



NORGE

(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **310727**

(13) **B1**

(51) **Int Cl⁷ C 10 G 45/60**

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19951591	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1993.10.25, PCT/EP93/03002
(22) Inng. dag	1995.04.26	(85) Videreføringsdag	1995.04.26
(24) Løpedag	1993.10.25	(30) Prioritet	1992.10.28, EP, 92402938
(41) Alm. tilgj.	1995.06.27		
(45) Meddelt dato	2001.08.20		

(71) Patenthaver	Shell Internationale Research Maatschappij BV, Postbus 302, NL-2596 HR Haag, NL
(72) Oppfinner	Guy Barre, Grand Couronne, FR Andries Quirin Maria Boon, Amsterdam, NL Pierre Grandvallet, Grand Couronne, FR Philippe Guichard, Grand Couronne, FR Arend Hoek, Amsterdam, NL
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, 0306 Oslo

(54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte for fremstilling av smørende basisoljer, og katalysatorer særlig egnede for utøvelse av fremgangsmåten**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåte for fremstilling av en smørende basisolje, hvor en hydrokarbontilførsel bringes i kontakt, i nærvær av hydrogen, med en katalysator omfattende en hydrogeneringskomponent båret på en bærer bestående av amorft silisiumdioksid-aluminiumoksid med en makroporøsitet i området fra 5 vol% til 40 vol%. Hydrokarbontilførselen er helst en løs voks eller en syntetisk voks. En foretrukken katalysator for bruk ved fremgangsmåten omfatter en kombinasjon av ett eller flere av metallene kobolt, jern og nikkel og ett eller flere av metallene krom, molybden og wolfram på en bærer av amorft silisiumdioksid-aluminiumoksid med en makroporøsitet i området fra 5 vol% til 50 vol%. Denne katalysator er særlig foretrukken når hydrokarbontilførslene som behandles, omfatter vesentlige mengder nitrogen- og svovelholdige forbindelser.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av smørende basisoljer, spesielt ved katalytisk omdannelse av et hydrokarbonråmateriale i nærvær av hydrogen, samt katalysatorer særlig egnede for utøvelse av fremgangsmåten.

5 Smørende basisoljer benyttet f.eks. for sammensetning av motorsmøreoljer og industrielle oljer, kan fremstilles fra egnede hydrokarbon-råmaterialer avledet under raffineringen av råolje.

Ved konvensjonell fremstilling av smørende basisoljer blir den rest som blir tilbake etter destillasjon av råolje ved atmosfæretrykk (ofte betegnet som "langt
10 residuum") ytterligere raffinert ved bruk av vakuumdestillasjonsmetoder. Typiske produkter fra vakuumdestillasjonen er voksholdige destillater som koker i spindeloljens kokeområde, lett maskinolje og middels tung maskinolje, samt en rest (ofte betegnet som "kort residuum").

Vakuumdestillasjonen utføres normalt slik at de voksholdige destillater
15 får viskositetsverdier ved 100°C som faller innenfor et ønsket område. Voksholdige destillater av spindelolje har i typiske tilfeller en viskositet i cSt (mm/sek) ved 100°C i området fra 3,5 til 6 cSt. Voksholdige destillater bestående av lett maskinolje har typisk en viskositet i cSt ved 100°C i området fra 6 til 10 cSt.

Voksholdige destillater bestående av middels tung maskinolje har typisk
20 en viskositet i cSt ved 100°C i området fra 9,5 til 12 cSt.

En typisk fremgangsmåte for fremstilling av smørende basisoljer omfatter behandlinger bestående i å underkaste voksholdige destillater av spindelolje, lett maskinolje og middels tung maskinolje ytterligere bearbeidelse hvorunder uønskede aromatiske forbindelser fjernes, f.eks. ved oppløsningsmiddelekstraksjon under
25 anvendelse av N-metyl-pyrrolidon (NMP), furfural eller fenol som oppløsningsmiddel. De resulterende fraksjoner kan så underkastes en katalytisk behandling i nærvær av hydrogen, hvorefter fraksjonene underkastes en avvoksningsoperasjon for å danne den ferdige smørende basisolje. Det korte residuum kan underkastes en deasfalteringsbehandling, og den resulterende hydrokarbonstrøm (ofte betegnet som "hvit-
30 olje") kan anvendes som en tilførsel for den ovennevnte katalytiske behandling.

Under den katalytiske behandling bringes hydrokarbontilførselen i kontakt med en egnet katalysator i nærvær av hydrogen. Typiske reaksjoner som finner sted under denne behandling, er hydrogeneringsreaksjoner, hydrodesulfurering, hydrodenitrogenering og en viss hydrokracking, hvilket gir hydrokarboner med lavere
35 molekylvekt. Viktigst er det imidlertid at voksmolekyler i tilførselen underkastes hydroisomeriseringsreaksjoner som fører til smørende basisoljer med forbedrede viskometriske egenskaper, spesielt høyere viskositetsindeks. En ideell katalysator for bruk ved den katalytiske behandling vil fremme hydroisomeriseringsreaksjonene,

mens den gir et minimum av hydrokrakkingreaksjoner, hvilket gir en smørende basisolje med en ønskelig viskositetsindeks i høyt utbytte.

Katalysatorer som er egnede for anvendelse ved den katalytiske behandling, kombinerer en hydrogeneringskomponent og en sur komponent. Egnede katalysatorer er kjent i faget. Eksempelvis er meget velegnede katalysatorer for bruk ved denne behandling beskrevet i britiske patentskrifter nr. 1.493.620 (GB 1.493.620 og 1.546.398 (GB 1.546.398). I GB 1.493.620 beskrives en katalysator omfattende nikkell og wolfram som hydrogeneringskomponenter, båret på en aluminiumoksidbærer. I GB 1.546.398 beskrives en katalysator omfattende som en hydrogeneringskomponent nikkell og/eller kobolt i kombinasjon med molybden, båret på en aluminiumoksidbærer. I både GB 1.493.620 og GB 1.546.398 tilveiebringes den nødvendige surhet for katalysatoren gjennom tilstedeværelse av fluor.

Det har nå vist seg at katalysatorer som omfatter en hydrogeneringskomponent båret på en amorf silisiumdioksid-aluminiumoksidbærer er særlig velegnede for bruk ved den ovennevnte katalytiske behandling. Den amorfe silisiumdioksidaluminiumoksidbærer har sur karakter. Følgelig er det ikke nødvendig for katalysatorens ydelse at det er til stede et halogen som f.eks. fluor. Det har imidlertid overraskende vist seg at for å oppnå en smørende basisolje med den ønskede viskositetsindeks i høyt utbytte, må det amorfe silisiumdioksid-aluminiumoksid ha en bestemt porestørrelsesfordeling. Spesielt har det vist seg at det amorfe silisiumdioksidaluminiumoksid må ha en viss makroporøsitet, dvs. at en vesentlig andel av bærerens totale porevolum utgjøres av porer med stor diameter.

Avvoksningsoperasjonen er i typiske tilfeller en oppløsningsmiddelavvoksningsbehandling eller en katalytisk avvoksningsbehandling. Begge behandlinger er velkjente for fagfolk på området. Oppløsningsmiddelavvoksing medfører den fordel at det i tillegg til den avvoksede olje fås en voksstrøm, ofte betegnet som "løs voks".

Fremstillingen av smørende basisoljer med ekstra høy viskositetsindeks kan utføres ved at voksstrømmen som fås ved oppløsningsmiddelavvoksningen av hydrokarbonproduktet fra den katalytiske behandling eller av annen egnet voksstrøm, som f.eks. syntetiske vokser, underkastes en (ytterligere) katalytisk behandling i nærvær av hydrogen. Høyst overraskende har det vist seg at de ovennevnte katalysatorer omfattende en hydrogeneringskomponent båret på en makroporøs, amorf silisiumdioksid-aluminiumoksidbærer er spesielt selektive ved fremstilling av en smørende basisolje med ekstra høy viskositetsindeks ved en slik fremgangsmåte.

Følgelig tilveiebringes det med den foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av en smørende basisolje med viskositetsindeks høyere enn 135, hvorved fremgangsmåten omfatter å kontakte en hydrokarbonføde valgt blant (i) løse vokser, (ii) syntetiske vokser og (iii) råmaterialer avledet fra en voksholdig råolje inneholdende minst 30 vekt% voks og med minst 80 vekt% som

koker over 300 °C og med høyst 30 vekt% som koker over 540 °C, hvilke råmaterier ikke er blitt behandlet for å fjerne en smørende basisoljefraksjon, med en katalysator i nærvær av hydrogen, og fremgangsmåten er særpreget ved at katalysatoren omfatter en hydrogeneringskomponent båret på en amorf silika-aluminabærer med makroporøsitet i området fra 10 volum% til 50 volum%, hvor makroporøsiteten er definert som volumprosentandelen porer med diameter større enn 100 nm, et totalt porevolum i området fra 0,6 til 1,2 ml/g og et aluminainnhold i området fra 5 til 75 vekt%.

En katalysator særlig egnet for utøvelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er særpreget ved at den omfatter en kombinasjon av nikkel og wolfram på en amorf silika-aluminabærer med makroporøsitet i området fra 10 volum% til 35 volum%, hvor makroporøsiteten er definert som volumprosent-andelen porer med diameter større enn 100 nm, og et totalt porevolum i området fra 0,6 til 1,2 ml/g.

En annen katalysator særlig egnet for utøvelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er særpreget ved at den omfatter platina og/eller palladium på en amorf silika-aluminabærer med makroporøsitet i området fra 10 volum% til 50 volum%, hvor makroporøsiteten er definert som volumprosentandelen porer med diameter større enn 100 nm, og et totalt porevolum i området fra 0,6 til 0,95 ml/g og et aluminainnhold i området fra 10 til 60 vekt%.

Løse vokser fra avvoksningsoperasjoner er meget velegnede for anvendelse som tilførselsmaterialer ved fremgangsmåten. I tillegg kan også syntetiske vokser, som f.eks. dem fremstilt ved en Fischer-Tropsch-syntese anvendes. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har vist seg å være meget velegnet for bruk ved fremstilling av en smørende basisolje med ekstra høy viskositetsindeks, dvs. en basisolje med en viskositetsindeks som er høyere enn 135, fra en tilførsel bestående av løs voks, en tilførsel bestående av syntetisk voks eller en tilførsel som beskrevet i europeisk patentskrift nr. 400742, dvs. et råmateriale avledet fra en voksholdig råolje og inneholdende minst 30 vekt% voks og med en andel på minst 80 vekt% som koker ved temperatur over 300°C og en andel på høyst 30 vekt% som koker ved temperatur over 540°C, hvilket råmateriale ikke er blitt be-handlet for å fjerne en smørende basisoljefraksjon.

Fremgangsmåten utføres ved forhøyet temperatur og trykk. Typiske driftstemperaturer for fremgangsmåten er temperaturer i området fra 290°C til 430°C, fortrinnsvis i området fra 310°C til 415°C, mer foretrukket i området fra 325°C til 415°C. Typiske hydrogenpartialtrykk ligger i området fra 20 til 200 bar, fortrinnsvis i området fra 80 til 160 bar, mer foretrukket i området fra 90 til 160 bar, spesielt i området fra 100 til 150 bar. Hydrokarbontilførselen blir i typiske tilfeller behandlet ved en vektromhastighet pr. time i området fra 0,5 til 1,5 kg/l/h, mer foretrukket i området fra 0,5 til 1,2 kg/l/h.

Tilførselen kan bringes i kontakt med katalysatoren i nærvær av rent hydrogen. Alternativt kan det være mer hensiktsmessig å anvende en hydrogenholdig gass, inneholdende i typiske tilfeller mer enn 50 vol% hydrogen, mer foretrukket mer enn 60 vol% hydrogen. En egnet hydrogenholdig gass er gass som stammer fra et

5 katalytisk reforminganlegg. Hydrogenrike gasser fra andre hydrobehandlingsoperasjoner kan også benyttes. Mengdeforholdet mellom hydrogen og olje er i typiske tilfeller i området fra 300 til 5000 l/kg, fortrinnsvis fra 500 til 2500 l/kg, mer foretrukket fra 500 til 2000 l/kg, idet hydrogenvolumet er uttrykt som standardliter ved 1 bar og 0°C.

10 Katalysatorer for bruk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter en hydrogeneringskomponent båret på en amorf silisiumdioksidaluminiumoksidbærer. Egnede hydrogeneringskomponenter er metallene fra gruppene VIB og VIII i det periodiske system eller sulfider eller oksider derav. Det foretrekkes katalysatorer som inneholder som hydrogeneringskomponenten ett eller flere av metallene molybden,

15 krom, wolfram, platina, palladium, nikkel, jern og kobolt eller deres oksider og/eller sulfider.

For bruk ved fremgangsmåter hvor hydrokarbontilførselen omfatter vesentlige mengder nitrogen- og svovelholdige forbindelser, foretrekkes katalysatorer omfattende kombinasjoner av ett eller flere av metallene kobolt, jern og nikkel og ett

20 eller flere av metallene krom, molybden og wolfram. Særlig foretrukne katalysatorer for bruk ved behandling av slike tilførselsmaterialer omfatter, i kombinasjon, kobolt og molybden, nikkel og wolfram og nikkel og molybden. Katalysatorene anvendes for fortrinnsvis i deres sulfidform. Sulfidering av katalysatoren kan foretas ved hjelp av en hvilken som helst av de i faget kjente metoder. Eksempelvis kan sulfidering foretas

25 ved at katalysatoren bringes i kontakt med en svovelholdig gass, som f.eks. en blanding av hydrogen og hydrogensulfid, en blanding av hydrogen og karbondisulfid eller en blanding av hydrogen og et merkaptan, f.eks. butylmerkaptan. Alternativt kan sulfidering foretas ved at katalysatoren bringes i kontakt med hydrogen og en svovelholdig hydrokarbonolje som f.eks. svovelholdig kerosen eller gassolje. Svovelet kan

30 også innføres i hydrokarbonoljen ved tilsetning av en egnet svovelholdig forbindelse, f.eks. dimetyldisulfid eller tertionylpolysulfid. Mengdene av metaller som er til stede i katalysatoren, kan variere innen meget vide grenser. I typiske tilfeller omfatter katalysatoren fra 10 til 100 vektdeler av metallet fra gruppe VIB, dersom et slikt er til stede, fortrinnsvis fra 25 til 80 vektdeler, pr. 100 vektdeler av bæreren. Metallet fra gruppe

35 VIII er i typiske tilfeller til stede i en mengde av fra 3 til 100 vektdeler, mer foretrukket fra 25 til 80 vektdeler, pr. 100 vektdeler bærer.

Katalysatorer for bruk ved behandling av hydrokarbontilførsler som inneholder nitrogen- og svovelholdige forbindelser i lave konsentrasjoner, inneholder fortrinnsvis platina og/eller palladium som hydrogeneringskomponent, idet platina er

et spesielt velegnet metall for innlemmelse i katalysatorer for denne bruk. Platina og palladium er vanligvis til stede i katalysatoren i mengder av fra 0,05 til 5,0 vektdeler, fortrinnsvis fra 0,1 til 2,0 vektdeler mer foretrukket fra 0,2 til 1,0 vektdel, pr. 100 vektdeler bærer.

5 Bæreren for katalysatoren utgjøres av amorft silisiumdioksidaluminium-
oksid. Betegnelsen "amorft" indikerer en mangel på krystallstruktur, som vist ved
røntgendiffraksjon, i bærer materialet, skjønt en viss innretning kan foreligge. Amorft
silisiumdioksid-aluminiumoksid egnet for fremstilling av katalysatorbæreren fås i
handelen. Alternativt kan silisiumdioksid-aluminiumoksidet fremstilles ved utfelning
10 av et aluminiumoksid og en silisiumdioksidhydrogel og påfølgende tørking og kal-
sinering av det resulterende materiale, slik det er velkjent i faget.

Det amorfe silisiumdioksid-aluminiumoksid inneholder aluminiumoksid
i en mengde av fra 5 til 75 vekt%, mer foretrukket fra 10 til 60 vekt%. Et meget
velegnet amorft silisiumdioksid-aluminium-oksidprodukt for bruk ved fremstilling av
15 katalysatorbæreren omfatter 45 vekt% silisiumdioksid og 55 vekt% aluminiumoksid
og fås i handelen (leveres f.eks. av Criterion Catalyst Company, USA).

For nærværende formål refererer betegnelsen "makroporøsitet" til den
fraksjon av det totale porevolum i bæreren som utgjøres av porer med diameter større
enn 100 nm. Med det totale porevolum menes porevolumet bestemt ved bruk av Stan-
20 dard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts ved
Mercury Intrusion Porosimetry, ASTM D 4284-88, ved et maksimaltrykk på 4000 bar,
idet det antas en overflatespenning for kvikksølv på 484 dyn/cm og en kontaktvinkel
med det amorfe silisiumdioksid-aluminiumoksid på 140°. Bærerens totale porevolum
målt ved den ovennevnte metode er i området fra 0,6 til 1,2 ml/g, fortrinns-vis i
25 området fra 0,7 til 1,0 ml/g og mer foretrukket i området fra 0,8 til 0,95 ml/g.

Den amorfe silisiumdioksid-aluminiumoksidbærer i katalysatoren
benyttet ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har en makroporøsitet i området fra
10 vol% til 50 vol%. Fortrinnsvis har bæreren en makroporøsitet på minst 15 vol% og
enda mer foretrukket minst 20 vol%. Særlig foretrukne katalysatorer for bruk ved
30 fremgangsmåten omfatter en bærer med en makroporøsitet på minst 25 vol%. I en
mest foretrukket utførelsesform har bæreren en makroporøsitet i det ene eller det
andre av de ovenfor beskrevne områder, med porer med en diameter større enn
100 nm.

Katalysatorer omfattende bærere med en høy makroporøsitet kan være
35 beheftet med den ulempe at katalysatoren har liten motstandsdyktighet mot
beskadigelse ved knusing. Følgelig er makroporøsiteten fortrinnsvis høyst 40 vol%,
mer foretrukket høyst 38 vol% og enda mer foretrukket høyst 35 vol%. Katalysatorens
kantknusestyrke er hensiktsmessig større enn 75 N/cm, mer foretrukket større enn 100

N/cm. Katalysatorens masseknusestyrke er hensiktsmessig større enn 0,7 MPa, mer foretrukket større enn 1 MPa.

Det vil forstås at en større andel av det totale porevolum opptas av porer med en porediameter som er mindre enn 35 nm, dvs. meso- og mikroporer. I typiske tilfeller vil en større andel av disse meso- og mikroporer ha en porediameter i området fra 3,75 til 10 nm. Fortrinnsvis opptas fra 45 til 65 vol% av det totale porevolum av porer med en porediameter i området fra 3,75 til 10 nm.

I tillegg til amorf silisiumdioksid-aluminiumoksid kan bæreren også inneholde ett eller flere bindematerialer. Egnede bindematerialer innbefatter uorganiske oksider. Både amorfe og krystallinske bindematerialer kan anvendes. Eksempler på bindematerialer omfatter silisiumdioksid, aluminiumoksid, leirer, magnesiumoksid, titandioksid, zirkoniumoksid og blandinger derav. Silisiumdioksid og aluminiumoksid er foretrukne bindematerialer, idet aluminiumoksid foretrekkes spesielt. Dersom et bindemateriale innlemmes i katalysatoren, er dette fortrinnsvis til stede i en mengde av fra 5 til 50 vekt%, mer foretrukket fra 15 til 30 vekt%, beregnet på bærerens totalvekt. Katalysatorer som inneholder en bærer uten noe bindemateriale foretrekkes for bruk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Katalysatoren for bruk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved hjelp av en hvilken som helst av de egnede katalysatorfremstillingsmetoder som er kjent i faget.

Bæreren kan fremstilles fra det amorfe silisiumdioksid-aluminiumoksid-utgangsmateriale etter metoder som vil være kjent for fagfolk på området. En foretrukken fremgangsmåte for fremstilling av bærermaterialet omfatter maling av en blanding av det amorfe silisiumdioksid-aluminiumoksid og en egnet væske, ekstrudering av blandingen og tørking av de resulterende ekstrudater.

Blandingens som skal ekstruderes, bør fortrinnsvis ha et faststoffinnhold i området fra 20 til 60 vekt%.

Væsken for innlemmelse i blandingen kan være en hvilken som helst av de egnede væsker som er kjent i faget. Eksempler på egnede væsker er vann, alkoholer som f.eks. metanol, etanol og propanol; ketoner som f.eks. aceton; aldehyder som f.eks. propanal, og aromatiske væsker som f.eks. toluen. En særlig hensiktsmessig og foretrukken væske er vann.

For å oppnå sterke ekstrudater inneholder blandingen fortrinnsvis et peptiseringsmiddel. Egnede peptiseringsmidler er sure forbindelser, f.eks. uorganiske syrer som f.eks. vandige oppløsninger av hydrogenfluorid, hydrogenbromid og hydrogenklorid, salpetersyre, salpetersyring og perklorisyre. Fortrinnsvis er peptiseringsmidlet en organisk syre, som f.eks. en mono- eller dikarboksylsyre. Foretrukne organiske syrer innbefatter eddiksyre, propionsyre og butansyre. Eddiksyre er et særlig foretrukket surt peptiseringsmiddel. Alternativt kan peptiseringen avstedkommes ved

bruk av et basisk peptidiseringsmiddel. Egnede basiske peptiseringsmidler innbefatter organiske baser som f.eks. fettsyreaminer, kvartære ammoniumforbindelser, alkyl-
etanolaminer og etoksylerte alkylaminer. Alternativt kan det benyttes uorganiske
baser som f.eks. ammoniakk. Monoetanolamin og ammoniakk er særlig velegnede
5 basiske peptiseringsmidler.

Mengden av peptiseringsmiddel i blandingen bør være tilstrekkelig til fullstendig å peptisere det aluminiumoksid som er til stede i bærer materialet og kan lett bestemmes ved måling av blandingens pH. Under maling bør blandingens pH for-
trinnsvis ligge i området fra 1 til 6, mer foretrukket fra 4 til 6, ved bruk av et surt
10 peptiseringsmiddel og i området fra 8 til 10 ved bruk av et basisk peptiseringsmiddel.

For å forbedre blandingens strømningsegenskaper foretrekkes det å innlemme ett eller flere strømningsforbedrende midler og/eller ekstruderingshjelpemidler i blandingen før ekstrudering. Egnede additiver for innlemmelse i blandingen innbefatter alifatiske monokarboksylier, polyvinylpyridin og sulfoksonium-,
15 sulfonium-, fosfonium- og iodonium-forbindelser, alkylerte aromatiske forbindelser, asykliske monokarboksylier, fettsyrer, sulfonerte aromatiske forbindelser, alkoholsulfater, eteralkoholsulfater, sulfaterte fett og oljer, fosfonsyresalter, polyoksyetylenalkylfenoler, polyoksyetylenalkoholer, polyoksyetylenalkylaminer, polyoksyetylenalkylamider, polyakrylamider, polyoler og acetylen glykoler.

Foretrukne midler føres i handelen under varemerkene "Nalco" og "Superfloc".

De strømningsforbedrende midler og ekstruderingshjelpemidlene er fortrinnsvis til stede i blandingen i en total mengde i området fra 1 til 20 vekt%, mer foretrukket fra 2 til 10 vekt%, på basis av blandingens totalvekt.

I prinsippet kan blandingens komponenter føres sammen i en hvilken som helst rekkefølge og blandingen males. Fortrinnsvis blir det amorf silisiumdioksid-aluminiumoksid og bindematerialet, dersom et slikt anvendes, ført sammen og blandingen malt. Deretter tilsettes væsken og eventuelt peptiseringsmiddel, hvorefter den resulterende blanding males ytterligere. Til slutt tilsettes strømningsforbedrende
30 midler/ekstruderingshjelpemidler som skal innlemmes, og den resulterende blanding males en siste omgang.

I typiske tilfeller blir blandingen malt i et tidsrom av fra 10 til 120 minutter, fortrinnsvis fra 15 til 90 minutter. Under maleprosessen overføres energi til blandingen i maleapparatet. Hastigheten med hvilken energi tilføres blandingen er vanligvis fra 0,05 til 50 Wh/min/kg, fortrinnsvis fra 0,5 til 10 Wh/min/kg. Maleprosessen kan utføres i et bredt temperaturområde, som fortrinnsvis er fra 15 til 50°C. Som en følge av energitilførselen til blandingen under maleprosessen vil det bli en økning i blandingens temperatur under malingen. Maleprosessen utføres hensikts-

messig ved omgivelsenes temperatur. Et hvilket som helst egnet, kommersielt tilgjengelig maleapparat kan benyttes.

Så snart maleprosessen er fullført ekstruderes den resulterende blanding. Ekstruderingen kan utføres ved bruk av en hvilken som helst konvensjonell, kommersielt tilgjengelig ekstruder. Spesielt kan det benyttes en ekstruderingsmaskin av skruetypen for å tvinge blandingen gjennom åpninger i en egnet dyseplate, slik at det fås ekstrudater av den ønskede form. Strengene som fås ved ekstruderingen, kan kuttes til den ønskede lengde.

Ekstrudatene kan ha en hvilken som helst form som er kjent i faget, f.eks. sylindrisk, hulsylindrisk, flerfliket eller snodd flerfliket form. En særlig hensiktsmessig form av katalysatorpartiklene er den sylindriske form. Vanligvis har ekstrudatene en nominell diameter på fra 0,5 til 5 mm, fortrinnsvis fra 1 til 3 mm.

Etter ekstruderingen tørkes ekstrudatene. Tørkingen kan utføres ved en forhøyet temperatur, fortrinnsvis en temperatur opp til 800°C, mer foretrukket opp til 300°C. Tørketiden er vanligvis inntil 5 timer, fortrinnsvis fra 30 minutter til 3 timer.

Fortrinnsvis blir ekstrudatene kalsinert etter at de er tørket. Kalsinering foretas ved en forhøyet temperatur, fortrinnsvis opp til 1000°C, mer foretrukket fra 200°C til 1000°C, mest foretrukket fra 300°C til 800°C. Kalsineringen av ekstrudatene utføres fortrinnsvis i en tid opp til 5 timer, fortrinnsvis i en tid fra 30 minutter til 4 timer.

Så snart bæreren er blitt fremstilt, kan hydrogeneringskomponenten avsettes på bærermaterialet. En hvilken som helst av de egnede metoder som er kjent i faget kan benyttes, f.eks. ioneveksling, konkurrerende ioneveksling og impregnering. Hydrogeneringskomponenten kan også males sammen med blandingen som skal ekstruderes. En særlig foretrukket metode er impregnering, hvor bærermaterialet bringes i kontakt med en forbindelse av hydrogeneringskomponenten i nærvær av en væske.

En foretrukket impregneringsmetode for bruk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er porevolumimpregneringsmetoden, ved hvilken bæreren bringes i kontakt med en oppløsning av hydrogeneringskomponenten, idet oppløsningen er til stede i et tilstrekkelig stort volum til at den praktisk talt akkurat fyller porene i bærermaterialet. En hensiktsmessig metode for å utføre impregneringen går ut på å besprøyte bæreren med den nødvendige mengde av oppløsningen.

Etter impregnering blir den resulterende katalysator fortrinnsvis tørket og fortrinnsvis kalsinert. Betingelsene for tørkingen og kalsineringen er angitt ovenfor.

Dersom katalysatoren skal inneholde mer enn én hydrogeneringskomponent, kan bæreren impregneres med hver av komponentene i tur og orden, eller den kan impregneres med samtlige hydrogeneringskomponenter samtidig.

Hydrokarbonproduktet fra fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan behandles ytterligere under anvendelse av i faget kjente metoder for å oppnå den

ønskede smørende basisolje. Således kan hydrokarbonproduktet underkastes et redestillasjonstrinn. Ytterligere bearbeidelse kan innbefatte et avvoksningstrinn, enten ved bruk av en oppløsningsmiddelavvoksningss metode eller en katalytisk avvoksningss metode. Også andre bearbeidelsestrinn, som f.eks. en hydrofinishing kan benyttes.

5 Oppløsningsmiddelavvoksning kan utføres under anvendelse av to oppløsningsmidler, det første for å oppløse oljen og opprettholde fluiditeten av hydrokarbonproduktet ved lave temperaturer (metylisobutylketon og toluen er velkjente oppløsningsmidler for slik bruk), og det andre for å tjene som utfelningsmiddel ved lave temperaturer (metyletylketon er velkjent for denne anvendelse). Vanligvis foretas
10 oppløsningsmiddelavvoksningen ved at hydrokarbonproduktet blandes med oppløsningsmidlene under oppvarmning for å sikre oppløsning. Den resulterende blanding blir så kjølt, i typiske tilfeller til en temperatur i området fra -10°C til -40°C, og filtrert for å fjerne den utfelte voks. Oppløsningsmidlene kan gjenvinnes fra den avvoksede olje og voksen og resirkuleres.

15 Katalytisk avvoksning utføres vanligvis ved at hydrokarbonproduktet bringes i kontakt med en egnet katalysator i nærvær av hydrogen. Egnede katalysatorer omfatter krystallinske silikater, som f.eks. ZSM-5 og beslektede forbindelser, f.eks. ZSM-8, ZSM-11, ZSM-23 og ZSM-35, og andre krystallinske silikater som ferrieritt, mordenitt eller sammensatte krystallinske silikater beskrevet i europeiske
20 patentskrifter nr. 380.180, 178.699 og 100.115. Alternativt kan det benyttes katalysatorer som oppviser høy aktivitet for isomerisering av vokser. (En katalytisk avvoksningssprosess hvor det gjøres bruk av slike katalysatorer betegnes av og til som "katalytisk iso-avvoksning".) Eksempler på egnede katalysatorer innbefatter zeolitt- β og silikoaluminofosfater av strukturtyper 11, 31 og 41, samt beslektede forbindelser
25 som f.eks. silikoaluminofosfat SM-3. Den katalytiske (iso-)avvoksning kan utføres ved temperaturer i området fra 200°C til 500°C, ved hydrogentrykk på fra 5 til 100 bar, en vektromhastighet pr. time for hydrokarbonene på fra 0,1 til 5,0 kg/l/h og et mengdeforhold mellom hydrogen og olje på fra 100 til 2500 l/kg, idet hydrogenvolumet er uttrykt som standardliter ved 1 bar og 0°C.

30 Den smørende basisolje fremstilt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er meget velegnet for bruk ved sammensetning av smøreoljer for mange anvendelsesformål, om ønsket i kombinasjon med ett eller flere additiver og/eller basisoljefraksjoner fremstilt ved andre prosesser.

35 Oppfinnelsen skal nedenfor beskrives med henvisning til de følgende utførelseseksempler.

Eksempel 1

En katalysatorprøve A ble fremstilt etter den følgende generelle prosedyre:

Amorft silisiumdioksid-aluminiumoksid (45 vekt% silisiumdioksid, 55 vekt% aluminiumoksid, fra Criterion Catalyst Company) og eddiksyre (vandig oppløsning, i tilstrekkelig mengde til å gi 6 vekt% eddiksyre beregnet på silisiumdioksid-aluminiumoksidet) ble ført sammen. Det ble tilsatt en tilstrekkelig mengde vann til å gi et vekttap ved oppvarming ved 600°C på 60 vekt%, og den resulterende blanding ble malt i 40 minutter. Det ble så tilsatt ekstruderingshjelpemiddel ("Superfloc A 1839"), 3 vekt% beregnet på silisiumdioksid-aluminiumoksidet, og den resulterende blanding ble malt i ytterligere 5 minutter. Den oppnådde blanding ble ekstrudert ved bruk av en 2,54 mm Bonnot ekstruder med en 1,6 mm sylindrisk dyseplateinnsats. De resulterende ekstrudater ble tørket og deretter kalsinert ved 565°C i 3 timer.

Ytterligere to prøver, B og C, ble fremstilt under anvendelse av den ovenfor beskrevne generelle prosedyre men med varierende av mengden av vann og eddiksyre i blandingen som ble malt, for derved å variere makroporøsiteten av de til slutt oppnådde ekstrudater.

Hver av de tre prøver ble impregnert med en vandig oppløsning av nikkelnitratheksahydrat og ammoniummetawolframmat under anvendelse av metoden med begynnende fuktighet. De således impregnerte bærere ble så tørket ved 200°C i 2 timer og deretter kalsinert ved 500°C i 2 timer. Hver av de resulterende katalysatorer inneholdt 5 vekt% nikkel (6,3 vekt% NiO) og 23 vekt% wolfram (30 vekt% WO₃). Hver katalysatorprøve ble så sulfidert ved bruk av en gassolje inneholdende dimetyl-disulfid.

Hver prøve ble testet med hensyn på ydelse ved fremstilling av en smørende basisolje under anvendelse av den følgende generelle prosedyre:

Katalysatoren ble anbragt i en reaktor og holdt der som et stasjonært sjikt. En løs voks med egenskaper som angitt i tabell 1 nedenfor ble tilført til reaktoren med en vektromhastighet pr. time på 1,0 kg/l/h. Hydrogen ble tilført til reaktoren med et trykk ved innløpet på 140 bar og med en strømningshastighet på 1500 Nl/h. Reaksjonstemperaturen ble i hvert tilfelle innstilt for å oppnå en voksomsetning på 80 vekt%. Temperaturer på 383°C, 387°C og 391°C var nødvendige for henholdsvis katalysator A, katalysator B og katalysator C.

Hydrokarbonproduktet ble destillert for å fjerne den fraksjon av produktet som kokte ved temperatur lavere enn 390°C og ble ytterligere raffinert ved oppløsningsavvoksning ved temperatur -27°C. Den gjenværende olje ble oppsamlet, og utbyttet av olje (uttrykt i vektprosent av tilførselen) for hver av de testede katalysatorer er gitt i tabell 2 nedenfor.

Tabell 1
Løs voks som tilførselsmateriale

Spesifikk vekt ved 70°C	0,8102
Nitrogeninnhold (mg/kg)	14
Svovelinnhold (mg/kg)	380
Viskositet ved 100°C (cSt)	6,98
Voksinnhold (390+ °C)(vekt%) (oppløsningsmiddelavvoksning ved -27°C)	65,2
Begynnelseskokepunkt (°C)	337
vekt% utvunnet ved	
370°C	2,6
390°C	3,8
470°C	38,0
510°C	62,5
>510°C	37,5

5

Tabell 2

Utbytte av smørende basisolje

Katalysator	Makroporøsitet ¹ (vol%)	Utbytte (vekt%)
A	1,4	33,0
B	11,9	37,5
C	22,3	42,0

10

¹

Bestemt ved ASTM D 4284-83.
Menge i vol% målt i porer > 100 nm.

Eksempel 2

Det ble fremstilt en katalysatorprøve D under anvendelse av den følgende generelle prosedyre:

Amorft silisiumdioksid-aluminiumoksid (87 vekt% silisiumdioksid, 13 vekt% aluminiumoksid, fra Grace Division Catalyst Company) og en silisiumdioksidkilde "Ludox AS40" (40 vekt% silisiumdioksid, fra Du Pont) ble ført sammen med monoetanolamin for å danne en blanding. Separat ble hydroksyetylcellulose og vann blandet for å danne en gel. Denne gel ble tilsatt til blandingen, slik at det ble dannet en deig som oppviste et vekttap ved oppvarmning ved 600°C på 60 vekt%.

Ekstruderingshjelpemiddel ("Nalco 7879") ble tilsatt, og den resulterende blanding ble malt i 1 time. Den oppnådde blanding ble ekstrudert ved bruk av en Haake Rheocord, hvorved det ble fremstilt sylindriske ekstrudater av diameter 1,6 mm. De resulterende ekstrudater ble tørket i 3 timer ved 120°C og deretter kalsinert i 2 timer ved 800°C.

En annen prøve, E, ble fremstilt ved bruk av den ovenfor beskrevne generelle prosedyre men ved bruk av en annen mengde vann i blandingen som angitt i tabell 3.

Tabell 3
Sammensetning av D og E

<u>Bærer</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Silisiumdioksid-aluminiumoksid (vekt%)	36,8	35,4
"Ludox AS 40" (vekt%)	32,9	31,8
Monoetanolamin (vekt%)	4,0	3,9
"Nalco 7879" (vekt%)	1,1	1,0
Hydroksyetylcellulose (vekt%)	3,1	3,0
Vann (vekt%)	22,1	24,9

Begge prøver ble impregnert med en vandig oppløsning av klorplatinasyre ved bruk av den samme metode med begynnende fuktighet som den

benyttet i eksempel 1. De impregnerte ekstrudater ble så tørket ved 150°C i 2 timer og deretter kalsinert ved 400°C i 2 timer.

Hver av de resulterende katalysatorer inneholdt 0,8 vekt% platina. Hver katalysatorprøve ble så redusert i strømmende hydrogen ved 400°C i 2 timer.

Hver prøve ble testet med hensyn til ydelse ved fremstilling av en smørende basisolje ved bruk av den følgende generelle prosedyre:

Katalysatoren ble anbragt i en katalysator og ble holdt i denne som et stasjonært sjikt. En syntetisk voks med egenskaper som angitt i tabell 4 nedenfor ble tilført til reaktoren med en vektromhastighet pr. time på 1,0 kg/l/h. Hydrogen ble tilført til reaktoren ved et trykk ved innløpet på 30 bar og med en strømningshastighet på 1500 Nl/h. Reaktortemperaturen som var nødvendig for å omdanne 60 vekt% av de vokser som kokte ved temperatur over 370°C, var på henholdsvis 340°C og 336°C for katalysatorer D og E.

Hydrokarbonproduktet ble destillert for å fjerne den fraksjon av produktet som kokte ved temperatur lavere enn 370°C og ble ytterligere raffinert ved oppløsningsmiddelavvoksning ved en temperatur på -20°C. Den gjenværende olje ble oppsamlet, og utbyttet av olje for hver av de testede katalysatorer er gitt i tabell 5 nedenfor.

Tabell 4

Syntetisk voks (Fischer-Tropsch) som tilførselsmateriale

Spesifikk vekt ved 70°C	0,7760
Viskositet ved 100°C (cSt)	4,859
Begynnelseskokepunkt (°C)	218
Vekt% utvunnet ved	
330°C	10
370°C	20
400°C	30
430°C	40
460°C	50
490°C	60
520°C	70

Tabell 5

Katalysator	<u>Utbytte av smørende basisolje</u> (ved 60°C voksomsetning)	
	Makroporøsitet ⁽¹⁾ (vol%)	Utbytte (vekt%)
D	12,1	43,0
E	20,2	49,5

⁽¹⁾ Bestemt ved ASTM D 4284-83.
Mengde i vol% målt i porer > 100 nm.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en smørende basisolje med viskositetsindeks høyere enn 135, hvorved fremgangsmåten omfatter å kontakte en hydrokarbonføde valgt blant (i) løse vokser, (ii) syntetiske vokser og (iii) råmaterialer avledet fra en voksholdig råolje inneholdende minst 30 vekt% voks og med minst 80 vekt% som koker over 300 °C og med høyst 30 vekt% som koker over 540 °C, hvilke råmaterialer ikke er blitt behandlet for å fjerne en smørende basisoljefraksjon, med en katalysator i nærvær av hydrogen, k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatoren omfatter en hydrogeneringskomponent båret på en amorf silika-aluminabærer med makroporøsitet i området fra 10 volum% til 50 volum%, hvor makroporøsiteten er definert som volumprosentandelen porer med diameter større enn 100 nm, et totalt porevolum i området fra 0,6 til 1,2 ml/g og et aluminainnhold i området fra 5 til 75 vekt%.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren har en makroporøsitet på minst 15 vol%, foretrukket minst 20 vol% og mer foretrukket minst 25 vol%.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
karakterisert ved at bæreren har en makroporøsitet på høyst 40 vol%, for-
trinnsvis høyst 38 vol%.

5

4. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-3,
karakterisert ved at hydrogeneringskomponenten er valgt blant ett eller flere
av metallene molybden, krom, wolfram, platina, nikkel, jern og kobolt eller blant
deres oksider og/eller og fortrinnsvis utgjøres av ett eller flere av metallene kobolt,
10 jern og nikkel eller deres oksider og/eller sulfider i kombinasjon med ett eller flere av
metallene krom, molybden og wolfram eller deres oksider og/eller sulfider.

10

5. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav,
karakterisert ved at det amorfe silisiumdioksid-aluminiumoksid omfatter
15 aluminiumoksid i en mengde av fra 10 til 75 vekt%, fortrinnsvis fra 10 til 60 vekt%.

15

6. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav,
karakterisert ved at driftstemperaturen er i området fra 290°C til 430°C,
fortrinnsvis fra 310°C til 415°C, mer foretrukket fra 325°C til 415°C.

20

7. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav,
karakterisert ved at hydrogenpartialtrykket er i området fra 20 til 200 bar,
fortrinnsvis fra 80 til 160 bar, mer foretrukket fra 90 til 160 bar, og enda mer
foretrukket fra 100 til 150 bar.

25

8. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav,
karakterisert ved at hydrokarbontilførselen prosesseres ved en vekt-
romhastighet pr. time i området fra 0,5 til 1,5 kg/l/h, fortrinnsvis fra 0,5 til 1,2 kg/l/h.

30

9. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav,
karakterisert ved at hydrogen tilføres i en slik mengde at det fås et
mengdeforhold mellom hydrogen og olje i området fra 300 til 5000 l/kg, fortrinnsvis
fra 500 til 2500 l/kg, idet hydrogenvolumet uttrykkes som standardliter ved 1 bar og
0°C.

35

10. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst foregående krav,
karakterisert ved at hydrokarbonføden er en løs voks eller en syntetisk
voks.

11. Katalysator,

karakterisert ved at den omfatter en kombinasjon av nikkel og wolfram på en amorf silika-aluminabærer med makroporøsitet i området fra 10 volum% til 35 volum%, hvor makroporøsiteten er definert som volumprosentandelen porer med diameter større enn 100 nm, og et totalt porevolum i området fra 0,6 til 1,2 ml/g.

12. Katalysator,

karakterisert ved at den omfatter platina og/eller palladium på en amorf silika-aluminabærer med makroporøsitet i området fra 10 volum% til 50 volum%, hvor makroporøsiteten er definert som volumprosentandelen porer med diameter større enn 100 nm, og et totalt porevolum i området fra 0,6 til 0,95 ml/g og et aluminainnhold i området fra 10 til 60 vekt%.

15

20

25

30

35