereenkomstig hebben de tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding gewoonlijk een kookpunts-traject van 37°C (dimethylsulfide) tot 180°C, bij voorkeur 110°C (dimethyldisulfide) tot 150°C en met meer voorkeur 110°C tot 125°C. De tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding die de meeste voorkeur hebben bevatten dimethyldisulfide.

[0051] De tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding zijn bij voorkeur lichtere materialen dan de antioxidantia die kunnen worden verkregen uit gasveld-condensaat, vers destillaat of aan een hydrobehandeling onderworpen stromen. Er kan worden verwacht dat antioxidantia die zijn verkregen uit de hierboven vermelde bronnen materialen bevatten die koken bij een temperatuur hoger dan ongeveer 180°C, en dus gewoonlijk in het kooktraject van de brandstof koken. Derhalve zijn de antioxidantia die zijn verkregen uit de hierboven vermelde bronnen geen tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding.

[0052] Omdat de tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding lichter (d.w.z. vluchtiger) zijn dan de uit Fischer-Tropsch verkregen producten kunnen deze desgewenst gemakkelijk worden verwijderd uit de Fischer-Tropsch-producten. De tijdelijke antioxidantia die de voorkeur hebben kunnen gemakkelijk worden verwijderd door destillatie of strippen als het product gereed is voor verkoop en/of gebruik of als het gevaar van oxidatie is beëindigd.

[0053] De tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding zijn gewoonlijk zwavel bevattende verbindingen die zijn verkregen uit aardolieproducten. De tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding kunnen bijvoorbeeld worden verkregen uit lichte stromen van het proces van het winnen van gas of ruwe olie. Tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding kunnen bijvoorbeeld worden verkregen uit lichte stromen van Fischer-Tropsch-processen.

[0054] Een eenvoudige bron van de betrekkelijk niet-corrosieve tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding is de geëxtraheerde stroom van zoetmakingsbewerkingen die zijn geassocieerd met de ontzwavelings- en zoetmakingsprocessen van lichte koolwaterstof ("uit zoetmaking verkregen antioxidantia"). Aardoliestromen bevatten gewoonlijk mercaptanen en waterstofsulfide. Het heeft de voorkeur dat de mercaptanen en het waterstofsulfide worden verwijderd voordat deze aardoliestromen worden toegepast. Een overzicht van traditionele werkwijzen voor het verwijderen van mercaptanen en waterstofsulfide uit aardoliestromen is zoals is beschreven in Chemical Technology of Petroleum, William A. Gruse en Donald R. Stevens, derde druk, McGraw-Hill Book Company Inc., bladzijden 301-304.

[0055] Mercaptanen worden gewoonlijk verwijderd door een "zoetmakings-" of "extractief zoetmakingsproces". Dit soort proces omvat in het algemeen het laten reageren van de mercaptanen (RSH) in een koolwaterstofstroom (ofwel gas ofwel vloeistof)

met loog-oplossingen (NaOH) voor het vormen van water en mercaptiden (NaSR). De mercaptiden worden afgescheiden in de waterige loofase en worden door dichtheidsverschillen uit de koolwaterstofstroom afgescheiden. De mercaptide bevattende loofase wordt vervolgen geoxideerd, gewoonlijk met lucht, en soms met behulp van een

5 katalysator, voor het vormen van disulfiden (RSSR'), waarbij de loog wordt geregene-reerd. Disulfiden en sulfiden zijn voorbeelden van zwavel bevattende verbindingen die worden gevormd door zoetmakingsprocessen die worden uitgevoerd bij lichte koolwa-terstofstromen. De disulfiden zijn voor het grootste gedeelte onmengbaar in de loog en kunnen worden afgescheiden door dichtheidsverschillen of door deze op te lossen in

10 een koolwaterstofstroom. De disulfiden kunnen worden verwijderd, kunnen met de oorspronkelijke productstroom worden gemengd of, zoals bij de onderhavige uitvin-ding, kunnen worden gemengd met een Fischer-Tropsch-product. Omdat disulfiden geen -SH functionele groep bevatten die wordt gevonden in mercaptanen zijn disulfi-den minder corrosief en toxisch, vandaar de naam "zoetmaking" voor het totale proces.

15 [0056] De oxidatie van de mercaptiden tot disulfiden en de regeneratie van de loog kan gebeuren met een verscheidenheid van oxidatiemiddelen (lucht, zuivere zuurstof, verrijkte lucht, chemische oxidatiemiddelen zoals waterstofperoxide) of mengsels daar-van. Lucht is echter het oxidatiemiddel dat het meeste wordt toegepast omdat het goed-koop is. De oxidatie van mercaptiden tot disulfiden kan plaatsvinden zonder een kataly-

20 sator, maar de reactie is traag. Het heeft in het algemeen de voorkeur om een katalysa-tor op te nemen om de oxidatie van de mercaptiden te versnellen. Deze katalysatoren zijn gewoonlijk metalen en de meest gebruikelijke metalen zijn lood (gewoonlijk PbS), koper (gewoonlijk als koperchloride) of een ftalocyanine-complex van koper, ijzer, nikkel of kobalt, bij voorkeur kobalt. De bereiding en toepassing van ftalocyanine-

25 complexen voor de oxidatie van mercaptide wordt bijvoorbeeld beschreven in het Ame-rikaanse octrooischrift 5880279 van Mazgarov et al.

[0057] Een specifieke bron van zoetmaking van lichte koolwaterstoffen voor het verschaffen van de betrekkelijk niet-corrosieve tijdelijke antioxidantia volgens de on-derhavige uitvinding zijn geëxtraheerde stromen van de gas-baten van het Fischer-

30 Tropsch-proces. De gas-baten worden gebruikt voor het verschaffen van methaan en andere lichte koolwaterstoffen als voedingen voor het Fischer-Tropsch-proces. De koolwaterstofstromen van de gas-baten kunnen verontreinigingen zoals mercaptanen bevatten. Voor de toepassing in het Fischer-Tropsch-proces wordt het extra gas gezui-

verd om verontreinigingen te verwijderen. Dit zuiveringsproces kan zoetmakingsprocessen omvatten, waarbij disulfiden uit de mercaptanen worden gevormd.

[0058] Naast het feit dat deze gemakkelijk verwijderd kunnen worden en niet-corrosief zijn, zijn de tijdelijke antioxidantia van de onderhavige uitvinding efficiënt en goedkoop qua toepassing. Tijdelijke antioxidantia die zijn verkregen uit de zoetmaking van lichte koolwaterstofstromen kunnen worden geproduceerd op of in de buurt van (binnen 100 mijl) de gewoonlijk afgelegen lokatie waar Fischer-Tropsch-producten worden bereid. De tijdelijke antioxidantia hoeven dus niet te worden gekocht van een derde partij, hoeven niet te worden bereid op een afgelegen lokatie (meer dan 100 mijl verwijderd), hoeven niet te worden getransporteerd van een afgelegen lokatie en zijn reeds geproduceerd tijdens het aardolie-raffinageproces. Derhalve is de toepassing van de tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding efficiënt en goedkoop.

[0059] Zoals de deskundige zal begrijpen of kan bedenken kan de antioxidans op een verscheidenheid van manieren aan het Fischer-Tropsch-product worden toegevoegd en daarin worden gemengd. Bij wijze van voorbeeld kunnen de antioxidans en het Fischer-Tropsch-product worden gemengd en vervolgens in een opslag- of transportinrichting worden gepompt. De antioxidans kan direct uit een zoetmakingsproces in het Fischer-Tropsch-proces worden opgelost. Daarnaast kan de antioxidans worden toegevoerd aan een lege opslag- of transportinrichting en kan vervolgens onder roeren het Fischer-Tropsch-product worden toegevoerd.

[0060] Een effectieve hoeveelheid van en tijdelijke antioxidans volgens de onderhavige uitvinding is de hoeveelheid die een product verschaft met een uiteindelijk peroxidegetal lager dan 5 ppm, bij voorkeur lager dan 3 ppm en met de meeste voorkeur lager dan 1 ppm na 7 dagen. Het gemengde product wordt getest op stabiliteit volgens standaardwerkwijzen voor het meten van de accumulatie van peroxiden volgens ASTM D3703-99. ASTM D3703-99 heeft betrekking op de bepaling van het peroxidegehalte van luchtvaart-turbinebrandstoffen. In ASTM D3703-99 wordt een werkwijze beschreven volgens welke het peroxidegetal, uitgedrukt als mg peroxide/kg monster, wordt bepaald. Bij deze werkwijze wordt een hoeveelheid monster opgelost in 1,1,2-trichloor-1,2,2-trifluorethaan. Deze oplossing wordt in contact gebracht met een waterige kaliumjodide-oplossing. De aanwezige peroxiden worden gereduceerd door het kaliumjodide. Er komt een equivalente hoeveelheid jodium vrij, die wordt getitreerd met een oplossing van natriumthiosulfaat. De resultaten worden berekend als milligram per-



oxide per kilogram monster. De vorming van peroxiden duidt op het begin van oxidatie en verschaft een maat voor de stabiliteit tegen oxidatie.

[0061] De effectieve hoeveelheid kan variëren, maar wordt in het algemeen toegevoegd in een concentratie tussen 1 ppm en 1 gew.%. Bij voorkeur kan de tijdelijke antioxi-  
5 dants worden toegevoegd in een concentratie tussen 10 ppm en 1000 ppm. Bij voorkeur wordt de zwavel bevattende tijdelijke antioxi-  
dants zodanig toegevoegd, dat het zwavelgehalte van het verkregen gemengde product hoger is dan 1 ppm.

[0062] De vorming van peroxiden in het monster dient te worden geëvalueerd onder omstandigheden die overeenkomen met de beoogde transport- en opslagomstandig-  
10 heden. Materialen worden gewoonlijk getransporteerd en opgeslagen als vloeistoffen en dienen als zodanig te worden getest. Voor materialen die vloeipunten hebben lager dan 25°C bedraagt de testtemperatuur 25°C. Voor materialen die vloeipunten hebben van 25°C of hoger is de testtemperatuur 10°C hoger dan het vloeipunt. Vloeipunten worden gemeten volgens ASTM D 97. Voldoende monster voor het uitvoeren van de  
15 test wordt in een open fles met brede mond gebracht en wordt in een oven die gedurende de duur van de test op de testtemperatuur wordt gehouden in contact gebracht met lucht. Het monster wordt verwijderd en delen daarvan worden geanalyseerd op het peroxidegetal, terwijl de rest van het monster wordt teruggebracht naar de oven.

[0063] Monsters die een aanvankelijk hoog gehalte aan peroxide (hoger dan 5  
20 ppm) vertonen zijn reeds geoxideerd. Deze monsters dienen te worden gezuiverd door contact met een absorptiemiddel (aluminiumoxide) om het aanvankelijke peroxidegetal daarvan te verlagen tot lager dan 1 voordat de oxidatie-experimenten worden uitgevoerd.

[0064] Door de toepassing van zwavel bevattende antioxidantia wordt het zwavelgehalte van milieuvriendelijke Fischer-Tropsch-brandstoffen met een laag zwavelgehalte verhoogd en kan aldus een van de meest gewenste eigenschappen (d.w.z. laag zwavelgehalte) van Fischer-Tropsch-brandstoffen teniet worden gedaan en de toepassing daarvan als groene brandstoffen worden voorkomen. Zodra de Fischer-Tropsch-producten zijn getransporteerd of opgeslagen en gereed zijn voor gebruik of men niet  
30 langer hoeft te vrezen voor oxidatie wordt het dus gewenst dat de tijdelijke antioxidantia worden verwijderd zodat het uiteindelijke Fischer-Tropsch-product zijn gewenste lage zwavelgehalte behoudt. De tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding kunnen gemakkelijk worden verwijderd uit de Fischer-Tropsch-producten.

[0065] Zoals duidelijk zal zijn voor de deskundige kan de tijdelijke antioxidans volgens een aantal werkwijzen worden verwijderd uit de Fischer-Tropsch-producten, waaronder bijvoorbeeld destillatie of strippen met stoom, wassen met water, wassen met loog, adsorptie op een vaste drager, milde hydrobehandeling en dergelijke. Bij wijze van voorbeeld kan extractie met een loog-oplossing worden uitgevoerd als bij Extractieve Merox. Verder kan adsorptie op een vaste drager tot stand worden gebracht in een raffinaderij of opslaginrichting, of in een medium vlak voor toepassing. Bij voorkeur worden de tijdelijke antioxidantia verwijderd door eenvoudige destillatie of strippen. Bij voorkeur wordt ten minste een gedeelte van de tijdelijke antioxidantia verwijderd aan de hand van een van de bovenstaande processen zodat het eindproduct een zwavelgehalte heeft lager dan 100 ppm, bij voorkeur lager dan 10 ppm en met de meeste voorkeur lager dan 1 ppm.

[0066] Indien noodzakelijk kan, nadat de tijdelijke antioxidans is verwijderd voor het verschaffen van een verkoopbaar product, een gebruikelijke antioxidans worden opgenomen in het verkoopbare product. Bij wijze van voorbeeld kunnen, in het geval van een Fischer-Tropsch-basisolie voor smeermiddel, zodra de tijdelijke antioxidans is verwijderd, gebruikelijke antioxidantia in het additiefpakket worden opgenomen voor het verschaffen van antioxidans-bescherming in een verkoopbaar product. Zoals duidelijk zal zijn voor de deskundige kunnen overeenkomstige werkwijzen worden toegepast voor Fischer-Tropsch-dieselbrandstof en andere Fischer-Tropsch-producten.

#### Werkwijzen voor het remmen van oxidatie

[0067] De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op werkwijzen voor het remmen van de oxidatie van een Fischer-Tropsch-product. Een werkwijze omvat het synthetiseren van een Fischer-Tropsch-product volgens een Fischer-Tropsch-proces. Het product dat wordt gewonnen uit een Fischer-Tropsch-proces kan variëren van C<sub>5</sub> tot C<sub>20</sub><sup>+</sup> en kan zijn verdeeld in een of meer productfracties. Bij het Fischer-Tropsch-proces wordt het gewenste Fischer-Tropsch-product gewoonlijk geïsoleerd door destillatie.

[0068] De producten van Fischer-Tropsch-reacties die worden uitgevoerd in reactoren met een suspensiebed omvatten in het algemeen een licht reactieproduct en een was-achtig reactieproduct. Het lichte reactieproduct (d.w.z. de condensaatfractie) om-

vat koolwaterstoffen die koken bij een temperatuur lager dan ongeveer 700°F (b.v. staartgassen tot en met middeldestillaten), grotendeels in het C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> traject, met afnemende hoeveelheden tot en met ongeveer C<sub>30</sub>. Het was-achtige reactieproduct (d.w.z. de wasfractie) omvat koolwaterstoffen die koken bij een temperatuur hoger dan 600°F

5 (b.v. vacuümgasolie tot en met zware paraffinen), grotendeels in het C<sub>20</sub>+ traject, met afnemende hoeveelheden tot C<sub>10</sub>. Zowel het lichte reactieproduct als het was-achtige product zijn in hoofdzaak paraffinisch. Het was-achtige product omvat in het algemeen meer dan 70% normale paraffinen, en vaak meer dan 80% normale paraffinen. Het lichte reactieproduct omvat paraffinische producten met een significant gehalte aan

10 alcoholen en alkenen. In sommige gevallen kan het lichte reactieproduct zo veel als 50%, en zelfs meer, alcoholen en alkenen omvatten.

[0069] Het product van het Fischer-Tropsch-proces kan verder worden verwerkt onder toepassing van bijvoorbeeld hydrokraken, hydroisomerisatie, hydrobehandelen. Bij dergelijke processen worden de grotere gesynthetiseerde moleculen gekraakt tot

15 moleculen in het brandstoftraject en smeermiddeltraject, met kookpunts-, vloeipunts- en viscositeitsindex-eigenschappen die meer worden gewenst. Bij dergelijke processen kunnen oxygeneringsproducten en alkenen ook worden verzadigd zodat deze voldoen aan de desbetreffende eisen van een raffinage-inrichting. Deze processen zijn bekend uit de stand der techniek en hoeven hier niet verder te worden beschreven.

20 [0070] Aan het Fischer-Tropsch-product wordt een effectieve hoeveelheid van een tijdelijke antioxidans toegevoegd teneinde een product te verschaffen met een uiteindelijk peroxidegetal lager dan 5 ppm, bij voorkeur lager dan 3 ppm en met de meeste voorkeur lager dan 1 ppm na 7 dagen. De tijdelijke antioxidans wordt in het Fischer-Tropsch-product gemengd waarbij een gemengd product wordt verschaft.

25 [0071] Zoals de deskundige zal begrijpen en kan bedenken kan de tijdelijke antioxidans op een verscheidenheid van manieren aan het Fischer-Tropsch-product worden toegevoegd en daarin worden gemengd. Bij wijze van voorbeeld kunnen de tijdelijke antioxidans en het Fischer-Tropsch-product worden gemengd en vervolgens in een opslag- of transportinrichting worden gepompt. De tijdelijke antioxidans kan direct uit

30 een zoetmakingsproces in het Fischer-Tropsch-product worden opgelost. Daarnaast kan de tijdelijke antioxidans worden toegevoerd aan een lege opslag- of transportinrichting en kan vervolgens onder roeren het Fischer-Tropsch-product worden toegevoerd.

[0072] Een effectieve hoeveelheid van de tijdelijke antioxidans die gemengd dient te worden is de hoeveelheid die de oxidatie in voldoende mate remt zodat een gemengd product met een uiteindelijk peroxidegetal lager dan 5 ppm, bij voorkeur lager dan 3 ppm en met de meeste voorkeur lager dan 1 ppm na 7 dagen wordt verschaft. Het gemengde product wordt getest op stabiliteit volgens standaardwerkwijzen voor het meten van de accumulatie van peroxiden volgens ASTM D3703-99, zoals hiervoor is beschreven. De vorming van peroxiden duidt op het begin van oxidatie en verschaft een maat voor de stabiliteit tegen oxidatie.

[0073] Na de periode gedurende welke oxidatie dient te worden geremd wordt ten minste een gedeelte van de tijdelijke antioxidans verwijderd. De stap van het verwijderen van de tijdelijke antioxidans kan tot stand worden gebracht volgens een aantal processen, waaronder bijvoorbeeld destillatie of strippen met stoom, wassen met water, wassen met loog, adsorptie op een vaste drager en dergelijke. Bij voorkeur omvat de stap eenvoudige destillatie of strippen.

[0074] De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan ook de stap omvatten van het vormen van de tijdelijke antioxidans door zoetmaking van lichte koolwaterstofstromen. Voor het vormen van de tijdelijke antioxidantia kan een koolwaterstofstroom die mercaptanen bevat in contact worden gebracht met loog teneinde mercaptiden te vormen. De mercaptiden kunnen worden geoxideerd teneinde disulfiden te vormen, die door destillatie of strippen met stoom uit de loog worden gestript. Deze disulfiden kunnen worden toegevoegd aan het Fischer-Tropsch-product. Omdat de disulfiden beter oplosbaar zijn in het Fischer-Tropsch-product dan in de loog kunnen deze door het gewoon in contact brengen van de twee stromen worden overgebracht naar het Fischer-Tropsch-product en daarna kunnen ze worden afgescheiden door dichtheidsverschillen. De aanvankelijke mercaptanen die de voorkeur hebben zijn (methyl)mercaptan en (ethyl)mercaptan, waarbij (methyl)mercaptan bijzondere voorkeur heeft.

[0075] De lichte stromen in het proces van het winnen van gas of ruwe olie of de gas-baten van het Fischer-Tropsch-proces kunnen ook worden toegepast als de koolwaterstofstromen die mercaptanen bevatten. Zoals hierboven is beschreven kan het zuiveren van deze koolwaterstofstromen voor het verwijderen van verontreinigingen, zoals mercaptanen, de tijdelijke antioxidantia voor de Fischer-Tropsch-producten verschaffen.

[0076] De tijdelijke antioxidans volgens de onderhavige uitvinding kan worden gekozen uit de groep die bestaat uit sulfiden, disulfiden en polysulfiden.

[0077] Bij een andere werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt een Fischer-Tropsch-product gesynthetiseerd volgens een Fischer-Tropsch-proces. Het product dat wordt gewonnen uit een Fischer-Tropsch-proces kan variëren van  $C_5$  tot  $C_{20+}$  en kan zijn verdeeld in een of meer productfracties. Bij het Fischer-Tropsch-proces wordt het gewenste Fischer-Tropsch-product gewoonlijk geïsoleerd door destillatie.

[0078] Aan het Fischer-Tropsch-product wordt een effectieve hoeveelheid van een antioxidans toegevoegd teneinde een product te verschaffen met een uiteindelijk peroxidegetal lager dan 5 ppm, bij voorkeur lager dan 3 ppm en met de meeste voorkeur lager dan 1 ppm na 7 dagen. De antioxidans wordt in het Fischer-Tropsch-product gemengd waarbij een gemengd product wordt verschaft. Zoals de deskundige zal begrijpen en kan bedenken kan de antioxidans op een verscheidenheid van manieren aan het Fischer-Tropsch-product worden toegevoegd en daarin worden gemengd. Bij wijze van voorbeeld kunnen de antioxidans en het Fischer-Tropsch-product worden gemengd en vervolgens in een opslag- of transportinrichting worden gepompt. De antioxidans kan direct uit een zoetmakingsproces in het Fischer-Tropsch-product worden opgelost. Daarnaast kan de antioxidans worden toegevoerd aan een lege opslag- of transportinrichting en kan vervolgens onder roeren het Fischer-Tropsch-product worden toegevoerd.

[0079] Na de periode gedurende welke oxidatie dient te worden geremd wordt ten minste een gedeelte van de antioxidans verwijderd. De stap van het verwijderen van de antioxidans kan tot stand worden gebracht volgens een aantal processen, afhankelijk van het soort antioxidans dat wordt toegepast. De stap van het verwijderen van de antioxidans kan bijvoorbeeld tot stand worden gebracht door destillatie of strippen met stoom, wassen met water, wassen met loog, adsorptie op een vaste drager, verwerken met waterstof (hydrobehandelen, hydrokraken, hydroisomerisatie) en dergelijke.

[0080] In deze uitvoeringsvorm kan de antioxidans iedere geschikte antioxidans zijn, waaronder de tijdelijke antioxidantia volgens de onderhavige uitvinding en antioxidantia die ongeveer hetzelfde kooktraject hebben als het Fischer-Tropsch-product. Bij voorkeur is de antioxidans een zwavel bevattende verbinding en deze kan worden gekozen uit de groep die bestaat uit sulfiden, disulfiden, polysulfiden, mercaptanen en dergelijke. De antioxidans bij deze werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan

een mercaptan zijn omdat deze werkwijze de stap kan omvatten van het verwerken van het gemengde product met waterstof voor het verwijderen van ten minste een gedeelte van de zwavel na de periode gedurende welke oxidatie wordt verwacht. Hoewel de antioxidans een mercaptan kan zijn heeft het de voorkeur dat de antioxidans een verbinding anders dan een mercaptan is.

[0081] Als de antioxidans in hetzelfde traject als het Fischer-Tropsch-product kookt kan deze volgens een aantal processen worden verwijderd, waaronder bijvoorbeeld adsorptie aan een vaste drager, extractie, verwerken met waterstof en dergelijke. De voorkeursprocessen voor de verwijdering van zwavel uit antioxidantia die in hetzelfde traject als het Fischer-Tropsch-product koken omvatten die processen, die de verwerking met waterstof omvatten (d.w.z. hydrobehandelen, hydrokraken en hydroisomerisatie), waarbij hydrobehandelen de meeste voorkeur heeft.

[0082] Hydrobehandelen is een proces voor het verwijderen van de verontreinigingen, zoals heteroatomen (d.w.z. zwavel, stikstof, zuurstof) of verbindingen die zwavel, stikstof of zuurstof bevatten, uit een koolwaterstof-productmengsel. Gebruikelijke hydrobehandelingsomstandigheden variëren over een breed traject. In het algemeen bedraagt de totale LHSV (vloeistof-ruimtesnelheid per uur) ongeveer 0,25 tot 2,0 uur<sup>-1</sup>, bij voorkeur ongeveer 0,5 tot 1,0 uur<sup>-1</sup>. De partiële waterstofdruk is hoger dan 200 psia en bedraagt bij voorkeur ongeveer 500 psia tot ongeveer 2000 psia. Waterstof-recirculatiesnelheden zijn gewoonlijk hoger dan 50 SCF/Bbl en liggen bij voorkeur tussen 1000 en 5000 SCF/Bbl. Temperaturen variëren van ongeveer 300°F tot ongeveer 750°F, bij voorkeur 450°F tot 600°F.

[0083] Bij de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt het gemengde product verwerkt zoals hierboven is beschreven teneinde ten minste een gedeelte van de zwavel te verwijderen, zodat het verkregen eindproduct een zwavelgehalte heeft lager dan 100 ppm, bij voorkeur lager dan 10 ppm en met de meeste voorkeur lager dan 1 ppm. Het verkregen product kan worden toegepast als een milieuvriendelijke groene brandstof.

[0084] Bij een extra werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt een Fischer-Tropsch-product gesynthetiseerd volgens een Fischer-Tropsch-proces. Het product dat wordt gewonnen uit een Fischer-Tropsch-proces kan variëren van C<sub>5</sub> tot C<sub>20+</sub> en kan zijn verdeeld in een of meer productfracties. Bij het Fischer-Tropsch-proces wordt het gewenste Fischer-Tropsch-product gewoonlijk geïsoleerd door destillatie.

[0085] Aan het Fischer-Tropsch-product wordt een effectieve hoeveelheid van een zwavel bevattende tijdelijke antioxidans toegevoegd teneinde een gemengd product te verschaffen dat meer dan 1 ppm zwavel bevat. De zwavel bevattende tijdelijke antioxidans wordt in het Fischer-Tropsch-product gemengd waarbij een gemengd product wordt verschaft. Zoals de deskundige zal begrijpen en kan bedenken kan de zwavel bevattende tijdelijke antioxidans op een verscheidenheid van manieren aan het Fischer-Tropsch-product worden toegevoegd en daarin worden gemengd. Bij wijze van voorbeeld kunnen de zwavel bevattende antioxidans en het Fischer-Tropsch-product worden gemengd en vervolgens in een opslag- of transportinrichting worden gepompt. De zwavel bevattende antioxidans kan direct uit een zoetmakingsproces in het Fischer-Tropsch-product worden opgelost. Daarnaast kan de zwavel bevattende antioxidans worden toegevoerd aan een lege opslag- of transportinrichting en kan vervolgens onder roeren het Fischer-Tropsch-product worden toegevoerd.

[0086] Na de periode gedurende welke oxidatie dient te worden geremd wordt ten minste een gedeelte van de zwavel bevattende tijdelijke antioxidans verwijderd voor het verschaffen van een eindproduct met een zwavelgehalte lager dan 100 ppm, bij voorkeur lager dan 10 ppm en met de meeste voorkeur lager dan 1 ppm. De stap van het verwijderen van de zwavel bevattende tijdelijke antioxidans kan tot stand worden gebracht volgens een aantal processen, waaronder bijvoorbeeld destillatie of strippen met stoom, wassen met water, wassen met loog, adsorptie op een vaste drager en dergelijke. Bij voorkeur omvat de stap eenvoudige destillatie of strippen.

[0087] De zwavel bevattende tijdelijke antioxidans volgens de onderhavige uitvinding kan worden gekozen uit de groep die bestaat uit sulfiden, disulfiden en polysulfiden. Deze werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan ook de stap omvatten van het vormen van de zwavel bevattende tijdelijke antioxidans door zoetmaking van lichte koolwaterstofstromen.

### **Voorbeelden**

[0088] De uitvinding wordt verder toegelicht aan de hand van de volgende niet-beperkende illustratieve voorbeelden.

Voorbeeld 1

[0089] Een koolwaterstof-grondstofstroom op een afgelegen lokatie wordt verkregen uit een ondergronds reservoir. De stroom wordt gescheiden in een gasvormig product en een vloeibaar product (ruwe olie). Het gasvormige product bevat zwavelverbindingen en in het bijzonder mercaptanen. De mercaptanen in het gasvormige product worden verwijderd door loog, omgezet in disulfiden door oxidatie en afgescheiden uit de loog. De gezuiverde gasstroom wordt omgezet in synthesegas en verder omgezet in zwaardere koolwaterstofproducten met behulp van het Fischer-Tropsch-proces. De producten van het Fischer-Tropsch-proces worden gemengd met de gewonnen disulfiden voor het vormen van een product dat bestand is tegen oxidatie. Gewoonlijk bevat dit gemengde product meer dan 1 ppm zwavel in de vorm van disulfiden. Het product dat bestand is tegen oxidatie wordt vervolgens naar een ontwikkellocatie getransporteerd, waar de disulfiden door destillatie van het Fischer-tropsch-product worden gescheiden.

Voorbeeld 2

[0090] Een koolwaterstof-grondstofstroom op een afgelegen lokatie wordt verkregen uit een ondergronds reservoir. De stroom wordt gescheiden in een gasvormig product en een vloeibaar product (ruwe olie). Het gasvormige product bevat zwavelverbindingen en in het bijzonder mercaptanen. De ruwe olie bevat eveneens zwavel. De mercaptanen in het gasvormige product worden verwijderd door loog, omgezet in disulfiden door oxidatie en afgescheiden uit de loog en verwijderd. De gezuiverde gasstroom wordt omgezet in synthesegas en verder omgezet in zwaardere koolwaterstofproducten met behulp van het Fischer-Tropsch-proces. De producten van het Fischer-Tropsch-proces worden gemengd met de gewonnen ruwe olie (of een product dat is verkregen uit de gewonnen ruwe olie, b.v. diesel) voor het vormen van een gemengd product dat bestand is tegen oxidatie. Gewoonlijk bevat dit gemengde product meer dan 1 ppm zwavel. Het gemengde product wordt vervolgens naar een ontwikkellocatie getransporteerd, waar de zwavelverbindingen worden verwijderd door hydrobehandelen. Door het hydrobehandelen worden de zwavelverbindingen omgezet in waterstofsulfide, dat door destillatie uit het gemengde product wordt afgescheiden.



## Conclusies

1. Gemengd koolwaterstofhoudend product, omvattende:

- a) een uit Fischer-Tropsch verkregen product; en  
 5 b) een effectieve hoeveelheid van een tijdelijke antioxidans, zodat het gemengde product een peroxidegetal heeft lager dan 5 ppm na 7 dagen.

2. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 1, waarbij een

- a) effectieve hoeveelheid van een tijdelijke antioxidans wordt toegevoegd, zodat het  
 10 gemengde product een peroxidegetal heeft lager dan 3 ppm na 7 dagen.

3. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 1, waarbij een effectieve hoeveelheid van een tijdelijke antioxidans wordt toegevoegd, zodat het gemengde product een peroxidegetal heeft lager dan 1 ppm na 7 dagen.

15

4. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 1, waarbij het

- a) uit Fischer-Tropsch verkregen product wordt gekozen uit de groep die bestaat uit Fischer-Tropsch-nafta, Fischer-Tropsch-vliegtuigbrandstof, Fischer-Tropsch-dieselbrandstof, Fischer-Tropsch-oplosmiddel, Fischer-Tropsch-basisgrondstof voor smeermiddel, Fischer-Tropsch-basisolie voor smeermiddel, Fischer-Tropsch-LPG, Fischer-Tropsch-synthetische ruwe olie en mengsels daarvan.  
 20

5. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 1, waarbij de tijdelijke antioxidans een matig kookpunt heeft dat ten minste 10°F lager is dan het 5% punt van het Fischer-Tropsch-product.  
 25

6. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 5, waarbij de tijdelijke antioxidans een matig kookpunt heeft dat ten minste 20°F lager is dan het 5% punt van het Fischer-Tropsch-product.  
 30

7. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 6, waarbij de tijdelijke antioxidans een matig kookpunt heeft dat ten minste 50°F lager is dan het 5% punt van het Fischer-Tropsch-product.

8. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 1, waarbij de tijdelijke antioxidans een zwavel bevattende antioxidans is.

5 9. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 8, waarbij de zwavel bevattende antioxidans een verbinding is met de formule I



Formule I

10 waarbij R en R' onafhankelijk worden gekozen uit de groep die bestaat uit recht alkyl, vertakt alkyl en cycloalkyl; en x een geheel getal van 1 tot 4 is.

10. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 9, waarbij R en R' onafhankelijk worden gekozen uit de groep die bestaat uit methyl, ethyl, propyl, n-butyl en isobutyl; en x 2 of 3 is.

15

11. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 9, waarbij x 2 is.

12. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 9, waarbij het gemengde product 1 ppm tot 1 gew.% antioxidans bevat.

20

13. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 12, waarbij de antioxidans wordt gekozen uit de groep die bestaat uit dimethyldisulfide, methylethyl-disulfide, diethyldisulfide en mengsels daarvan.

25

14. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 9, waarbij de antioxidans een uit zoetmaking verkregen antioxidans is.

15. Gemengd koolwaterstofhoudend product, omvattende:

30 a) een uit Fischer-Tropsch verkregen product; en  
b) een zwavel bevattende tijdelijke antioxidans,  
waarbij het zwavelgehalte van het gemengde koolwaterstofhoudende product  $\geq 1$  ppm is.

16. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 15, waarbij de zwavel bevattende antioxidans een verbinding is met de formule I

5



Formule I

waarbij R en R' onafhankelijk worden gekozen uit de groep die bestaat uit recht alkyl, vertakt alkyl en cycloalkyl; en x een geheel getal van 1 tot 4 is.

10

17. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 16, waarbij R en R' onafhankelijk worden gekozen uit de groep die bestaat uit methyl, ethyl, propyl, n-butyl en isobutyl; en x 2 of 3 is.

15

18. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 16, waarbij x 2 is.

19. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 16, waarbij het gemengde product 1 ppm tot 1 gew.% antioxidans bevat.

20

20. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 15, waarbij de tijdelijke antioxidans een matig kookpunt heeft dat ten minste 10°F lager is dan het 5% punt van het Fischer-Tropsch-product.

25

21. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 20, waarbij de tijdelijke antioxidans een matig kookpunt heeft dat ten minste 20°F lager is dan het 5% punt van het Fischer-Tropsch-product.

22. Gemengd koolwaterstofhoudend product volgens conclusie 21, waarbij de tijdelijke antioxidans een matig kookpunt heeft dat ten minste 50°F lager is dan het 5% punt van het Fischer-Tropsch-product.

**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)
X	US-A-5 453 211 (ALWARD), 26 september 1995 * kolom 2 regel 66 – kolom 3 regel 20 * ---	1-22	C07C1/04 C09K15/10
A,D	US-A-5 880 279 (MAZGAROV ET AL.), 9 maart 1999 * kolom 3 regels 11-17* ---	14	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 7
A	US-A-2 718 501 (HARLE), 20 september 1955 * kolom 1 regels 50-57; kolom 2 regels 50-59 * -----	9-11,16-18	C07C C09K
			Computerbestanden
			EPO-Internal WPI PAJ

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:

9 januari 2003

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 het Bureau voor de Industriële Eigendom, binnen 6 weken na de bekendmaking van deze beslissing.

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrang- 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.1020875

---

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport. De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau 16 januari 2003

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

---

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US5453211 A	1995-09-26	CA2134794 A	1995-05-20
US5880279 A	1999-03-09		
US2718501 A	1955-09-20	US2694682 A GB757204 A	1954-11-16 1956-09-19

---