

19



Octrooi Centrum
Nederland

11 1026464

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1026464

22 Ingediend: 18.06.2004

51 Int.Cl.⁷
C10G65/12

30 Voorrang:
19.06.2003 US 10/464566

41 Ingeschreven:
21.12.2004 I.E. 2005/02

47 Dagtekening:
09.08.2005

45 Uitgegeven:
03.10.2005 I.E. 2005/10

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

72 Uitvinder(s):
Stephen J. Miller te San Francisco, California
(US)
Dennis J. O'Rear te Petaluma, California (US)
Christopher A. Simmons te El Cerrito, California
(US)
Jerome F. Mayer te Novato, California (US)

74 Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2502 LS Den
Haag.

54 Brandstoffen en smeermiddelen onder toepassing van katalysatoren in de vorm van een gelaagd bed bij het hydrobehandelen van wasachtige voedingen, inclusief Fischer-Tropsch-was.

57 Was-achtige koolwaterstofvoedingen worden in contact gebracht met een hydrokraakkatalysator en het effluens wordt vervolgens in contact gebracht met een moleculaire zeef-hydroisomerisatiekatalysator met een gemiddelde poriëgrootte. Het effluens van de hydroisomerisatie wordt gefractioneerd voor het verschaffen van een zware fractie en een middeldestillaatbrandstof. Uit de zware fractie wordt een basissmeerolie met een hoge viscositeitsindex en een laag vloeipunt van hoge kwaliteit geïsoleerd,

NL C 1026464

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

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

Brandstoffen en smeermiddelen onder toepassing van katalysatoren in de vorm van een gelaagd bed bij het hydrobehandelen van wasachtige voedingen, inclusief Fischer-Tropsch-was

5 Gebied van de uitvinding

Deze uitvinding heeft betrekking op werkwijzen voor het omzetten van wasachtige koolwaterstofvoedingen in verkoopbare producten. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het omzetten van een via Fischer-Tropsch verkregen wasachtige voeding in middeldestillaatbrandstoffen en smeermiddelbasisoli-
10 en.

Achtergrond van de uitvinding

15 Een Fischer-Tropsch-syntheseprocess kan worden toegepast voor het onder katalytische omstandigheden omzetten van een gas dat in hoofdzaak bestaat uit CO en H₂ (gewoonlijk aangeduid als synthesesgas of syngas) in een grote verscheidenheid van gasvormige, vloeibare en vaste koolwaterstofhoudende producten. Veel van deze vloeibare en vaste producten bevatten wasachtige materialen die bestaan uit paraffinen met
20 een hoog molecuulgewicht. Deze paraffinische wassen kunnen uitkristalliseren bij afkoelen en producten die deze paraffinische wassen bevatten hebben gewoonlijk onaanvaardbaar hoge vloeipunten en hoge troebelingspunten. Het vloeipunt is de temperatuur waarbij een monster begint te vloeien onder zorgvuldig gecontroleerde omstandigheden en kan worden gemeten volgens ASTM D5950-96. Het troebelingspunt is de tempera-
25 tuur waarbij een monster een was begint te ontwikkelen onder gecontroleerde omstandigheden en kan worden gemeten volgens ASTM D5773-95.

Het is bekend om wasachtige paraffinen in koolwaterstofvoedingen katalytisch om te zetten in koolwaterstoffen met een lager kookpunt in het traject van het middeldestillaatproduct. Deze omzetting kan tot stand worden gebracht door middel van hydrobewerkingstechnieken, zoals hydrokraken en hydroisomerisatie. Bij hydrokraken
30 worden grotere moleculen omgezet in kleinere moleculen en wordt enige mate van vertakking in de gekraakte producten geïntroduceerd. Bij hydroisomerisatie wordt in hoofdzaak vertakking in de paraffinische moleculen geïntroduceerd, waarbij aldus de

eigenschappen, zoals vloeipunt en troebelingspunt, worden verbeterd. Componenten van de koolwaterstofvoeding die niet hebben gereageerd, die niet zijn gehydrokraakt en/of gehydroïsomiseerd, kunnen worden teruggevoerd voor een verdere behandeling voor het verschaffen van extra producten in het gewenste kooktraject.

- 5 De combinatie van het behandelen van paraffinische koolwaterstofvoedingen door hydrokraken en hydroïsomersatie voor het produceren van middeldestillaat-koolwaterstoffen wordt beschreven in EP-B1-0544766. In EP-B1-0544766 wordt een werkwijze beschreven voor het bereiden van middeldestillaat-koolwaterstoffen met een laag vloeipunt door het in contact brengen van een koolwaterstofhoudende voeding met
10 een hydrokraakkatalysator met grote poriën en een katalysator die een silicoaluminofosfaat-moleculaire zeef met een gemiddelde poriegrootte en een hydrogeneringscomponent omvat.

- Het Amerikaanse octrooischrift 5935414 heeft betrekking op een werkwijze voor het verlagen van het wasgehalte van was bevattende koolwaterstofvoedingen voor het
15 produceren van middeldestillaatproducten, welke een straalmotorbrandstof met een laag bevriezingspunt en/of een laag vloeipunt en dieselbrandstof met een laag troebelingspunt en stookolie omvatten. Bij de werkwijze wordt de voeding in een hydrokraakzone bij aanwezigheid van waterstof bij verhoogde temperatuur en druk in contact gebracht met een hydrokraakkatalysator die een drager, ten minste een
20 hydrogeneringsmetaalcomponent van metalen uit groep VIB en groep VIII en een zeoliet met grote poriën, zoals een zeoliet van het Y-type, bevat. Het gehele effluens van de hydrokraakzone wordt in een hydro-ontwaszone bij aanwezigheid van waterstof bij verhoogde temperatuur en druk in contact gebracht met een ontwaskatalysator die een kristallijne moleculaire zeef met gemiddelde poriegrootte, die wordt gekozen uit
25 metalosilikaten en silicoaluminofosfaten, bevat.

- Het Amerikaanse octrooischrift 5139647 heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van middeldestillaten uit een koolwaterstofhoudende voeding door hydrokraken en isomerisatie. Bij de werkwijze wordt de voeding in contact gebracht met een katalysator die een silicoaluminofosfaat-moleculaire zeef met een gemiddelde poriegrootte en een hydrogeneringscomponent bevat.
30

Het Amerikaanse octrooischrift 4859312 heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van middeldestillaten. Bij de werkwijze wordt een katalysator gebruikt die een silicoaluminofosfaat-moleculaire zeef, zoals SAPO-11 en SAPO-41, en platina of

palladium, een hydrogeneringscomponent omvat, voor het gelijktijdig onderwerpen van zware oliën aan hydrokraak- en isomerisatiereacties. Met de werkwijze worden selectief middeldestillaten in hoge opbrengsten met goede vloeistofeigenschappen bij lage temperatuur, in het bijzonder verlaagd vloeipunt en viscositeit, geproduceerd.

- 5 EP-A2-0323092 en het Amerikaanse octrooischrift 4943672 hebben betrekking op een werkwijze voor het omzetten van Fischer-Tropsch-was in een smeerolie met een hoge viscositeitsindex en een laag vloeipunt. Bij de werkwijze zoals deze eerst is beschreven wordt de was onderworpen aan een hydrobehandeling onder betrekkelijk rigoureuze omstandigheden en daarna wordt de aan een hydrobehandeling onderworpen was
10 gehydroïsomereerd bij aanwezigheid van waterstof over een metaal-op-aluminiumoxide-katalysator van een gespecificeerd type van gefluoreerd metaal uit groep VIII. Het hydroïsomersaat wordt vervolgens ontwaast voor het produceren van een smeeroliebasisgrondstof van eerste kwaliteit.

- Het Amerikaanse octrooischrift 4080397 beschrijft een werkwijze voor het op-
15 werken van een 350°F+ product van de Fischer-Tropsch-synthese. Bij de beschreven werkwijze wordt het product van de Fischer-Tropsch-synthese aan een hydrobehandeling onderworpen en wordt het aan een hydrobehandeling onderworpen materiaal dat kookt bij een temperatuur hoger dan 600°F selectief gekraakt.

- EP-A1-0583836 beschrijft een werkwijze voor het bereiden van koolwaterstof-
20 brandstoffen. Bij de beschreven werkwijze wordt een in aanzienlijke mate paraffinisch koolwaterstofproduct bereid en wordt het koolwaterstofproduct in contact gebracht met waterstof bij aanwezigheid van een hydroconversiekatalysator onder zodanige omstandigheden, dat vrijwel geen isomerisatie of hydrokraken van het koolwaterstofproduct plaatsvindt. Ten minste een gedeelte van het koolwaterstofproduct van deze werkwijze
25 wordt in contact gebracht met waterstof bij aanwezigheid van een hydroconversiekatalysator onder zodanige omstandigheden, dat hydrokraken en isomerisatie van de koolwaterstofvoeding plaatsvindt, waarbij een in hoofdzaak paraffinische koolwaterstofbrandstof wordt verkregen.

- EP-A1-0147873 beschrijft een werkwijze voor het bereiden van middeldestilla-
30 ten. Middeldestillaten worden volgens een uit twee stappen bestaande stromingswerkwijze in serie uit syngas bereid. De werkwijze omvat een Fischer-Tropsch-synthese over een speciale Co-katalysator met Zr-, Ti- of Cr-promoter, gevolgd door de hydro-

conversie van het totale gesynthetiseerde product van een Fischer-Tropsch-synthese over een edelmetalkatalysator op een drager.

Er blijft behoefte bestaan aan een efficiënte en goedkope werkwijze voor het omzetten van was-achtige paraffinische voedingen in zowel middeldestillaatbrandstoffen als smeermiddelbasisoliën in hoge opbrengsten zonder dat de gewenste eigenschappen van de paraffinen in de oorspronkelijke voeding nadelig worden beïnvloed. Er wordt gewenst dat het primaire product van de werkwijze smeermiddelbasisolie met goede eigenschappen bij lage temperatuur (d.w.z. troebelingspunt, vloeipunt, verstoppingspunt van het koude filter, enz. en hoge viscositeiten) is.

10

Samenvatting van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het behandelen van een was-achtige koolwaterstofvoeding. De werkwijze omvat het in contact brengen van de voeding met een hydrokraakkatalysator in een hydrokraakzone, het produceren van een hydrokraakeffluens en het in contact brengen van het hydrokraakeffluens met een moleculaire zeef-hydroisomerisatiekatalysator in een hydroisomerisatiezone, waarbij een hydroisomerisatie-effluens wordt geproduceerd. Het hydroisomerisatie-effluens wordt gefractioneerd, waarbij een zware fractie en een middeldestillaatbrandstof worden verschaft. Een smeermiddelbasisoliefractie wordt geïsoleerd uit de zware fractie en deze smeermiddelbasisolie heeft een viscositeitsindex hoger dan 130, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 3 cSt bij 100°C .

De onderhavige uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor het behandelen van een $650^{\circ}\text{F}+$ was-achtige koolwaterstofvoeding. De werkwijze omvat het in contact brengen van de voeding met een hydrokraakkatalysator in een hydrokraakzone, het produceren van een hydrokraakeffluens en het in contact brengen van het hydrokraakeffluens met een moleculaire zeef-hydroisomerisatiekatalysator in een hydroisomerisatiezone, waarbij een hydroisomerisatie-effluens wordt geproduceerd. Het hydroisomerisatie-effluens wordt gefractioneerd, waarbij een zware fractie en een middeldestillaatbrandstof worden verschaft; en een smeermiddelbasisoliefractie wordt geïsoleerd uit de zware fractie. De smeermiddelbasisolie heeft een viscositeitsindex hoger dan 130, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 3 cSt bij

100°C. Bij voorkeur wordt minder dan 60 gew.% van de 650°F+ componenten in de voeding omgezet in 650°F- producten.

In een verdere uitvoeringsvorm heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor het behandelen van een 650°F+ was-achtige koolwaterstofvoeding.

5 Bij de werkwijze wordt de voeding in contact gebracht met een hydrokraakkatalysator in een hydrokraakzone, waarbij een hydrokraakeffluens wordt geproduceerd; en wordt het hydrokraakeffluens in contact gebracht met een moleculaire zeef-hydroisomerisatiekatalysator in een hydroisomerisatiezone, waarbij een hydroisomerisatie-effluens wordt geproduceerd. Het hydroisomerisatie-effluens wordt gefractioneerd, waarbij een

10 zware fractie en een middeldestillaatbrandstof worden verschaft; en wordt een smeermiddelbasisoliefractie geïsoleerd uit de zware fractie. De smeermiddelbasisolie die wordt geproduceerd met deze werkwijze heeft een viscositeitsindex hoger dan 130, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 3 cSt bij 100°C, en de 650°F+ was-achtige koolwaterstofvoeding omvat meer dan 20 gew.% 900°F+ componenten.

15

Korte beschrijving van de tekeningen

De figuur illustreert een schematische weergave van een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding.

20

Gedetailleerde beschrijving van illustratieve uitvoeringsvormen

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het in hoge opbrengsten produceren van smeermiddelbasisoliën van hoge kwaliteit uit was-achtige

25 koolwaterstofvoedingen. Er is ontdekt dat men eenvoudig en goedkoop was-achtige koolwaterstofvoedingen met hoge aanvankelijke kookpunten en die hoge gehalten aan paraffinische wassen, zoals Fischer-Tropsch-wassen, bevatten kan omzetten in middeldestillaatbrandstoffen van hoge kwaliteit en smeermiddelbasisoliën van hoge kwaliteit, waarbij de smeermiddelbasisoliën het primaire product zijn. Bij de werkwijzen volgens

30 de onderhavige uitvinding worden deze was-achtige koolwaterstofvoedingen in contact gebracht met een hydrokraakkatalysator, gevolgd door een een hydroisomerisatiekatalysator, gescheiden in een middeldestillaatproduct en een zware fractie. Uit de zware fractie wordt een smeermiddelbasisolie geïsoleerd. Bij deze werkwijze worden was-

achtige koolwaterstofvoedingen met een hoog kookpunt omgezet in middeldestillaat-brandstoffen van hoge kwaliteit met een laag vloeipunt en troebelingspunt en smeermiddelbasisoliën van hoge kwaliteit met hoge viscositeitsindices, en een laag vloeipunt en troebelingspunt. De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding resulteert in minder kraken van de hoog kokende eindfractie van de was-achtige voeding met een hoog kookpunt (d.w.z. minder omzetting van de hoog kokende eindfractie van de voeding in lichtere producten). Dienovereenkomstig worden smeermiddelbasisoliën van hoge kwaliteit met hoge viscositeitsindices en een laag vloeipunt en troebelingspunt verkregen.

10

Definities

De volgende uitdrukkingen worden toegepast in de beschrijving en hebben, tenzij anders aangegeven, de volgende betekenissen.

15 "Zware fractie" is de zwaardere fractie die wordt afgescheiden na het hydrokraken en de hydroisomerisatie van een was-achtige koolwaterstofvoeding. De zware fractie heeft een aanvankelijk kookpunt in het traject van 600 tot 750°F en een uiteindelijk kookpunt in het traject van 950 tot hoger dan 1200°F. De zware fractie omvat smeermiddelbasisolie en was. De zware fractie kan een wasgehalte tussen 0,1 en 5 gewichts-
20 procent hebben. Een zware fractie kan ook worden gefractioneerd zodat een bodemfractie wordt verkregen.

"Bodemfractie" is een niet-verdampte (d.w.z. residu) fractie die aanwezig is als een onderdeel van de zware fractie.

"Verkregen via een Fischer-Tropsch-synthese" betekent dat de desbetreffende
25 brandstof of het desbetreffende product afkomstig is uit of gedurende enig stadium wordt geproduceerd door een Fischer-Tropsch-proces.

"Was-achtige koolwaterstofvoeding" die bruikbaar is in de hierin beschreven werkwijzen kan synthetische was-achtige voedingen, zoals was-achtige Fischer-Tropsch-koolwaterstoffen, zijn of kan zijn verkregen uit natuurlijke bronnen, zoals
30 aardoliewassen. De was-achtige koolwaterstofvoeding bevat meer dan 50% was, met meer voorkeur meer dan ongeveer 80% was, met de meeste voorkeur meer dan ongeveer 90% was. Zoals hierin gebruikt wordt het wasgehalte bepaald door een oplosmiddel-ontwasproces. Het oplosmiddel-ontwasproces is een standaardwerkwijze en bekend

uit de stand der techniek. Bij het proces wordt 300 gram van een was-achtig product in een volumeverhouding van 50/50 verdund met een 4:1 mengsel van methylethylketon en toluen, dat wordt afgekoeld tot -20°C . Het mengsel wordt bij een gelijkmatig lage snelheid in het traject van ongeveer $0,5^{\circ}$ tot $4,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ afgekoeld tot -15°C en vervolgens bij -15°C onder toepassing van Whatman nr. 3 filtreerpapier door een Coors-trechter gefiltreerd. De was wordt van het filter verwijderd en in een getarreeerde kolf van 2 liter gebracht. Oplosmiddel dat achterblijft in de was wordt verwijderd op een kookplaat en de was wordt gewogen.

" $650^{\circ}\text{F}+$ was-achtige koolwaterstofvoeding" heeft een aanvankelijk kookpunt van 650°F , waarbij ten minste 70 gew.%, bij voorkeur ten minste 85 gew.% van de voeding kookt bij een temperatuur hoger dan 650°F .

"Middeldestillaatbrandstof" of "middeldestillaatbrandstoffractie" is de lichtere fractie die wordt afgescheiden na het hydrokraken en de hydroisomerisatie van een was-achtige koolwaterstofvoeding. Het is een materiaal dat koolwaterstoffen met kookpunten tussen ongeveer 300°F tot 650°F bevat. De uitdrukking "destillaat" betekent dat traditionele brandstoffen van dit type gegenereerd kunnen worden uit damp-topstromen van het destilleren van ruwe aardolie. Binnen de brede categorie van destillaatbrandstoffen zijn er specifieke brandstoffen die nafta, straalmotorbrandstof, dieselbrandstof, kerosine, luchtvaartbenzine, stookolie en mengsels daarvan omvatten.

"Smeermiddelbasisolie" betekent een fractie die voldoet aan de specificaties voor een smeermiddelbasisolie. Smeermiddelbasisoliefracties worden volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding uit de zware fracties geïsoleerd. De eigenschappen van de smeermiddelbasisoliën die worden verschaft volgens de onderhavige uitvinding omvatten aanvankelijke kookpunten in het traject van 600 tot 750°F , uiteindelijke kookpunten in het traject van 900 tot hoger dan 1200°F , viscositeiten in het traject van 3 tot 15 cSt bij 100°C , viscositeitsindices in het traject van 115 tot 160, bij voorkeur in het traject van 130 tot 180 en met meer voorkeur in het traject van 140 tot 180, vloeipunten lager dan -9°C , bij voorkeur in het traject van -10 tot -24°C en troebelingspunten in het traject van 0 tot -20°C .

"Koolwaterstof of koolwaterstofhoudend" betekent een verbinding of stof die waterstof- en koolstofatomen bevat, welke ook heteroatomen zoals zuurstof, zwavel of stikstof kan omvatten.

Bij de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt een was-achtige koolwaterstofvoeding omgezet in een middeldestillaatbrandstofproduct en een smeermiddelbasisolieproduct door het in contact brengen van de voeding met een hydrokraakkatalysator en vervolgens een hydroisomerisatiekatalysator. De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding verschaft een smeermiddelbasisolieproduct met een hoge viscositeitsindex en een laag vloeipunt en troebelingspunt. De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding resulteert in minder kraken van de hoog kokende eindfractie van de was-achtige voeding met een hoog kookpunt (d.w.z. minder omzetting van de hoog kokende eindfractie van de voeding in lichtere producten). Dienovereenkomstig worden smeermiddelbasisoliën van hoge kwaliteit met hoge viscositeitsindices en een laag vloeipunt en troebelingspunt geproduceerd.

Met de hierin beschreven werkwijzen kan deze zware was-achtige voeding worden omgezet in middeldestillaatproducten van hoge kwaliteit en smeermiddelbasisolieproducten van hoge kwaliteit. De was-achtige koolwaterstofvoeding heeft een aanvankelijk kookpunt lager dan 700°F+. De was-achtige koolwaterstofvoeding heeft een uiteindelijk kookpunt in het traject van 1000 tot hoger dan 1200°F. Bij voorkeur omvat de was-achtige koolwaterstofvoeding volgens de hierin beschreven werkwijzen meer dan 70 gewichtsprocent 650°F+ materiaal en met nog meer voorkeur meer dan 85 gewichtsprocent 650°F+ materiaal. De voeding omvat bij voorkeur meer dan 20 gewichtsprocent 900°F+ materiaal.

De was-achtige voedingen voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvatten meer dan 80 gew.% was, bij voorkeur meer dan 95 gew.% was. Zoals hierin gebruikt wordt het wasgehalte bepaald volgens een oplosmiddel-ontwasproces. Het oplosmiddel-ontwasproces is een standaardwerkwijze en bekend uit de stand der techniek. Bij het proces wordt 300 gram van een was-achtig product in een volumeverhouding van 50/50 verdund met een 4:1 mengsel van methylethylketon en tolueen, dat wordt afgekoeld tot -20°C. Het mengsel wordt bij een gelijkmatig lage snelheid in het traject van ongeveer 0,5° tot 4,5°C/min afgekoeld tot -15°C en vervolgens bij -15°C onder toepassing van Whatman nr. 3 filterpapier door een Coors-trechter gefiltreerd. De was wordt van het filter verwijderd en in een getarreeerde kolf van 2 liter gebracht. Oplosmiddel dat achterblijft in de was wordt verwijderd op een kookplaat en de was wordt gewogen.

De was-achtige koolwaterstofvoedingen die bruikbaar zijn bij de hierin beschreven werkwijze kunnen synthetische was-achtige voedingen, zoals was-achtige Fischer-Tropsch-koolwaterstoffen, zijn of kunnen worden verkregen uit natuurlijke bronnen, zoals aardoliewas. Dienovereenkomstig kunnen de was-achtige voedingen voor de werkwijzen via Fischer-Tropsch verkregen was-achtige voedingen, aardoliewassen, was-achtige destillaatfracties zoals stookoliën, smeeroliefracties, poly-alfa-alkenen met een hoog vloeipunt, sedimentoliën, normale alfa-alkenenwassen, slakwassen, ontoliede wassen en microkristallijne wassen en mengsels daarvan omvatten. Bij voorkeur worden de was-achtige voedingen verkregen uit was-achtige Fischer-Tropsch-voedingen.

De was-achtige koolwaterstofvoeding kan desgewenst voor de hierin beschreven werkwijze aan een hydrobehandeling worden onderworpen. Voor via Fischer-Tropsch verkregen was-achtige voedingen is een hydrobehandeling gewoonlijk echter niet noodzakelijk.

Een was-achtige voeding volgens de onderhavige uitvinding die de voorkeur heeft is een via Fischer-Tropsch verkregen was-achtige voeding. In de Fischer-Tropsch-chemie wordt syngas omgezet in vloeibare koolwaterstoffen door contact met een Fischer-Tropsch-katalysator onder reactieve omstandigheden. Gewoonlijk kunnen methaan en eventueel zwaardere koolwaterstoffen (ethaan en zwaarder) door een gebruikelijke syngas-generator worden gevoerd voor het verschaffen van synthesesgas. In het algemeen bevat synthesesgas waterstof en koolmonoxide, en het kan kleine hoeveelheden kooldioxide en/of water bevatten. De aanwezigheid van zwavel-, stikstof-, halogeen-, selenium-, fosfor- en arseen-verontreinigingen in het syngas is ongewenst. Derhalve en afhankelijk van de kwaliteit van het syngas heeft het de voorkeur om zwavel en andere verontreinigingen uit de voeding te verwijderen voordat de Fischer-Tropsch-chemie wordt uitgevoerd. Manieren voor het verwijderen van deze verontreinigingen zijn bekend bij de deskundige. Bijvoorbeeld hebben ZnO-beschermingsbedden de voorkeur voor het verwijderen van zwavel-verontreinigingen. Manieren voor het verwijderen van andere verontreinigingen zijn bekend bij de deskundige. Het kan ook wenselijk zijn om het syngas voor de Fischer-Tropsch-reactor te zuiveren teneinde kooldioxide dat is geproduceerd tijdens de syngasreactie en additionele zwavelverbindingen die niet reeds zijn verwijderd te verwijderen. Dit kan bijvoorbeeld tot stand worden gebracht door het in contact brengen van het syngas met een matig alkalische oplossing (b.v. waterig kaliumcarbonaat) in een gepakte kolom.

Bij het Fischer-Tropsch-proces worden door het in contact brengen van een synthese-gas, dat een mengsel van H_2 en CO omvat, met een Fischer-Tropsch-katalysator onder geschikte reactie-omstandigheden van temperatuur en druk vloeibare en gasvormige koolwaterstoffen gevormd. De Fischer-Tropsch-reactie wordt gewoonlijk uitgevoerd bij temperaturen van ongeveer $149-371^\circ C$ ($300-700^\circ F$), bij voorkeur ongeveer $204-228^\circ C$ ($400-550^\circ F$); drukken van ongeveer $0,7-41$ bar ($10-600$ psia), bij voorkeur ongeveer $2-21$ bar ($30-300$ psia); en katalysator-ruimtesnelheden van ongeveer $100-10.000$ $cm^3/g/uur$, bij voorkeur ongeveer $300-3000$ $cm^3/g/uur$. Voorbeelden van omstandigheden voor het uitvoeren van reacties van het Fischer-Tropsch-type zijn bekend bij de deskundige.

De producten van het Fischer-Tropsch-syntheseprocess kunnen variëren van C_1 tot C_{200+} , met het grootste gedeelte in het traject van C_5 tot C_{100+} . De reactie kan worden uitgevoerd in een verscheidenheid van reactortypen, zoals reactoren met een vast bed die een of meer katalysatorbedden bevatten, suspensiereactoren, reactoren met een geïnduceerd bed, of een combinatie van verschillende soorten reactoren. Dergelijke reactieprocessen en reactoren zijn bekend en gedocumenteerd in de literatuur.

In het algemeen bevatten Fischer-Tropsch-katalysatoren een overgangsmetaal uit groep VIII op een metaaloxide-drager. De katalysatoren kunnen ook een edelmetaal-promoter(s) en/of kristallijne moleculaire zeven bevatten. Het is bekend dat bepaalde katalysatoren ketengroeiwaarschijnlijkheden verschaffen die betrekkelijk laag tot gematigd zijn en de reactieproducten omvatten een betrekkelijk hoog gehalte aan alkenen met een laag molecuulgewicht (C_{2-8}) en een betrekkelijk laag gehalte aan wassen met een hoog molecuulgewicht (C_{30+}). Het is bekend dat bepaalde andere katalysatoren betrekkelijk hoge ketengroeiwaarschijnlijkheden verschaffen en de reactieproducten omvatten een betrekkelijk laag gehalte aan alkenen met een laag molecuulgewicht (C_{2-8}) en een betrekkelijk hoog gehalte aan wassen met een hoog molecuulgewicht (C_{30+}). Dergelijke katalysatoren zijn bekend bij de deskundige en kunnen eenvoudig worden verkregen en/of bereid.

Het product van een Fischer-Tropsch-proces bevat in hoofdzaak paraffinen; het kan echter ook C_2+ alkenen, oxygeneringsproducten en heteroatoom-verontreinigingen bevatten. De oxygeneringsproducten die in de grootste hoeveelheid in Fischer-Tropsch-producten voorkomen zijn alcoholen, en in hoofdzaak lineaire alcoholen. Oxygeneringsproducten die in mindere mate in Fischer-Tropsch-producten voorkomen omvatten

andere soorten alcoholen, zoals secundaire alcoholen, zuren, esters, aldehyden en ketonen. De producten van Fischer-Tropsch-reacties omvatten in het algemeen een licht reactieproduct en een was-achtig reactieproduct. Het lichte reactieproduct (d.w.z. de condensaatfractie) omvat koolwaterstoffen die koken bij een temperatuur lager dan
 5 ongeveer 700°F (b.v. staartgassen tot en met middeldestillaatbrandstoffen), grotendeels in het traject van C₅-C₂₀, met afnemende hoeveelheden tot ongeveer C₃₀. Het was-achtige reactieproduct (d.w.z. de wasfractie) omvat koolwaterstoffen die koken bij een temperatuur hoger dan 600°F (b.v. vacuümgasolie tot en met zware paraffinen, grotendeels in het C₂₀₊ traject, met afnemende hoeveelheden tot C₁₀).

10 Zowel het lichte reactieproduct als het was-achtige product zijn in hoofdzaak paraffinisch. Het was-achtige product omvat in het algemeen meer dan 70 gew.% normale paraffinen en vaak meer dan 80 gew.% normale paraffinen. Het lichte reactieproduct omvat paraffinische producten met een significant gehalte aan alcoholen en alkenen. In sommige gevallen kan het lichte reactieproduct zo veel als 50 gew.%, en zelfs
 15 meer, alcoholen en alkenen omvatten. Het is het was-achtige reactieproduct (d.w.z. de wasfractie) dat als voeding voor de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding gebruikt kan worden.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt de was-achtige koolwaterstofvoeding in contact gebracht met een hydrokraakkatalysator in een hydrokraakzone, waarbij een
 20 hydrokraakeffluens wordt geproduceerd en het hydrokraakeffluens wordt in contact gebracht met een moleculaire zeef-hydroisomerisatiekatalysator in een hydroisomerisatiezone, waarbij een hydroisomerisatie-effluens wordt geproduceerd. De hydrokraakkatalysator en de hydroisomerisatiekatalysator kunnen worden aangebracht in een verscheidenheid van ontwerpmogelijkheden, zo lang het gehele effluens van de hydrokraakzone naar de hydroisomerisatiezone wordt gevoerd. Dienovereenkomstig kunnen
 25 de hydrokraak- en hydroisomerisatiekatalysatoren als laag in een enkele reactiezone in een enkele reactor worden aangebracht of kunnen de hydrokraak- en hydroisomerisatiekatalysatoren als laag worden aangebracht in nauw-gekoppelde seriële reactoren zonder verwarming, met een productverwijdering of voedingstoevoer tussen de reactoren. Het katalysatorsysteem dat de voorkeur heeft is een laagvormig katalysatorsysteem,
 30 waarbij de hydrokraakkatalysator als laag is aangebracht boven de hydroisomerisatiekatalysator, bij voorkeur in een verhouding van ongeveer 1:1 tot 15:1.

De hydrokraakzone van de werkwijze omvat een hydrokraakkatalysator. Tijdens het hydrokraken worden de wasmoleculen met een hoog molecuulgewicht gekraakt tot een gewenst kooktraject. Tijdens het kraken kunnen ten minste enkele van de gekraakte moleculen ook worden geïsommeriseerd. Het verkregen gekraakte product omvat groten-
 5 deels een mengsel van paraffinen en isoparaffinen die koken in het gewenste traject van brandstof- of smeerolieproduct. Volgens de onderhavige werkwijze wordt het gewenst om het kraken van de voeding te minimaliseren zodat een kleinere hoeveelheid lichte producten wordt geproduceerd.

Hydrokraakkatalysatoren zijn bekend bij de deskundige. Gebruikelijke hydro-
 10 kraakkatalysatoren omvatten in het algemeen een kraakcomponent, een hydrogeneringscomponent en een bindmiddel of matrix. Dergelijke katalysatoren zijn bekend uit de stand der techniek.

De matrixcomponent kan één van vele typen zijn, waaronder enkele die zure katalytische activiteit bezitten. Degenen die zure activiteit bezitten omvatten amorf siliciumdioxide-aluminiumoxide. De katalysator kan ook een zeolietische of niet-zeolietische kristallijne moleculaire zeef met grote poriën bevatten, waarbij grote poriën wordt gedefinieerd als poriën met een poriediameter groter dan 7,1 Å. Voorbeelden van geschikte moleculaire zeven omvatten zeoliet Y, zeoliet X en de zogenaamde ultrastabiele zeoliet Y en zeoliet Y met een hoge structuurverhouding van siliciumdioxide:aluminiumoxide, zoals die welke is beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4401556, 4820402 en 5059567. Zeoliet Y met een kleine kristal grootte, zoals die welke is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 5073530, kan eveneens worden toegepast. Niet-zeolietische moleculaire zeven die toegepast kunnen worden omvatten bijvoorbeeld silicoaluminofosfaten (SAPO), ferroaluminofosfaat, titaniumaluminofosfaat
 25 en de verschillende ELAPO-moleculaire zeven die zijn beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4913799 en de daarin geciteerde referenties. Details met betrekking tot de bereiding van de verschillende niet-zeolietische moleculaire zeven kunnen worden gevonden in de Amerikaanse octrooischriften 5114563 (SAPO); 4913799 en de verschillende referenties die zijn geciteerd in het Amerikaanse octrooischrift 4913799.
 30 Mesoporeuze moleculaire zeven kunnen eveneens worden toegepast, zoals bijvoorbeeld de M41S-familie van materialen (J. Am. Chem. Soc., 114:10834-10843 (1992)), MCM-41 (de Amerikaanse octrooischriften 5246689; 5198203; 5334368) en MCM-48 (Kresge et al., Nature 359:710 (1992)). De inhoud van alle octrooischriften en publika-

ties waarnaar hiervoor wordt verwezen dienen in hun geheel als hierin ingelast te worden beschouwd. Bij voorkeur bedraagt het gehalte aan moleculaire zeven van de hydrokraakkatalysator minder dan 2 gew.%.

Geschikte matrixmaterialen kunnen tevens synthetische of natuurlijke stoffen
 5 alsook anorganische materialen, zoals klei, siliciumdioxide en/of metaaloxiden, zoals siliciumdioxide-aluminiumoxide, siliciumdioxide-magnesiumoxide, siliciumdioxide-zirkoonoxide, siliciumdioxide-thoriumoxide, siliciumdioxide-berylliumoxide, siliciumdioxide-titaniumoxide, alsook ternaire samenstellingen, zoals siliciumdioxide-aluminiumoxide-thoriumoxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide-zirkoonoxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide-magnesiumoxide en siliciumdioxide-magnesiumoxide-
 10 zirkoonoxide, omvatten. Deze laatste kunnen ofwel van nature voorkomen ofwel de vorm hebben van gelatine-achtige precipitaten of gels die mengsels van siliciumdioxide en metaaloxiden omvatten. Van nature voorkomende kleisoorten die samengesteld kunnen worden met de katalysator omvatten die van de montmorilloniet- en kaolien-
 15 families. Deze kleisoorten kunnen in de ruwe toestand zoals ze oorspronkelijk zijn gedolven worden toegepast of ze kunnen aanvankelijk worden onderworpen aan calumnie, behandeling met een zuur of chemische modificatie.

De hydrogeneringscomponent is een metaal uit groep VI, groep VII of groep VIII of een oxide of sulfide daarvan, bij voorkeur een of meer van de metalen molybdeen,
 20 wolfram, kobalt of nikkel of de sulfiden of oxiden daarvan. Indien aanwezig in de katalysator vormen deze hydrogeneringscomponenten in het algemeen ongeveer 5 gew.% tot ongeveer 40 gew.% van de katalysator. Daarnaast kunnen metalen uit de platina-groep, in het bijzonder platina en/of palladium, aanwezig zijn als de hydrogeneringscomponent, ofwel alleen ofwel in combinatie met de basismetaal-
 25 hydrogeneringscomponenten zoals molybdeen, wolfram, kobalt of nikkel. Indien aanwezig vormen de metalen uit de platina-groep in het algemeen ongeveer 0,1 gew.% tot ongeveer 2 gew.% van de katalysator. De hydrogeneringscomponent kan volgens werkwijzen zoals co-malen, impregneren of ionenuitwisseling worden toegevoegd aan de katalysator.

30 Gebruikelijke hydrokraakomstandigheden omvatten: reactietemperatuur van ongeveer 204 tot 510°C (400 tot 950°F), bij voorkeur 316 tot 399°C (600 tot 750°F); reactiedruk van ongeveer 2,1 tot 34,5 MPa (300 tot 5000 psig), bij voorkeur 5,2 - 13,8 MPa (500 - 2000 psig); vloeistof-ruimtesnelheid per uur (LHSV) van ongeveer 0,1 tot

15 uur⁻¹, bij voorkeur 0,25 tot 2,5 uur⁻¹; en waterstof-terugvoersnelheid van ongeveer 89,1 tot 890 m³ H₂/m³ voeding (500 tot 5000 standaard kubieke feet (SCF) per vat vloeibare koolwaterstofvoeding).

Het effluens van de hydrokraakzone wordt vervolgens in een hydroisomerisatie-
5 zone in contact gebracht met een moleculaire zeef-hydroisomerisatiekatalysator met een gemiddelde poriegrootte.

De term "gemiddelde poriegrootte" zoals hierin wordt gebruikt betekent een effectieve porie-opening in het traject van ongeveer 4,8 tot ongeveer 7,1 Å als het poreuze anorganische oxide in de gecalcineerde vorm is.

10 Hydroisomerisatie-ontwassen is bedoeld voor het verbeteren van de koude vloeieigenschappen van een basissmeerolie door het selectief toevoegen van vertakkingen in de moleculaire structuur. Met hydroisomerisatie-ontwassen worden in het ideale geval hoge omzettingsniveaus van was-achtige voeding in niet-was-achtige isoparaffinen bereikt terwijl tegelijkertijd de omzetting door kraken wordt geminimaliseerd.

15 Een hydroisomerisatie-ontwaskatalysator die bruikbaar is in de onderhavige uitvinding omvat een qua vorm selectieve moleculaire zeef met een gemiddelde poriegrootte en eventueel een katalytisch actieve metaal-hydrogeneringscomponent op een drager van een vuurvast oxide. De qua vorm selectieve moleculaire zeven met een gemiddelde poriegrootte die worden toegepast in de praktijk van de onderhavige uitvinding
20 zijn in het algemeen 1-D moleculaire zeven met een 10-, 11- of 12-ring. De moleculaire zeven volgens de uitvinding die de voorkeur hebben zijn van de 1-D variëteit met een 10-ring, waarbij de moleculaire zeven met een 10- (of 11- of 12-) ring 10 (of 11 of 12) tetraëdrisch gecoördineerde atomen (T-atomen) hebben die worden verbonden door zuurstofatomen. In de 1-D moleculaire zeef zijn de 10-ring (of grotere) poriën
25 evenwijdig aan elkaar en hebben deze geen onderlinge verbinding. De classificering van intrazeolietkanalen als 1-D, 2-D en 3-D wordt weergegeven door R.M. Barrer in Zeolites, Science and Technology, bewerkt door F.R. Rodrigues, L.D. Rollman en C. Naccache, NATO ASI Reeks, 1984, welke classificering in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd (zie in het bijzonder bladzijde 75).

30 Qua vorm selectieve moleculaire zeven met een gemiddelde poriegrootte die worden toegepast voor hydroisomerisatie-ontwassen die de voorkeur hebben zijn gebaseerd op aluminiumfosfaten, zoals SAPO-11, SAPO-31 en SAPO-41. SAPO-11 en SAPO-31 hebben meer voorkeur, waarbij SAPO-11 de meeste voorkeur heeft. SM-3 is

een qua vorm selectieve SAPO met een gemiddelde poriegrootte die bijzondere voorkeur heeft, die een kristalstructuur heeft die in die van de SAPO-11 moleculaire zeven valt. De bereiding van SM-3 en de unieke eigenschappen daarvan worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4943424 en 5158665. Qua vorm selectieve moleculaire zeven met een gemiddelde poriegrootte die worden toegepast voor hydroisomerisatie-ontwassen en die ook de voorkeur hebben zijn zeolieten, zoals ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, SSZ-32, offretiet en ferrieriet. SSZ-32 en ZSM-23 hebben meer voorkeur.

Een moleculaire zeef met gemiddelde poriegrootte die bijzondere voorkeur heeft en bruikbaar is bij de onderhavige werkwijze, wordt bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 5135638 en 5282958, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd. In het Amerikaanse octrooischrift 5282958 heeft een dergelijk moleculaire zeef met een gemiddelde poriegrootte een kristalgrootte van niet meer dan 0,5 micron en poriën met een minimale diameter van ten minste ongeveer 4,8 Å en met een maximale diameter van ongeveer 7,1 Å. De katalysator heeft een voldoende zuurgraad zodat 0,5 gram daarvan, indien aangebracht in een buisreactor, ten minste 50% hexadecaan bij 370°C, een druk van 1200 psig, een waterstofdebiet van 160 ml/min en een toevoersnelheid van 1 ml/uur omzet. De katalysator vertoont tevens een isomerisatie-selectiviteit van 40 of hoger (isomerisatie-selectiviteit wordt als volgt bepaald: $100 \times (\text{gew.\% vertakt C16 in product}) / (\text{gew.\% vertakt C16 in product} + \text{gew.\% C13- in product})$ indien toegepast onder omstandigheden die leiden tot 96% omzetting van normaal hexadecaan (n-C16) in andere species.

Een dergelijke moleculaire zeef die bijzondere voorkeur heeft kan verder worden gekenmerkt door poriën of kanalen met een kristallografische vrije diameter in het traject van ongeveer 4,0 tot ongeveer 7,1 Å en bij voorkeur in het traject van 4,0 tot 6,5 Å. De kristallografische vrije diameters van de kanalen van moleculaire zeven worden gepubliceerd in de "Atlas of Zeolite Framework Types", vijfde herziene druk, 2001, van Ch. Baerlocher, W.M. Meier en D.H. Olson, Elsevier, blz. 10-15, welke als hierin ingelast dient te worden beschouwd.

Als de kristallografische vrije diameters van de kanalen van een moleculaire zeef onbekend zijn kan de effectieve poriegrootte van de moleculaire zeef worden gemeten met behulp van standaard adsorptietechnieken en koolwaterstofhoudende verbindingen met bekende minimale kinetische diameters. Zie Breck, Zeolite Molecular Sieves, 1974

(in het bijzonder hoofdstuk 8); Anderson et al., J. Catalysis 58, 114 (1979); en het Amerikaanse octrooischrift 4440871, waarvan de desbetreffende delen als hierin ingelast dienen te worden beschouwd. Bij het uitvoeren van adsorptiemetingen voor het bepalen van de poriegrootte worden standaardtechnieken gebruikt. Het is geschikt om
 5 een bepaalde molecuul als uitgesloten te beschouwen als deze niet ten minste 95% van zijn evenwichtsadsorptiewaarde op de moleculaire zeef in minder dan ongeveer 10 minuten ($p/p_0=0,5; 25^\circ\text{C}$) bereikt. Moleculaire zeven met een gemiddelde poriegrootte laten gewoonlijk met weinig hinder moleculen met kinetische diameters van 5,3 tot 6,5 Angstrom toe.

10 Hydroisomerisatie-ontwaskatalysatoren die bruikbaar zijn bij de onderhavige uitvinding omvatten eventueel een katalytisch actief hydrogeneringsmetaal. De aanwezigheid van een katalytisch actief hydrogeneringsmetaal leidt tot productverbetering, in het bijzonder VI en stabiliteit. Gebruikelijke katalytisch actieve hydrogeneringsmetalen omvatten chroom, molybdeen, nikkel, vanadium, kobalt, wolfram, zink, platina en
 15 palladium. De metalen platina en palladium hebben bijzondere voorkeur, waarbij platina zeer bijzondere voorkeur heeft. Als platina en/of palladium wordt toegepast ligt de totale hoeveelheid actief hydrogeneringsmetaal gewoonlijk in het traject van 0,1 tot 5 gewichtsprocent van de totale katalysator, gewoonlijk 0,1 tot 2 gewichtsprocent, en niet meer dan 10 gewichtsprocent.

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

De moleculaire zeef-hydroisomerisatiekatalysator met een gemiddelde poriegrootte is in het bijzonder geschikt voor het hydroisomeriseren van normale paraffinen voor het produceren van een product met een laag troebelingspunt en een laag vloeipunt. Aldus hebben destillaatbrandstoffracties die worden gewonnen uit de hydroisomerisatiestap verlaagde troebelingspunten. Verder wordt tijdens de hydroisomerisatiestap het vloeipunt van de zware fractie verlaagd en kan ten minste een gedeelte van de
 25 zware fractie worden gewonnen voor smeeroïlen. Hoewel wordt verwacht dat ook enige kraakomzetting plaatsvindt over de hydroisomerisatiekatalysator worden de omstandigheden tijdens de hydroisomerisatiestap zodanig gehouden, dat de hydroisomerisatiereactie overheerst.

Bij eerdere hydroisomerisatieprocessen hebben we gevonden dat het troebelingspunt van de basissmeerolie hoog kan zijn (hoger dan 0°C). Terwijl het troebelingspunt kan worden verlaagd door extra isomerisatie resulteert dit in een verlies van opbrengst aan basisolie, viscositeitsindex en viscositeit als gevolg van kraken en overmatige ver-
5 takking.

Met dit hydrokraak/hydroisomerisatieproces wordt de kraakomzetting geminimaliseerd terwijl lage vloeipunten in de basissmeerolie- en middeldestillaatbrandstofproducten worden bereikt. De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding resulteert in minder kraken van de hoog kokende eindfractie van de was-achtige voeding met een
10 hoog kookpunt (d.w.z. minder omzetting van de hoog kokende eindfractie van de voeding in lichtere producten). Dienovereenkomstig worden basissmeeroliën van hoge kwaliteit met hoge viscositeitsindices, lage vloeipunten en hogere viscositeiten geproduceerd. Volgens de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt bij voorkeur minder dan 60 gewichtsprocent van de 650°F+ producten in de voeding omgezet in
15 650°F- producten. Derhalve wordt, met deze werkwijze, de kraakomzetting geminimaliseerd terwijl lage vloeipunten worden bereikt in de producten. Daarnaast worden er, omdat er minder kraken is, hoge opbrengsten aan basissmeerolieproducten van hoge kwaliteit verschaft.

Het product van dit hydrokraak/hydroisomerisatieproces wordt gefractioneerd
20 volgens gebruikelijke werkwijzen voor het verschaffen van ten minste een middeldestillaatbrandstoffractie en een zware fractie. De fractionering kan tot stand worden gebracht volgens gebruikelijke werkwijzen van destillatie met een geschikt afsnijdingspunt voor het isoleren van de middeldestillaatbrandstoffractie en zware fractie.

Er wordt een basissmeerolie geïsoleerd uit de zware fractie. De zware fractie kan
25 worden gefractioneerd volgens gebruikelijke werkwijzen, waaronder vacuümdestillatie, voor het verschaffen van de basissmeeroliefractie en eventueel kan ook een bodemfractie worden geïsoleerd. De bodemfractie kan worden teruggevoerd naar de hydrokraakreactiezone. Als de gehele of een gedeelte van de bodemfractie wordt teruggevoerd kan de bodemfractie worden onderworpen aan alleen de hydrokraakstap volgens de onder-
30 havige uitvinding of kan deze worden gecombineerd met een andere was-achtige koolwaterstofvoeding. Door het terugvoeren van de gehele of een gedeelte van de bodemfractie wordt de opbrengst van de werkwijze vergroot.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt een basissmeermiddelolie van hoge kwaliteit zonder de noodzaak van een extra ontwasstap uit de zware fractie geïsoleerd. Als gevolg van minder kraken van de hoog kokende eindfractie van de was-achtige voeding wordt een basissmeerolie met een hoge viscositeit verschaft met de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding. Bij voorkeur wordt minder dan 60 gewichtsprocent van de 650°F+ in de voeding omgezet in 650°F- producten. De basissmeerolie die wordt gewonnen uit de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding heeft een viscositeitsindex hoger dan 130, bij voorkeur hoger dan 140 en met meer voorkeur hoger dan 150. De verschaft basissmeerolie heeft tevens een vloeipunt lager dan -15°C. De basissmeerolie heeft een viscositeit hoger dan 3 cSt bij 100°C, bij voorkeur hoger dan 4 cSt bij 100°C en met meer voorkeur hoger dan 5 cSt bij 100°C.

De gewonnen smeerolie kan eventueel worden onderworpen aan hydrofinishen in een mild hydrogeneringsproces voor het verbeteren van stabiliteit tegen warmte en oxidatie daarvan. Het hydrofinishen kan gewoonlijk worden uitgevoerd bij aanwezigheid van een metallieke hydrogeneringskatalysator zoals bijvoorbeeld platina op aluminium. Het hydrofinishen kan worden uitgevoerd bij een temperatuur van ongeveer 190 tot ongeveer 340°C, een druk van ongeveer 2,76 tot ongeveer 20,7 MPa (300 tot 3000 psig), een LHSV tussen ongeveer 0,1 en 20 en waterstof-terugvoersnelheden van ongeveer 400 tot ongeveer 1500 SCF/bbl.

De basissmeerolie die wordt gewonnen uit de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding kan als zodanig als smeermiddel worden toegepast of deze kan worden gemengd met een andere geraffineerde smeermiddelfractie met andere eigenschappen. Daarnaast kan de basissmeerolie, voor de toepassing als smeermiddel, worden gemengd met een of meer additieven, zoals bijvoorbeeld antioxidantia, additieven voor extreme druk, middelen voor het verbeteren van de viscositeitsindex en dergelijke.

Illustratieve uitvoeringsvorm

De figuur illustreert een schematische weergave van een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding. In de figuur wordt een was-achtige koolwaterstofvoeding (10) toegevoerd aan een enkele reactor (100) die een hydrokraakkatalysator in een hydrokraakzone (110) en een hydroisomerisatiekatalysator in een hydroisomerisatiezone (120) bevat, waarbij de hydrokraakzone (110) zich boven de hydroisomerisatiezone

- (120) bevindt. De was-achtige koolwaterstofvoeding (10) wordt eerst in contact gebracht met de hydrokraakkatalysator in de hydrokraakzone (110) en het effluens van de hydrokraakzone (110) wordt vervolgens in contact gebracht met de hydroisomerisatiekatalysator in de hydroisomerisatiezone (120). Het gehele effluens (20) van de hydroisomerisatiezone (120) wordt vervolgens gefractioneerd in een fractioneerinrichting (200), waarbij een zware fractie (30), een middeldestillaatbrandstof (50) en een lichter product (70) worden verschaft. Uit de zware fractie (30) wordt een basissmeerolie (60) en eventueel een bodemfractie (40) verkregen. De basissmeerolie heeft een viscositeitsindex hoger dan 130, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit bij 100°C hoger dan 3 cSt. Eventueel kan de bodemfractie (40) worden teruggevoerd naar de hydrokraakzone (110) in de reactor (100). Naast de basissmeerolie (60) geeft de fractionering tevens een middeldestillaatproduct (50). Tenslotte kan de basissmeerolie (60) eventueel aan een hydrofinishbewerking worden onderworpen in een hydrofinisheenheden (300) voor het verschaffen van een aan hydrofinishen onderworpen smeeroil (70).
- De uitvinding wordt thans geïllustreerd aan de hand van de volgende voorbeelden, die slechts ter illustratie dienen en op generlei wijze beperkend zijn.

Voorbeelden

20 Voorbeeld 1

- Een $450^{\circ}\text{F}+$ Arabisch Zwaar VGO product uit het eerste stadium werd gehydrokraakt bij een $700^{\circ}\text{F}+$ omzetting van 68% bij een LHSV van $1,2 \text{ uur}^{-1}$ en 1800 psig over een nikkel-wolfram/siliciumdioxide-aluminiumoxide-hydrokraakkatalysator (Katalysator A), waarbij het $700^{\circ}\text{F}+$ bodemproduct een vloeipunt van $+21^{\circ}\text{C}$ en een VI van 125 had. In tegenstelling daarmee werd onder toepassing van een gelaagd bed van 2:1 Katalysator A/Pt SAPO-11-hydroisomerisatiekatalysator (Katalysator B) onder dezelfde omstandigheden een $725^{\circ}\text{F}+$ product (4 cSt bij 100°C) met een vloeipunt van -20°C en een VI van 127 verkregen. Het troebelingspunt in de dieselfractie werd verlaagd en de cetaanindex werd verhoogd versus het geval met alleen Katalysator A. Het totale middeldestillaat bedroeg 56,9 gew.%, versus 53,1 gew.% met alleen Katalysator A, voor een deel als gevolg van een verlenging van het diesel-eindpunt van 700°F tot 725°F .

Voorbeeld 2

Een lichte Fischer-Tropsch-was (tabel I) werd gehydrokraakt over een gezwavelde nikkel-wolfraam/siliciumdioxide-aluminiumoxide-katalysator, toegevoerd bij een LHSV van 1 uur⁻¹, 1000 psig, 685°F en 6300 standaard kubieke feet (SCF)/Bbl. Onder deze omstandigheden bedroeg de omzetting bij een temperatuur lager dan 650°F 80,4 gew.%. Het vloeibare product werd gefractioneerd bij ongeveer 350°F en ongeveer 675°F voor het geven van een dieselfractie. De opbrengsten en eigenschappen van de dieselfractie en het 675°F+ bodemproduct worden gegeven in tabel II. Het troebelingspunt van de bodemfractie (+29°C) was te hoog teneinde voorkeur te hebben voor toepassing als smeermiddel.

Tabel I

Beschrijving	Lichte Fischer-Tropsch-was
Soortelijk gewicht, API	42,5
Stikstof, ppm	3,2
Sim. Dist., LV%, °F	
ST/5	728/771
10/30	789/811
50	839
70/90	858/885
95/EP	898/943

Tabel II

Omzetting <650°F, gew.%	80,4
Opbrengst, gew.%	
C ₁ -C ₂	0,03
C ₃ -C ₄	5,06
C ₅ -180°F	17,77
180-350°F	20,85
350-650°F	37,51
650°F+	19,71

C ₅ +	95,49
350-675°F	
Gew.% van de voeding	52,9
Soortelijk gewicht, API	50,7
Viscositeit, 40°C, cSt	2,631
Troebelingspunt, °C	-26
Aromaten, (SFC), gew.%	
Totaal	<0,5
PNA	niet gedetecteerd
Cetaanindex	75,9
Brekinsindex	1,4342
Dichtheid, g/ml	0,7745
Molecuulgewicht	253
P/N/A koolstof	100/0/0
Sim. Dist., LV%, °F	
ST/5	288/342
10/30	368/448
50	523
70/90	594/673
95/EP	697/743
675°F+	
Gew.% van voeding	14,1
Troebelingspunt, °C	+29
Viscositeit, 100°C, cSt	3,364
Sim. Dist., LV%, °F	
ST/5	700/722
10/30	732/777
50	808
70/90	829/857
95/EP	871/900

Voorbeeld 3

- Dezelfde voeding als in voorbeeld 2 werd gehydrokraakt over een gezwaveld 3/1 gelaagd bed van dezelfde katalysator als in voorbeeld 2 en vervolgens over een
- 5 Pt/SAPO-11-katalysator die is gebonden met 15 gew.% aluminiumoxide. De omstandigheden waren hetzelfde als in voorbeeld 2, dat wil zeggen een totale LHSV van 1,0 uur⁻¹, 1000 psig, 685°F en 6,3 MSCF/Bbl H₂. De omzetting bij een temperatuur lager dan 650°F bedroeg 74,6 gew.%. Het product werd gefractioneerd bij ongeveer 350°F en ongeveer 650°F voor het geven van een dieselfractie. De opbrengsten en eigen-
- 10 schappen van de dieselfractie en het 650°F+ bodemproduct worden gegeven in tabel III. De diesel was stabiel bij hoge temperatuur volgens ASTM-test D6468. Het aromaatgehalte in de diesel was lager dan 0,5 gew.%. De cetaanindex was zeer hoog (73,8) en het troebelingspunt zeer laag (-57°C). Het 650°F+ bodemproduct van de stripper bleek een olie met een viscositeit van 3 cSt (bij 100°C) en met lage vloe- en
- 15 troebingspunten en een hoge VI te zijn.

Tabel III

Omzetting <650°F, gew.%	74,6
Opbrengst, gew.%	
C ₁ -C ₂	0,08
C ₃ -C ₄	5,16
C ₅ -180°F	13,02
180-350°F	15,70
350-650°F	40,97
650°F+	25,59
C ₅ +	95,36
350-675°F	
Gew.% van de voeding	43,1
Soortelijk gewicht, API	51,3
Viscositeit, 40°C, cSt	2,206
Troebelingspunt, °C	-57
Alkenen, gew.% (GC-MS)	niet gedetecteerd
Aromaten, (SFC), gew.%	

Totaal	<0,5
PNA	niet gedetecteerd
Stabiliteit bij hoge temperatuur, 150°C, % reflectie, ASTM D6468	
1,5 uur	99,7
3,0 uur	99,8
Cetaanindex	73,8
Brekingsindex	1,4318
Dichtheid, g/ml	0,7699
Molecuulgewicht	239
P/N/A koolstof	100/0/0
Sim. Dist., LV%, °F	
ST/5	314/352
10/30	370/433
50	496
70/90	549/606
95/EP	629/676
675°F+	
Gew.% van voeding	29,7
Vloeipunt, °C	-39
Troebelingspunt, °C	-26
Viscositeit, 40°C, cSt	10,69
100°C, cSt	2,849
VI	114
Sim. Dist., LV%, °F	
ST/5	602/627
10/30	641/690
50	736
70/90	798/837
95/EP	851/880

Voorbeeld 4

- De test van voorbeeld 3 werd voortgezet, maar bij een temperatuur van de katalysator van 670°F. Bij deze temperatuur bedroeg de omzetting bij een temperatuur lager dan 650°F 40,1 gew.%. Opbrengsten en eigenschappen van de 650°F+ bodemproducten van de stripper worden gegeven in tabel IV. Dit blijkt een olie met een viscositeit van 3,4 cSt (bij 100°C) met een hoge VI te zijn.

Tabel IV

Omzetting <650°F, gew.%	40,1
Opbrengst, gew.%	
C ₁ -C ₂	0,08
C ₃ -C ₄	5,69
C ₅ -180°F	7,36
180-350°F	6,60
350-650°F	20,61
650°F+	60,25
C ₅ +	94,83
650°F+	
Gew.% van voeding	64,4
Vloeipunt, °C	-8
Troebelingspunt, °C	0
Viscositeit, 40°C, cSt	13,33
100°C, cSt	3,433
VI	138
Sim. Dist., LV%, °F	
ST/5	587/639
10/30	678/775
50	817
70/90	840/869
95/EP	881/911

Voorbeeld 5

Een aan een hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-was van 700-1000°F (tabel V) werd gehydrokraakt over hetzelfde katalysatorsysteem met een laagvormig bed van voorbeeld 3. De omstandigheden omvatten een een totale LHSV van 1,0 uur⁻¹, een reactordruk van 300 psig, 680°F voor de bovenste katalysator en 690°F voor de onderste katalysator en 6,3 MSCF/Bbl H₂. De omzetting bij een temperatuur lager dan 650°F bedroeg 58,2%. Het product werd gefractioneerd bij ongeveer 300°F en ongeveer 650°F voor het verkrijgen van een dieselfractie. De opbrengsten en eigenschappen van de dieselfractie en het 650°F+ bodemproduct worden gegeven in tabel VI. De diesel was stabiel bij hoge temperatuur volgens ASTM test D6468. Het aromaatgehalte in de diesel bedroeg 6,1 gew.%, De cetaanindex was hoog (67,6) en het troebelingspunt bedroeg -44°C. De 650°F+ bodemproducten van de stripper bleken een olie met een viscositeit van 5 cSt (bij 100°C) met lage vloe- en troebelingspunten en een zeer hoge VI te zijn.

Tabel V

Beschrijving	Aan hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-was van 700-1000°F
Soortelijk gewicht, API	42,3
Sim. Dist., LV%, °F	
ST/5	691/804
10/30	824/884
50	919
70/90	940/974
95/EP	991/1031

Tabel VI

Omzetting <650°F, gew.%	58,2
Opbrengst, gew.%	
C ₁ -C ₂	0
C ₃ -C ₄	4,78
C ₅ -180°F	14,93

180-350°F	15,53
350-650°F	23,22
650°F+	41,92
C ₅ +	95,7
350-650°F	
Gew.% van de voeding	31,1
Soortelijk gewicht, API	50,1
Viscositeit, 40°C, cSt	2,027
Troebelingspunt, °C	-44
Alkenen, gew.% (GC-MS)	niet gedetecteerd
Aromaten, (SFC), gew.%	
Totaal	6,1
PNA	0,5
Stabiliteit bij hoge temperatuur, 150°C, % reflectie, ASTM D6468	
1,5 uur	99,2
3,0 uur	99,2
Cetaanindex	67,6
Brekingsindex	1,4348
Dichtheid, g/ml	0,7741
Molecuulgewicht	196
P/N/A koolstof	92,40/5,01/2,59
Sim. Dist., LV%, °F	
ST/5	266/300
10/30	325/396
50	472
70/90	561/645
95/EP	667/698
650°F+	
Gew.% van voeding	41,0
Vloeipunt, °C	-26
Troebelingspunt, °C	-5

Viscositeit, 40°C, cSt	22,04
100°C, cSt	4,882
VI	151
Sim. Dist., LV%, °F	
ST/5	681/710
10/30	732/803
50	856
70/90	896/937
95/EP	954/990

Voorbeeld 6

- Een over het volledige kooktraject aan een hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-was (tabel VII), waaruit de voeding van tabel V werd bereid, werd gehydrokraakt over hetzelfde katalysatorsysteem met gelaagd bed van voorbeeld 3. De omstandigheden omvatten een totale LHSV van $1,0 \text{ uur}^{-1}$, een reactordruk van 1000 psig, 680°F voor de bovenste katalysator en 691°F voor de onderste katalysator en 6,3 MSCF/Bbl H_2 . De omzetting bij een temperatuur lager dan 650°F bedroeg 45,9 gew.%. De opbrengsten en eigenschappen van het 650°F+ bodemproduct van de stripinrichting worden gegeven in tabel VIII. Dit bleek een olie met een viscositeit van 5,5 cSt (bij 100°C) met een laag vloeipunt en een zeer hoge VI te zijn.

Tabel VII

Beschrijving	Over het volledige kooktraject aan een hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-was
Soortelijk gewicht, API	38,2
Stikstof, ppm	1,9
Sim. Dist., LV%, °F	
ST/5	791/856
10/30	876/942
50	995
70/90	1031/1085
95/EP	1107/1133

Tabel VIII

Omzetting <650°F, gew. %	45,9
Opbrengst, gew. %	
C ₁ -C ₂	0,06
C ₃ -C ₄	3,99
C ₅ -180°F	5,76
180-350°F	8,21
350-650°F	27,91
650°F+	54,34
C ₅ +	96,44
650°F+	
Gew. % van voeding	52,5
Vloeipunt, °C	-18
Troebelingspunt, °C	+10
Viscositeit, 40°C, cSt	26,58
100°C, cSt	5,529
VI	152
Sim. Dist., LV%, °F	
ST/5	666/706
10/30	739/847
50	909
70/90	966/1056
95/EP	1083/1138

Verschillende modificaties en veranderingen van deze uitvinding zullen duidelijk zijn voor de deskundige zonder af te wijken van de omvang en de geest van deze uitvinding. Andere doelen en voordelen zullen duidelijk worden voor de deskundige na

5 een beschouwing van de voorgaande beschrijving.

Conclusies

1. Werkwijze voor het behandelen van een was-achtige koolwaterstofvoeding die de stappen omvat van:

5

- a) het in contact brengen van de voeding met een hydrokraakkatalysator in een hydrokraakzone, waarbij een hydrokraakeffluens wordt geproduceerd;
- b) het in contact brengen van het hydrokraakeffluens met een moleculaire zeefhydroisomerisatiekatalysator met een gemiddelde poriegrootte in een hydroisomerisatiezone, waarbij een hydroisomerisatie-effluens wordt geproduceerd;
- 10 c) het fractioneren van het hydroisomerisatie-effluens, waarbij een zware fractie en een middeldestillaatbrandstof worden verschaft; en
- d) het uit de zware fractie isoleren van een basissmeeroliefractie met een viscositeitsindex hoger dan 130, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 3 cSt bij
15 100°C .

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de basissmeerolie een viscositeitsindex hoger dan 140, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 4 cSt bij 100°C heeft.

20

3. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de basissmeerolie een viscositeitsindex hoger dan 150, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 5 cSt bij 100°C heeft.

25

4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het totale hydrokraakeffluens in een hydroisomerisatiezone met de hydroisomerisatiekatalysator in contact wordt gebracht.

30

5. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de hydrokraakkatalysator en de hydroisomerisatiekatalysator in een laag zijn aangebracht in een enkele reactiezone in een enkele reactor.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de hydrokraakkatalysator en de hydroisomerisatiekatalysator in een laag zijn aangebracht in een enkele reactiezone in nauw

gekoppelde reactoren in serie zonder verwijdering van product of toevoer van voeding tussen de reactoren.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, die verder het terugvoeren van een zware bodemfractie naar de hydrokraakzone omvat.

8. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de was-achtige koolwaterstofvoeding een via Fischer-Tropsch verkregen 650°F+ voeding omvat.

9. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de was-achtige koolwaterstofvoeding meer dan 20 gew.% 900°F+ componenten omvat.

10. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de was-achtige koolwaterstofvoeding meer dan 85 gew.% 650°F+ componenten omvat en waarbij minder dan 60 gew.% van de 650°F+ componenten worden omgezet in 650°F- producten.

11. Werkwijze voor het behandelen van een 650°F+ was-achtige koolwaterstofvoeding die de stappen omvat van:

- a) het in contact brengen van de voeding met een hydrokraakkatalysator in een hydrokraakzone, waarbij een hydrokraakeffluens wordt geproduceerd;
- b) het in contact brengen van het hydrokraakeffluens met een moleculaire zeefhydroisomerisatiekatalysator met een gemiddelde poriegrootte in een hydroisomerisatiezone, waarbij een hydroisomerisatie-effluens wordt geproduceerd;
- c) het fractioneren van het hydroisomerisatie-effluens, waarbij een zware fractie en een middeldestillaatbrandstof worden verschaft; en
- d) het isoleren van een basissmeeroliefractie uit de zware fractie, waarbij de basissmeeroliefractie een viscositeitsindex hoger dan 130, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 3 cSt bij 100°C heeft en waarbij minder dan 60 gew.% van de 650°F+ componenten worden omgezet in 650°F- producten.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de basissmeerolie een viscositeits-index hoger dan 140, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 4 cSt bij 100°C heeft.
- 5 13. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de basissmeerolie een viscositeits-index hoger dan 150, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 5 cSt bij 100°C heeft.
- 10 14. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de hydrokraakkatalysator en de hydroisomerisatiekatalysator in een laag zijn aangebracht in een enkele reactiezone in een enkele reactor.
- 15 15. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de $650^{\circ}\text{F}+$ was-achtige koolwaterstofvoeding wordt verkregen via een Fischer-Tropsch-proces.
- 15 16. Werkwijze volgens conclusie 15, waarbij de $650^{\circ}\text{F}+$ was-achtige koolwaterstofvoeding voor het hydrokraken niet aan een hydrobehandeling wordt onderworpen.
- 20 17. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de $650^{\circ}\text{F}+$ was-achtige koolwaterstofvoeding meer dan 20 gew.% $900^{\circ}\text{F}+$ componenten omvat.
- 25 18. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de $650^{\circ}\text{F}+$ was-achtige koolwaterstofvoeding meer dan 85 gew.% $650^{\circ}\text{F}+$ componenten omvat.
- 25 19. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de hydrokraakkatalysator en de hydroisomerisatiekatalysator in een laag zijn aangebracht in een enkele reactiezone in nauw gekoppelde reactoren in serie zonder verwijdering van product of toevoer van voeding tussen de reactoren.
- 30 20. Werkwijze volgens conclusie 11, die verder het terugvoeren van een zware bodemfractie naar de hydrokraakzone omvat.

21. Werkwijze voor het behandelen van een 650°F+ was-achtige koolwaterstofvoeding die de stappen omvat van:

- 5 a) het in contact brengen van de voeding met een hydrokraakkatalysator in een hydrokraakzone, waarbij een hydrokraakeffluens wordt geproduceerd;
- b) het in contact brengen van het hydrokraakeffluens met een moleculaire zeefhydroisomerisatiekatalysator met een gemiddelde poriegrootte in een hydroisomerisatiezone, waarbij een hydroisomerisatie-effluens wordt geproduceerd;
- 10 c) het fractioneren van het hydroisomerisatie-effluens, waarbij een zware fractie en een middeldestillaatbrandstof worden verschaft; en
- d) het isoleren van een basissmeeroliefractie uit de zware fractie met een viscositeitsindex hoger dan 130, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 3 cSt bij 100°C, en waarbij de 650°F+ was-achtige koolwaterstofvoeding meer dan 20 gew.% 900°F+ componenten omvat.

15

22. Werkwijze volgens conclusie 21, waarbij de 650°F+ was-achtige koolwaterstofvoeding meer dan 40 gew.% 900°F+ componenten omvat.

23. Werkwijze volgens conclusie 21, waarbij de 650°F+ was-achtige koolwaterstofvoeding meer dan 60 gew.% 900°F+ componenten omvat.

20

24. Werkwijze volgens conclusie 21, waarbij de basissmeerolie een viscositeitsindex hoger dan 140, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 4 cSt bij 100°C heeft.

25

25. Werkwijze volgens conclusie 21, waarbij de basissmeerolie een viscositeitsindex hoger dan 150, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 5 cSt bij 100°C heeft.

30

26. Werkwijze volgens conclusie 21, waarbij de hydrokraakkatalysator en de hydroisomerisatiekatalysator in een laag zijn aangebracht in een enkele reactiezone in een enkele reactor.

27. Werkwijze volgens conclusie 21, waarbij de 650°F+ was-achtige koolwaterstofvoeding wordt verkregen via een Fischer-Tropsch-proces.

5 28. Werkwijze volgens conclusie 21, waarbij de hydrokraakkatalysator en de hydroisomerisatiekatalysator in een laag zijn aangebracht in een enkele reactiezone in nauw gekoppelde reactoren in serie zonder verwijdering van product of toevoer van voeding tussen de reactoren.

10 29. Werkwijze volgens conclusie 21, die verder het isoleren van een bodemfractie uit de zware fractie en het terugvoeren van de bodemfractie naar de hydrokraakzone omvat.

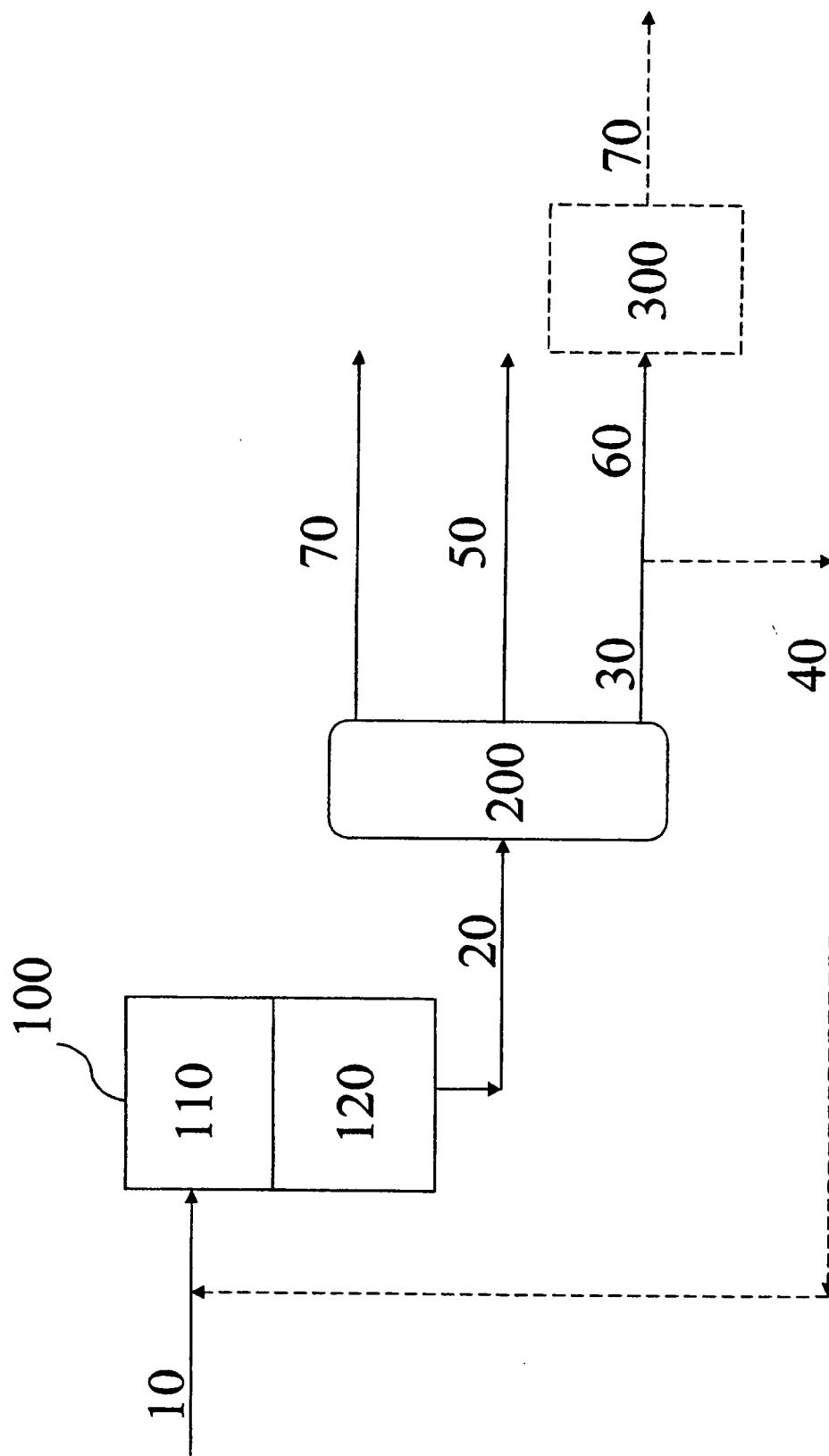
15 30. Werkwijze volgens conclusie 23, waarbij de basissmeerolie een viscositeitsindex hoger dan 140, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 4 cSt bij 100°C heeft.

31. Werkwijze volgens conclusie 23, waarbij de basissmeerolie een viscositeitsindex hoger dan 150, een vloeipunt lager dan -15°C en een viscositeit hoger dan 5 cSt bij 100°C heeft.

20

32. Werkwijze volgens conclusie 21, waarbij minder dan 60 gew.% van de 650°F+ componenten van de 650°F+ was-achtige koolwaterstofvoeding wordt omgezet in 650°F- producten.

FIGURE 1



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur			
Categorie ¹	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	WO 02/088279 (EXXONMOBIL), 7 november 2002 * conclusies *	1-32	C10G65/12
X	EP 743351 A (SHELL), 20 november 1996 * het gehele document *	1-4, 7-13, 15-18, 20-25, 27, 29-32	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 7
X	US 4921594 A (CHEVRON), 1 mei 1990 * het gehele document *	1-4, 7-13, 15-18, 20-25, 27, 29-32	C10G
X	US 6337010 (CHEVRON), 8 januari 2002 * het gehele document *	1-4, 7-13, 15-18, 20-25, 27, 29-32	
A	US 6261441 B (MOBIL) * conclusies *	1-32	Computerbestanden
A	EP 776959 A (SHELL), 4 juni 1997 *conclusies *	1-32	EPO-Internal WPI

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

Omvang van het onderzoek: volledig

Onderzochte conclusies:

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen: ²

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 5 april 2005

Vooronderzoeker: Dr. M.W. de Lange

¹ Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

² 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 voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR. 1026464

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

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 8 april 2005

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

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publikatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publikatie
WO02088279 A1	2002-11-07	CA2444502 A1	2002-11-07
		US2003168379 A1	2003-09-11
		EP1390449 A1	2004-02-25
		JP2004535479T T	2004-11-25
EP0743351 A2A3	1996-11-20	CA2176844 A1	1996-11-20
		CN1137059 A	1996-12-04
		BR9602277 A	1998-01-13
		DE69609661D D1	2000-09-14
		DE69609661T T2	2001-04-12
US4921594 A	1990-05-01	NO862596 A	1986-12-29
		FI862740 A	1986-12-29
		EP0209997 A1B1	1987-01-28
		JP62025195 A	1987-02-03
		WO8901506 A1	1989-02-23
		AU2385888 A	1989-03-09
		NO891552 A	1989-04-14
		ZA8806057 A	1989-04-26
		US4859311 A	1989-08-22
		AT49228T T	1990-01-15
		DE3668002D D1	1990-02-08
		EP0387257 A1	1990-09-19
		IN167718 A1	1990-12-08

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



In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publikatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publikatie
		CA1277938 C	1990-12-18
		JP3501863T T	1991-04-25
		AU609885 B2	1991-05-09
		IN171992 A1	1993-03-06
		CA1318274 C	1993-05-25
US6337010 B1	2002-01-08		
US6261441 B1	2001-07-17		
EP0776959 A2A3	1997-06-04		
		ZA9609906 A	1997-05-28
		CA2191290 A1	1997-05-29
		AU7198896 A	1997-06-05
		JP9221685 A	1997-08-26
		CN1167811 A	1997-12-17
		AU705415 B2	1999-05-20
		SG74001 A1	2000-07-18
		TW416981 B	2001-01-01
		EP1365005 A1	2003-11-26
		DE69633549D D1	2004-11-11

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

