

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningskrift nr. 121169**

Int. Cl. C 10 g 43/02 Kl. 23b-2/02

Patentsøknad nr. 170.568 Inngitt 16.XI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 25.I 1971

Prioritet bejært fra: 5.XII-66 og 17.VIII-67  
Storbritannia, nr. 54275/66 og 37860/67

---

The British Petroleum Company Limited,  
Britannic House, Moor Lane, London, E.C. 2, England.

Oppfinnere: Robert James Keir Harris, 26 Stanwell Gardens,  
Stanwell, Middlesex, Paul Anthony Lawrance,  
6 Oatlands Mere, Oatlands Drive, Weybridge,  
Surrey og Alan Collier, Cottars, Pilgrims Way,  
Westhumble, Dorking, Surrey, England.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

Fremgangsmåte til fremstilling av  
fleksibel mikrokrystallinsk voks.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av fleksibel mikrokrystallinsk voks.

Mikrokrystallinsk voks kan fremstilles ved å fjerne oljen fra såkalte lyse "slack"-vokser ved en temperatur i området -7 til 16°C. Lys "slack"-voks oppnåes fra restene fra vakuumbestillasjon av råpetroleum og inneholder en stor mengde mikrokrystallinsk voks med god fleksibilitet og gode klebende egenskaper. Disse vokser kan imidlertid inneholde noe n-parafin eller ikke-fleksibel voks som forringer kvaliteten og som er vanskelig eller kostbar å fjerne ved hjelp av konvensjonelle separeringsteknikker. Katalytiske metoder for omdanning av parafinvoksen har hittil vist seg å være ugjenomförlig fordi de fleste katalysatorer ikke er selektive og ville ödelegge andre vokser.

f.eks. iso-parafiner, såvel som n-parafinvokser.

Norsk patent nr. 116 209 beskriver en fremgangsmåte ved den katalytiske omdannelse av hydrokarboner, hvor hydrokarbonene ved forhøyet temperatur og trykk og i nærvær av hydrogen bringes i kontakt med en katalysator bestående av en krystallinsk mordenitt med poreåpninger med en diameter på minst 4Å, og en hydrogeneringskomponent valgt fra metallene eller deres oksyder i gruppe VI eller VIII i det periodiske system. Prosessen er angitt for å være spesielt egnet til selektiv krakking av voksholdige hydrokarboner. Den i patentet benyttede mordenittkatalysator vil imidlertid ikke kunne skille mellom forskjellige vokstyper og heller ikke hydrokrakke n-parafinvoks selektivt og slippe mikrokrystallinsk voks uforandret gjennom reaksjonssonen. I US patent nr. 3 119 762 beskrives bruken av en konvensjonell hydrorafineringskatalysator for behandling av mikrokrystallinsk voks hvorved det foretas en regulering av vokssepareringen for å begrense innholdet av aromatiske stoffer med kondenserte ringsystemer. Patentet søker dermed ikke oppnåelse av en mikrokrystallinsk voks med forbedret fleksibilitet, men bruken av katalysatoren tar sikte på å forbedre voksens farge, lukt og stabilitet.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte til fremstilling av mikrokrystallinsk voks med god fleksibilitet som er egnet for laminering og belegging, og fremgangsmåte er kjennetegnet ved at en charge inneholdende mikrokrystallinsk voks og n-parafinvoks, ved forhøyet temperatur og trykk og i nærvær av hydrogen, bringes i kontakt med en katalysator bestående av en hydrogeneringskomponent fra gruppe VI eller VIII sammen med en i og for seg kjent krystallinsk dekatonisert mordenitt med et alkalimetallinnhold på mindre enn 0.5 vektprosent, for selektivt å omdanne n-parafinvoksen, idet den katalytiske behandling utføres ved en temperatur på 204°-437°C, et trykk på 7-210 kg/cm<sup>2</sup>, en romhastighet på 0.2-20 vol/vol/time og en gassmengde på 86-3440 dm<sup>3</sup>/l av hydrogen.

Den katalytiske behandling over mordenittkatalysatoren fjerner i tillegg til selve n-parafinene også vokser som har en lang rett kjede i strukturen, f.eks. vokser med svakt forgrenede kjeder.

Mikrokrystallinsk voks frembringes fra råolje ved vakuumdestillasjon for å gi en vakuum-rest, av-asfaltering av resten, av-voksing slik at det dannes lys "slack"-voks og av-oljing av denne voks. I tillegg til dette må voksen vanligvis gis en endelig behandling f. eks. behandling med leire, bauxitt eller syre for å forbedre farge og lukt. Den katalytiske voks fjerning kan utføres i hvilket som helst

trinn i voksfremstillingen etter av-asfalteringen og den kan således foretas på den av-asfalterte rest, på den lyse "slack"-voks, på den avoljete voks før ferdigbehandling eller behandlingen kan foretas på den ferdige voks. Chargen som anvendes i foreliggende fremgangsmåte er imidlertid fortrinnsvis en lys "slack"-voks. Ved utførelse av den katalytiske voksfjerning før avoljing, kan eventuelt olje som dannes under behandlingen fjernes sammen med den olje som allerede forekommer i "slack"-voksen. Avoljingen kan også fjerne blöte vokser som i likhet med oljen kan ha en betydelig virkning på håndterings- og lagrings-egenskapene og på voksens mykhet. Betegnelsen "avoljing" skal således ikke forstås å være bare begrenset til fjerning av olje. Behandling av "slack"-voksen muliggjør også at prosessen lettere kan integreres med et raffineri hvor både krystallinske og mikrokrystallinske vokser fremstilles i samme anlegg.

Behandling av den avoljete voks kan imidlertid også anvendes spesielt hvis avoljingen utføres til et lavt oljeinnhold (mindre enn 1%). De små mengder olje og blöt voks som dannes under den katalytiske voksfjerning kan da tolereres.

Ferdigbehandling med bauxitt, leire eller syre erstattes gradvis med hydrokatalytisk ferdigbehandling og katalytisk voksfjerning fra den avoljete voks kan spesielt på egnet måte integreres med et hydrokatalytisk ferdigbehandlingstrinn.

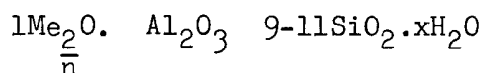
Prosessbetingelsene for fjerning av n-parafinvoks kan variere i forhold til n-parafininnholdet og mengden som skal fjernes, idet kraftigere betingelser er nødvendige i forbindelse med høyere n-parafininnhold og/eller større fjerning. Prosessbetingelsene kan også variere avhengig av om det er den av-asfalterte rest, "slack"-voksen, den uferdige avoljete voks, eller den ferdigbehandlede voks som behandles, idet de kraftigste behandlingsbetingelser er nødvendig med resten og "slack"-voksen og de mildeste betingelsene med den ferdigbehandlede voks. Økning av behandlingsbetingelsene kan oppnåes på kjent måte ved å øke temperaturen og/eller minke romhastigheten. De benyttede prosessbetingelsene velges som nevnt ovenfor fra følgende områder:

	Bredt område	Foretrukket område	
		"Slack"-voks	avoljet voks
Temperatur, °C	204 - 437	316 - 371	232 - 343
Trykk, kg/cm <sup>2</sup>	7 - 210	56 - 105	56 - 105
Romhastighet, vol/vol/time	0.2 - 20	0.5 - 5	0.5 - 5
Gassmengde, dm <sup>3</sup> /l H <sub>2</sub>	86 - 3440	516 - 2580	516 - 2580

De hydrokrakkede produkter er stort sett C<sub>3</sub>- og C<sub>4</sub>-hydrokarboner som lett kan separeres fra den uomdannede mikrokrystallinske voks.

Dekationisert mordenitt kan oppnåes ved erstatning av metallkationene med ammoniumioner fulgt av oppvarming for å avdrive ammoniakken. Direkte syrebehandling, fortrinnsvis med en sterk syre slik som saltsyre eller svovelsyre, kan også benyttes.

Den normale formel for mordenitt er



hvor Me er et metallkation, n er valensen for Me og x er variabel.

SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forholdet kan imidlertid økes ved f.eks. avkationisering ved bruk av sterk syre og de foretrukne mordenitter som anvendes i foreliggende oppfinnelse har et SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forhold på minst 14:1, fortrinnsvis minst 16:1. En egnet øvre grense er 25:1.

Den foretrukne hydrogeneringskomponent er et metall fra platinagruppen, spesielt platina eller palladium, som fortrinnsvis tilsettes ved ioneutveksling etter avkationiseringen. Når avkationiseringen utføres ved direkte syrebehandling kan det fremdeles være ønskelig å foreta en delvis ammoniumutveksling før utvekslingen med et metall fra platinagruppen for å lette innføringen av dette metall. Mengden av metall fra platinagruppen er fortrinnsvis i området 0.01 til 10 vektprosent, spesielt 0.1 til 5 vektprosent.

De andre prosesstrinn i fremstillingen av den ferdige mikrokrystallinske voks kan følge vanlig kjent praksis. Således er den foretrukne metode for avoljing oppløsningsmiddelomkrystallisering. I denne behandling oppløses "slack"-voksen, om nødvendig ved hjelp av oppvarming, i et for voksen selektivt oppløsningsmiddel og oppløsningen avkjøles. Voksbumnfallet filtreres og vaskes med oppløsningsmiddel om nødvendig, for å fjerne olje som er holdt tilbake mellom vokspartiklene under filtrering. Som tidligere omtalt kan myk voks også fjernes ved avoljing, idet mengden hovedsakelig bestemmes av omkrystalliseringstemperaturen. Betingelsene ved oppløsningsmiddelomkrystalliseringen bør samordnes med den katalytiske voksfjerning og kan velges fra følgende områder:

Omkrystalliseringstemperatur	-7 til 27°C
Oppløsningsmiddel/voksforhold under omkrystallisering volum/volum	5 til 20
Oppløsningsmiddel/voksforhold under vasking volum/volum	0 til 15

De benyttede oppløsningsmidler kan være de som er kjent for å være egnet for avvoksing av smøreoljer f.eks. alkylketoner (metyl-etyl eller metylisobutylketoner) blandet med et aromatisk hydrokarbon (benzen eller toluen), propan eller klorerte  $C_1$ - $C_4$ -hydrokarboner.

Den katalytiske voksfjerning kan i seg selv bevirke en viss forbedring i lukt, farge eller fargestabilitet hos den mikrokrySTALLINSKE voks, men voksen ferdigbehandles fortrinnsvis etter katalytisk behandling og avoljing for å forbedre disse egenskaper ytterligere. Ferdigbehandlingen kan foretas med bauxitt eller ved hjelp av hydrofinishing som kan foretas under følgende betingelser:

Temperatur       $249^{\circ}$  -  $360^{\circ}$ C, fortrinnsvis  $299^{\circ}$  -  $349^{\circ}$ C  
 Trykk            7 - 140 kg/cm<sup>2</sup>, fortrinnsvis 42 - 105 kg/cm<sup>2</sup>  
 Romhastighet   0.1 - 10 vol/vol/time, fortrinnsvis 0.1 - 4 vol/vol/time  
 Hydrogen/voksforhold 10 - 150 vol/vol, fortrinnsvis 20 - 80 vol/vol

Hydrofinishing katalysatoren kan være en eller flere metaller fra gruppe VIa, gruppe VIII og rhenium på en bærer, f.eks. et tungt-smeltelig uorganisk oksyd eller aktivt karbon.

Oppfinnelsen illustreres ved hjelp av følgende eksempler.

#### Eksempel 1

En ferdigbehandlet mikrokrySTALLINSK voks ble behandlet over en katalysator av platina på dekatonisert mordenitt med følgende analyse:

Platina	vektprosent	0.87
Aluminium	"	3.98
Silisium	"	41.1
SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	molforhold	20:1
Natrium	vektprosent	0.12
Overflatestørrelse	m <sup>2</sup> /g	424
Porevolum	ml/g	0.22

Katalysatoren ble fremstilt ved å koke natrium-mordenitt under tilbakeløp med 20 vektprosent svovelsyre i 4 timer hvilket ga en dekatonisert mordenitt med et forøket silisiumdioksyd:aluminiumoksydforhold, den dekatoniserte mordenitt ble bragt i kontakt med ammoniumkloridoppløsning for å gi ammoniummordenitt, en del ammoniumgrupper ble utvekslet med platina ved kontakt med en tetramin-platinokloridoppløsning, og kalsinering ble foretatt for å gi platina-dekatonisert mordenitt.

Tre forsøk ble utført ved forskjellige temperaturer. De benyttede prosessbetingelser og undersøkelsesdata på chargen og produktet er gitt i tabell 1.

Tabell 1

<u>Prosessbetingelser</u>					
Temperatur	°C				288
Trykk	kg/cm <sup>2</sup>				70
Romhastighet	vol/vol/time			2.0	2.0
Hydrogengassmengde	dm <sup>3</sup> /l			1720	1720
<u>Produktegenskaper</u>					
Utbytte	vektprosent beregnet på charge			91	87
Gjennomtrengning	25°C } 40°C } (ASTM D.1321/65)			28	33
Gjennomtrengning				142	170
Kulehardhet, 16°C				18.4	11.8
Smeltepunkt (ASTM D.127/63)				72.6	71.9
Stivnepunkt (ASTM D.938/60)				69.8	68.9
Farge (ASTM D.1500/58)				L1:0	L0:0
Brytningsindeks				1.4500	1.4505
Oljeinnhold (ASTM D.721/65)				2.15	2.10
Elastisitet	sykler ved 21°C			200	250
					900

Metoden for bestemmelse av elastisiteten gikk ut på å støpe en voksblokk med en størrelse på 7.5 cm x 5 cm x 1.9 cm, skjære strimler fra blokkens midterste del, idet hver strimmel hadde en størrelse på 5 cm x 0.6 cm x 0.3 cm, og bøye strimlene gjentatte ganger inntil brudd. Strimlene ble holdt stasjonære i en ende, ført gjennom to styringsanordninger, bestående av stålstaver med diameter 0.3 cm, ved strimlens midtre del og strimlen ble holdt i den andre ende av en pendelmekanisme som bøyet strimlen gjennom en vinkel på 75°. Styreanordningene sikret at strimlene ble bøyet om deres midtpunkt og rundt styreanordningene. Forsøkene ble utført ved romtemperatur (21°C) og jo større antall bøyecykler var før brudd, jo høyere var elastisiteten. En tilfredsstillende elastisitet avhenger av den bruk som voksen tilsiktes, men en minste elastisitet på 200 cykler ble ansett som nødvendig og en elastisitet på minst 400 cykler ble foretrukket.

Tabell 1 viser en betydelig økning i elastisitet som resulterer fra katalysatorbehandlingen. Dette sammen med det faktum at produktet er mykere, har et lavere smeltepunkt og et høyere frysningsindeks, tyder på fjerning av n-parafinvoks. Fjerning av n-parafinvoks ble bekreftet ved undersøkelse av produktene i et massespektrometer, og ved gass-væskekromatografi.

#### Eksempel 2

Dette eksempel viser den samtidige katalytiske avvoksing og hydrofinishing av en omkrystallisert, men uferdig mikrokrystallinsk voks.

En mikrokrystallinsk voks med et smeltepunkt på 71°C ble ført over et 75 ml's katalysatorlag bestående av:

25 ml platinahydrogenmordenitt med følgende sammensetning:

Platina	vektprosent	0.55
Aluminium	"	4.90
Silisium	"	41.55
SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	molforhold	16.4:1
Natrium	vektprosent	0.11
Overflatestørrelse	m <sup>2</sup> /g	412
Porevolum	ml/g	0.21

50 ml 2.5 vektprosent nikkeloxyd (NiO) og 12.5 vektprosent molybdenoxyd (MoO<sub>3</sub>) på aluminiumoxyd.

Voksen ble først ført gjennom platinamordenittkatalysatoren og deretter gjennom Ni-Mo på aluminiumoxydkatalysatoren. Prosessbetingelsene var følgende:

121169

8

Trykk	70 kg/cm <sup>2</sup>
Romhastighet (i forhold til mordenitt)	2 vol/vol/time
H <sub>2</sub> gassmengde	1720 dm <sup>3</sup> /l

De to seksjonene av laget ble holdt ved forskjellige temperaturer. Disse, sammen med undersøkelsesdata på chargen og produktene er gitt i tabell 2.

Tabell 2

Katalysatortemperatur °C	Charge	316 Pt-mordenitt 343 NiMo- $Al_2O_3$	329 Pt-mordenitt 357 NiMo- $Al_2O_3$
Gjennomtrengning ved 25°C ved 40°C	21 115	33 162	37 196
Kulehardhet ved 16°C ved 29°C	22.7 <5	11.0 <5	8.0 <5
Smeltepunkt °C	77.0	75.4	74.7
Stivnepunkt °C	72.7	71.1	68.3
Farge	(For mørk til å måle)	2.0	L 2.0
Brytningsindeks $n_D^{80}$	1.4500	1.4497	1.4510
Oljeinnhold vektprosent	2.1	2.55	2.85
Elastisitet sykler ved 21°C	(70)	230	520
Utbytte vektprosent be- regnet på charge	[100]	84.0	77.5

Eksempel 3

Dette eksempel viser den katalytiske behandling av "slack"-voks fulgt av omkrystallisering.

"Slack"-voks benyttet som charge hadde et ASTM oljeinnhold på 10 vektprosent.

Flere katalytiske avvoksinger ble utført på prøver av charge ved forskjellige temperaturer. Følgende prosessbetingelser ble holdt konstante under forsøkene:

Trykk	70 kg/cm <sup>2</sup>
Romhastighet	1 vol/vol/time
Hydrogengassmengde	1720 dm <sup>3</sup> /l
Katalysator	platinahydrogenmordenitt som i eksempel 2.

Etter den katalytiske avvoksing ble "slack"-voksen avoljet ved oppløsningsmiddel-omkrystallisering ved bruk av metyletylketon/toluen som oppløsningsmiddel.

Temperaturen ved de katalytiske avvoksinger, oppløsningsmiddel-omkrystalliseringsbetingelsene og undersøkelsesdata på charge og produktene er gitt i tabell 3 nedenunder:

Tabell 3

Prøve nr.	1	2	3	4
Katalysatortemperatur, °C	Lys "slack"-voks charge	316	329	343
<u>Omkrystalliseringsbetingelser</u>				
Temperatur	8	0	8	8
MEK/toluenforhold vol/vol	75/75	75/75	75/75	75/75
Oppløsningsmiddel/voksforhold vol/vol	10/1	10/1	10/1	10/1
Vaskeforhold vol/vol	2/1	2/1	2/1	2/1
<u>Produkttegenskaper</u>				
Gjennomtrengning $\frac{\text{mm}}{10}$ ved 25°C	15	24	25	27.5
ved 40°C	71	154	106	154
Smeltepunkt °C	82.5	78.1	77.1	71.2
Stivnepunkt °C	75.6	70.0	70.0	63.1
Brytningsindeks n <sub>D</sub> 80	1.4515	1.4542	1.4547	1.4565
Oljeinnhold vektprosent	0.25	0.15	0.25	0.1
Elastisitet, sykler ved 21°C	0	130	280	1000
<u>Utbytte, beregnet på charge</u>				
Katalytisk behandling vektprosent	<math>\angle 100\%	82.0	81.4	70.8
let produkt				
Omkrystallisert voks vekt-%	68.6	-	49.4	40.8

Tabellen viser at selve chargen etter omkrystallisering alene, var temmelig ufleksibel. Økning av temperaturen i den katalytiske avvoksing øker voks-elastisiteten, idet resultatet ved 343°C er like god som eller bedre enn den samme egenskap til de beste kommersielle vokser.

#### Eksempel 4

"Slack"-voksen i eksempel 3 ble utsatt for katalytisk avvoksing under følgende betingelser:

Temperatur	371°C	
Trykk	70 kg/cm <sup>2</sup>	
Romhastighet	2.0 vol/vol/time	
Hydrogengassmengde	860 dm <sup>3</sup> /l	
Katalysator	platinahydrogenmordenitt med følgende sammensetning	
Platina	vektprosent	0.58
Aluminium	"	4.55
Silisium	"	41.3
SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	molforhold	17:1
Natrium		0.18
Overflatestørrelse		414
Porevolum		0.20

Etter den katalytiske avvoksing ble to deler av "slack"-voksen avoljet ved oppløsningsmiddel-omkrystallisering ved bruk av metyletylketon/toluen som oppløsningsmiddel. Svakt forskjellige keton/toluenforhold ble anvendt i de to tilfellene.

Oppløsningsmiddel-omkrystalliseringsbetingelsene og undersøkelsesdata på produktene er gitt i tabell 4 nedenunder.

**121169**

Tabell 4

Omkrystalliseringsbetingelser			
Temperatur	°C	0	0
MEK/toluenforhold	vol/vol	50/50	45/55
Oppløsningsmiddel/voksforshold	vol/vol	10/1	10/1
Vaskeforhold	vol/vol	1/1	1/1
Produktegenskaper			
Gjennomtrengning $\frac{\text{mm}}{10}$	ved 25°C	30	28
	ved 40°C	134	98
Smeltepunkt	°C	72.1	73.9
Stivnepunkt	°C	68.9	66.7
Brytningsindeks	$n_D^{80}$	1.4550	1.4552
Oljeinnhold	vektprosent	1.3	0.85
Elastisitet	sykler ved 21°C	1000	430
Utbytte, beregnet på charge			
Katalytisk behandlet produkt	vektprosent	75.5	75.5
Omkrystallisert voks	vektprosent	42.4	39.4

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til fremstilling av fleksibel mikrokrystallinsk voks, karakterisert ved at en charge inneholdende mikrokrystallinsk voks og n-parafinvoks, ved forhøyet temperatur og trykk og i nærvær av hydrogen, bringes i kontakt med en katalysator bestående av en hydrogeneringskomponent fra gruppe VI eller VIII sammen med en i og for seg kjent krystallinsk dekalionisert mordenitt med et alkalimetallinnhold på mindre enn 0.5 vektprosent, for selektivt å omdanne n-parafinvoksen, idet den katalytiske behandling utføres ved en temperatur på 204°-437°C, et trykk på 7-210 kg/cm<sup>2</sup>, en romhastighet på 0.2-20 vol/vol/time og en gassmengde på 86-3440 dm<sup>3</sup>/l av hydrogen.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at det anvendes en mordenitt som har et SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forhold på minst 14:1, fortrinnsvis 16:1 - 25:1.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at det som hydrogeneringskomponent i katalysatoren anvendes 0.01 - 10 vektprosent av et metall i platinagruppen, fortrinnsvis 0.1 - 5 vektprosent platina eller palladium.

## Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 116.209

Tysk patent nr. 927.593, 928.060

U.S. patent nr. 3.052.622, 3.119.762, 3.275.545