



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8401253**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van koolwaterstoffen.**
- ⑤1 Int.Cl⁴: C07C 9/00, B01J 23/86, B01J 37/02, B01J 37/04, C10G 27/12, C07C 1/04, C07C 2/82.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. O. Aalbers c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

-
- ⑳ Aanvraag Nr. 8401253.
- ㉑ Ingediend 18 april 1984.
- ㉒ --
- ㉓ --
- ㉔ --
- ㉕ --

-
- ㉖ Ter inzage gelegd 18 november 1985.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN KOOLWATERSTOFFEN

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van smeeroliën met hoge viscositeitsindex.

Smeeroliën met hoge viscositeitsindex worden op grote schaal toegepast voor de formulering van meerbereikssmeeroliën. Zij kunnen onder andere worden bereid door peroxydering van lineaire paraffinen met ten minste 10 en ten hoogste 19 koolstofatomen per molecule (verder aangeduid als "lineaire C₁₀-C₁₉ paraffinen"). De peroxydering dient te worden uitgevoerd door de paraffinen bij verhoogde temperatuur in aanraking te brengen met een organisch peroxyde met de algemene formule R-O-O-R¹, waarin R en R¹ alkyl-, aryl- of acylgroepen voorstellen. Lineaire C₁₀-C₁₉ paraffinen komen tezamen met vertakte C₁₀-C₁₉ paraffinen voor in lichte aardoliefrakties, zoals kerosine- en gasoliefrakties. De paraffinen kunnen uit deze aardoliefrakties worden afgescheiden door koeling. Uit de verkregen paraffinemengsels kunnen de gewenste lineaire paraffinen worden geïsoleerd door gefractioneerde kristallisatie of door complexering met ureum. De op deze wijze verkregen lineaire C₁₀-C₁₉ paraffinen zijn als regel verontreinigd met uit de aardolie afkomstige zwavel- en stikstofverbindingen alsmede cyclische verbindingen. Alvorens in aanmerking te komen als voeding voor de bereiding van smeeroliën met hoge viscositeitsindex door peroxydering, dienen de C₁₀-C₁₉ paraffinen van deze verontreinigingen te worden bevrijd.

Lineaire C₁₀-C₁₉ paraffinen geschikt om te dienen als uitgangsmateriaal voor de bereiding van smeeroliën met hoge viscositeitsindex door peroxydering kunnen ook worden gesynthetiseerd uitgaande van een mengsel van koolmonoxyde en waterstof. Bij deze zogenaamde Fischer-Tropsch synthese wordt een H₂/CO mengsel bij verhoogde temperatuur en druk in contact gebracht met een katalysator welke één of meer metalen uit de ijzergroep tezamen met één of meer promotoren en een dragermateriaal bevat. Voor de bereiding van deze katalysatoren komen de bekende bereidingstechnieken in aanmerking zoals precipitatie, impregnatie, kneden en smelten. In

8401253

vergelijking met paraffineuze lichte aardoliefrakties bezitten de volgens Fischer-Tropsch bereide produkten het voordeel dat zwavel- en stikstofverbindingen alsmede cyclische verbindingen er nagenoeg niet in voorkomen. Niettemin is aan de toepassing van de over de gebruikelijke Fischer-Tropsch katalysatoren verkregen produkten voor de bereiding van smeeroliën met hoge viscositeitsindex een bezwaar verbonden dat verband houdt met hun samenstelling. De C₁₀-C₁₉ verbindingen bestaan namelijk voor een belangrijk deel uit vertakte paraffinen, vertakte en onvertakte olefinen en zuurstofhoudende verbindingen.

Recentelijk is een klasse van Fischer-Tropsch katalysatoren ontdekt, welke katalysatoren de eigenschap bezitten dat zij een produkt leveren waarin de C₁₀-C₁₉ verbindingen nagenoeg uitsluitend uit lineaire paraffinen bestaan. De Fischer-Tropsch katalysatoren behorende tot bovengenoemde klasse bevatten silica, alumina of silica-alumina als dragermateriaal en cobalt tezamen met zirkoon, titaan en/of chroom als katalytisch aktieve metalen in zodanige hoeveelheden dat in de katalysatoren 3-60 gew.delen cobalt en 0,1-100 gew.delen zirkoon, titaan en/of chroom per 100 gew.delen dragermateriaal voorkomen. De katalysatoren worden bereid door de betreffende metalen door kneden en/of impregneren op het dragermateriaal aan te brengen. Voor nadere informatie omtrent de bereiding van deze katalysatoren door kneden en/of impregneren wordt verwezen naar de onlangs ten name van Aanvraagster ingediende Nederlandse octrooiaanvraag Nr. 8301922. Gelet op de samenstelling van het over de cobaltkatalysatoren bereide produkt is het uitermate aantrekkelijk om uit dit produkt een lichte fraktie in hoofdzaak bestaande uit C₁₀-C₁₉ paraffinen af te scheiden en ten minste een deel van deze lichte fraktie door peroxydering om te zetten tot een produkt dat de gewenste smeerolie met hoge viscositeitsindex bevat.

De onderhavige octrooiaanvraag heeft derhalve betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een smeerolie met hoge viscositeitsindex, waarbij een mengsel van koolmonoxyde en waterstof wordt omgezet tot een mengsel van koolwaterstoffen dat in hoofdzaak uit lineaire paraffinen bestaat door het bij verhoogde temperatuur

8401253

en druk in contact te brengen met een katalysator welke 3-60 gew. delen cobalt en 0,1-100 gew.delen van ten minste één ander metaal gekozen uit de groep gevormd door zirkoon, titaan en chroom per 100 gew.delen silica, alumina of silica-alumina drager bevat en
5 welke katalysator door kneden en/of impregneren is bereid, waarbij uit het aldus bereide mengsel van paraffinen een lichte fraktie in hoofdzaak bestaande uit C₁₀-C₁₉ paraffinen wordt afgescheiden en waarbij ten minste een deel van deze lichte fraktie wordt omgezet tot een produkt dat de gewenste smeerolie met hoge viscositeitsindex
10 bevat door behandeling bij verhoogde temperatuur met een peroxyde met de algemene formule R-O-O-R¹, waarin R en R¹ alkyl-, aryl- of acylgroepen voorstellen.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding dient te worden uitgegaan van een H₂/CO mengsel. Geschikte H₂/CO mengsels kunnen worden
15 bereid door vergassing van zware koolstofhoudende materialen zoals kolen en residuale aardoliefrakties. Bij voorkeur wordt uitgegaan van een H₂/CO mengsel dat is verkregen door stoomreforming of partiële oxydatie van lichte koolwaterstoffen, in het bijzonder van aardgas.

20 Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van de cobalt katalysatoren welke het onderwerp vormen van de Nederlandse octrooiaanvraag Nr. 8301922. Dit zijn katalysatoren welke voldoen aan de relatie
$$(3 + 4 R) > \frac{L}{S} > (0,3 + 0,4 R),$$
 waarin

25 L = de totale hoeveelheid cobalt welke op de katalysator aanwezig is uitgedrukt in mg Co/ml katalysator,

S = het oppervlak van de katalysator uitgedrukt in m²/ml katalysator, en

R = de gewichtsverhouding tussen de hoeveelheid cobalt welke
30 door kneden op de katalysator is aangebracht en de totale hoeveelheid cobalt welke op de katalysator aanwezig is.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt verder bij voorkeur gebruik gemaakt van cobaltkatalysatoren welke volgens één van de drie hieronder vermelde procedures zijn bereid:

8401253

- a) cobalt wordt eerst in één of meerdere stappen door impregnatie aangebracht en vervolgens wordt het andere metaal in één of meerdere stappen eveneens door impregnatie aangebracht,
- b) het andere metaal wordt eerst in één of meerdere stappen door impregnatie aangebracht en vervolgens wordt cobalt in één of meerdere stappen eveneens door impregnatie aangebracht, en
- c) cobalt wordt eerst in één of meerdere stappen door kneden aangebracht en vervolgens wordt het andere metaal in één of meerdere stappen door impregnatie aangebracht.

10 Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt verder bij voorkeur gebruik gemaakt van cobaltkatalysatoren welke 15-50 gew.delen cobalt per 100 gew.delen drager bevatten. De hoeveelheid van het andere metaal welke bij voorkeur in de cobaltkatalysatoren aanwezig is, is afhankelijk van de wijze waarop dit metaal is aangebracht.

15 Voor katalysatoren waarbij eerst het cobalt en daarna het andere metaal op de drager is aangebracht gaat de voorkeur uit naar katalysatoren welke 0,1-5 gew.delen van het andere metaal per 100 gew.delen drager bevatten. Voor katalysatoren waarbij eerst het andere metaal en daarna het cobalt op de drager is aangebracht gaat de

20 voorkeur uit naar katalysatoren welke 5-40 gew.delen van het andere metaal per 100 gew. delen drager bevatten. Als ander metaal wordt bij voorkeur zirkoon en als dragermateriaal bij voorkeur silica toegepast.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt de omzetting van het H_2/CO mengsel bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 125-350°C en een druk van 5-100 bar en in het bijzonder bij een temperatuur van 175-275°C en een druk van 10-75 bar.

De peroxydebehandeling welke bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt toegepast op ten minste een deel van de lichte fractie van het over de cobaltkatalysator bereide produkt, dient te worden uitgevoerd door de te behandelen fractie bij verhoogde temperatuur in aanraking te brengen met een organisch peroxyde met de algemene formule $R-O-O-R^1$, waarin R en R^1 alkyl-, aryl- of acylgroepen voorstellen. De voorkeur gaat uit naar di-tert.alkylperoxyden met 8-20 koolstofatomen per molecule, in het bijzonder di-tert.butylperoxyde. De toe te passen hoeveelheid peroxyde kan binnen ruime

8401253

grenzen variëren. Als regel bedraagt de hoeveelheid peroxyde ten minste 10 gew.% berekend op de te behandelen paraffinenfraktie. De toepasbare maximale hoeveelheid peroxyde is in hoge mate afhankelijk van de eigenschappen van de paraffinen en de gewenste eigenschappen van de te bereiden smeerolie. Als regel bedraagt de volgens de uitvinding toe te passen hoeveelheid peroxyde niet meer dan 150 gew.% en in het bijzonder niet meer dan 100 gew.%, berekend op de te behandelen paraffinenfraktie. Ofschoon de reaktieduur en reaktietemperatuur tussen ruime grenzen kunnen variëren worden zij gewoonlijk gekozen tussen 5 minuten en 10 uren en tussen 100 en 225°C. De peroxydebehandeling wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een zodanige reaktieduur en reaktietemperatuur dat ten minste 90 gew.% en in het bijzonder ten minste 95 gew.% van het peroxyde is ontleed op het moment dat de behandeling wordt beëindigd. De reaktieduur is afhankelijk van de ontledingssnelheid van het betreffende peroxyde en kan korter worden gekozen naarmate een hogere reaktietemperatuur wordt toegepast. De peroxydebehandeling kan in één stap worden uitgevoerd, waarbij de in totaal vereiste hoeveelheid peroxyde in één portie aan de paraffinenfraktie wordt toegevoegd of kan in meerdere stappen worden uitgevoerd, waarbij per stap een gedeelte van de vereiste hoeveelheid peroxyde aan het reaktieprodukt wordt toegevoegd. Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt de peroxydebehandeling van de paraffinenfraktie bij voorkeur in meerdere stappen uitgevoerd. Dit kan bijvoorbeeld geschikt als volgt plaatsvinden. De lichte paraffinenfraktie wordt behandeld met peroxyde, het met peroxyde behandelde produkt wordt door destillatie gescheiden in een lichte fraktie en een zware fraktie waarvan het beginkookpunt ligt boven het eindkookpunt van de te peroxyderen lichte paraffinenfraktie en de zware fraktie wordt nog één of meerdere malen met peroxyde behandeld. De peroxydebehandeling van de lichte paraffinenfraktie in meerdere stappen kan ook zeer geschikt als volgt worden uitgevoerd. De lichte paraffinenfraktie wordt met peroxyde behandeld, het met peroxyde behandelde produkt wordt door destillatie gescheiden in een lichte fraktie en een zware fraktie waarvan het beginkookpunt

8401253

ligt boven het eindkookpunt van de te peroxyderen lichte paraffinen
fraktie. De lichte fraktie wordt opnieuw met peroxyde behandeld
en de werkwijze wordt desgewenst nog een aantal malen herhaald. De
door destillatie uit de met peroxyde behandelde produkten verkre-
5 gen zware frakties worden samengevoegd en het mengsel wordt nog
één of meerdere malen met peroxyde behandeld. Op deze wijze kan
volgens de uitvinding uitgaande van lineaire C₁₀-C₁₉ paraffinen
nagenoeg kwantitatief een smeerolie met hoge viscositeitsindex
worden bereid.

10 Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt uit het over de
cobaltkatalysator bereide produkt een fraktie afgescheiden waarin
de paraffinen in hoofdzaak ten minste 10 en ten hoogste 19 koolstof-
atomen bevatten en van deze C₁₀-C₁₉ fraktie wordt ten minste een
deel door peroxydering omgezet tot smeerolie met hoge viscositeits-
15 index. De bij de koolwaterstofsynthese over de cobaltkatalysator ver-
kregen C₂₀⁺ fraktie is eveneens bruikbaar voor de bereiding van
smeerolie met hoge viscositeitsindex. Hiertoe staan verschillende
mogelijkheden ter beschikking. Door de C₂₀⁺ fraktie te onderwerpen
aan katalytische hydro-isomerisatie wordt een produkt verkregen
20 waaruit een smeerolie met hoge viscositeitsindex kan worden afge-
scheiden. Door de C₂₀⁺ fraktie te onderwerpen aan milde thermische
kraking wordt een mengsel van in hoofdzaak lineaire olefinen ver-
kregen. Door op ten minste een deel van deze olefinen peroxydering
toe te passen zoals in het voorafgaande beschreven wordt eveneens
25 een produkt verkregen waaruit een smeerolie met hoge viscositeitsindex
kan worden afgescheiden. Bij de bereiding van smeerolie met hoge
viscositeitsindex uitgaande van de C₂₀⁺ fraktie van het over de
cobaltkatalysator bereide produkt komen ook combinaties van kataly-
tische hydro-isomerisatie en peroxydering in aanmerking. Zo kan
30 men bijvoorbeeld uit het door katalytische hydro-isomerisatie ver-
kregen produkt een smeerolie met hoge viscositeitsindex afscheiden
en deze smeerolie vervolgens ter verhoging van de viscositeit per-
oxyderen. Men kan de peroxydering ook toepassen op het totale vloeibare
produkt dat bij de katalytische hydro-isomerisatie wordt ver-
35 kregen. Tenslotte kan men uitgaande van de C₂₀⁺ fraktie van het

8401253

over de cobaltkatalysator bereide produkt, smeerolie met hoge viscositeitsindex bereiden door een deel van de C_{20}^+ fraktie ter bereiding van smeerolie te onderwerpen aan katalytische hydro-isomerisatie en een ander deel van de C_{20}^+ fraktie ter bereiding van lineaire olefinen te onderwerpen aan milde thermische kalking en vervolgens een mengsel van de aldus bereide smeerolie en lineaire olefinen te onderwerpen aan peroxydering.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding kan een deel van de C_{19}^- fraktie van het over de cobaltkatalysator bereide produkt worden toegepast om er langs andere weg smeerolie uit te bereiden. Hier toe kan men uit de betreffende fraktie door dehydrogenering of door chlorering gevolgd door dehydrochlorering of door stoomkalking gevolgd door oligomerisatie een mengsel van lineaire olefinen bereiden en deze olefinen door thermische- of Friedel-Crafts polymerisatie omzetten in smeerolie.

Tot nu toe is in deze octrooiaanvraag uitsluitend sprake geweest van het gebruik van het over de cobaltkatalysator verkregen produkt als voeding voor de bereiding van smeerolie met hoge viscositeitsindex. Volgens de uitvinding dient hiertoe ten minste een deel van de C_{10} - C_{19} fraktie te worden onderworpen aan peroxydering. Desgewenst kan de gehele C_{10} - C_{19} fraktie op deze wijze worden omgezet. Zoals in het voorafgaande is beschreven kan bovendien de C_{20}^+ fraktie geheel of gedeeltelijk worden toegepast voor de bereiding van smeerolie met hoge viscositeitsindex. Gelet op de bijzondere samenstelling van het over de cobaltkatalysator verkregen produkt dat nagenoeg volledig uit lineaire paraffinen bestaat, is dit produkt ook uitstekend geschikt voor een aantal andere toepassingen welke met de werkwijze volgens de uitvinding kunnen worden gecombineerd. Hiertoe kan men zowel gebruik maken van de C_{20}^+ fraktie als van een deel van de C_{19}^- fraktie.

Naast het gebruik volgens de uitvinding voor de bereiding van smeerolie met hoge viscositeitsindex door peroxydering van de C_{10} - C_{19} fraktie, is de C_{19}^- fraktie zeer geschikt voor de volgende toepassingen:

1) Door stoomkraken kan uit de C_{19}^- fraktie een mengsel van lagere

840 1253

olefinen worden bereid dat in hoofdzaak uit etheen bestaat.

- 2) Door dehydrogenering of door chlorering gevolgd door dehydrochlorering kunnen uit de C₁₀-C₁₉ fraktie, lineaire C₁₀-C₁₉ olefinen worden bereid welke waardevolle grondstoffen vormen voor de bereiding van synthetische wasmiddelen.
- 3) De lichte frakties met een nauw kooktraject aanwezig in de C₅-C₁₁ fraktie zijn hetzij als zodanig hetzij na een milde hydrogenering of hydro-isomerisatie met het doel om geringe hoeveelheden olefinen en/of zuurstofhoudende verbindingen om te zetten resp. enige vertakking te introduceren, zeer geschikt om te worden toegepast als speciale oplosmiddelen. In dit verband kunnen worden genoemd extraktievloeistoffen voor oliezaden, sproeioliën voor insecticiden en plantenziektenbestrijdingsmiddelen en als oplosmiddelen voor medicinale- en farmaceutische doeleinden alsmede in de voedingsmiddelenindustrie.

Naast het gebruik als voeding voor de bereiding van smeeroliën met hoge viscositeitsindex is de C₂₀⁺ fraktie zeer geschikt voor de volgende toepassingen:

- 1) Door milde thermische kalking kan uit de C₂₀⁺ fraktie een mengsel van lineaire hogere olefinen worden verkregen waarvan de C₁₀-C₂₀ fraktie een waardevolle grondstof vormt voor de bereiding van synthetische wasmiddelen.
- 2) Door gefraktioneerde kristallisatie kunnen uit de C₂₀⁺ fraktie waardevolle vaste paraffinen worden afgescheiden.
- 3) Door stoomkalking kan uit de C₂₀⁺ fraktie een mengsel van lagere olefinen worden verkregen dat in hoofdzaak uit etheen bestaat.
- 4) Door katalytische hydrokalking kan de C₂₀⁺ fraktie worden omgezet in middeldestillaten.

De in het voorafgaande genoemde stoomkalking ter bereiding van een mengsel van lagere olefinen dat in hoofdzaak uit etheen bestaat kan zeer geschikt worden uitgevoerd bij een temperatuur van 700-1000°C, een druk van 1-5 bar abs., een verblijftijd van 0,04-0,5 seconde en in tegenwoordigheid van een hoeveelheid stoom welke 20-100 gew.% bedraagt, betrokken op koolwaterstofvoeding.

De uitvinding wordt thans toegelicht aan de hand van het volgende voorbeeld.

8401253

Voorbeeld

Er werden een vijftal koolwaterstofsynthese experimenten uitgevoerd onder toepassing van de volgende katalysatoren.

Katalysator A

- 5 Deze katalysator bevatte 10 gew.delen ijzer, 5 gew.delen koper, 2 gew.delen kalium en 30 gew.delen kiezelguhr en was bereid door precipitatie van ijzer en koper uit een waterige oplossing met behulp van kaliumcarbonaat en onder toevoeging van kiezelguhr.

Katalysator B

- 10 Deze katalysator bevatte 97,5 gew.delen ijzer, 2,5 gew.delen aluminium en 0,5 gew.deel kalium en was bereid door een mengsel van Fe_3O_4 en de oxyden van aluminium en kalium te smelten in een vlamboog.

Katalysator C

- 15 Deze katalysator bevatte 100 gew.delen cobalt, 5 gew.delen thoriumoxyde, 7,5 gew.delen magnesiumoxyde en 200 gew.delen kiezelguhr en was bereid door precipitatie uit een waterige oplossing van cobalt en thorium onder toevoeging van kiezelguhr.

Katalysator D

- 20 Deze katalysator bevatte 25 gew.delen cobalt en 0,9 gew.deel zirkoon per 100 gew.delen silica en was bereid door kneden van een silicadrager met een oplossing van cobaltnitraat in water gevolgd door één-staps impregnatie van de met cobalt beladen drager met een oplossing van zirkonylchloride in water.

25 Katalysator E

- Deze katalysator bevatte 23 gew.delen cobalt en 17 gew.delen zirkoon per 100 gew.delen silica en was bereid door drie-staps impregnatie van een silicadrager met een oplossing van zirkoontetra n-propoxyde in een mengsel van n-propanol en benzeen gevolgd door
30 één-staps impregnatie van de met zirkoon beladen drager met een oplossing van cobaltnitraat in water.

- Bij de bereiding van de katalysatoren D en E werd bij elke impregnatiestap een hoeveelheid oplossing toegepast waarvan het volume in hoofdzaak overeenstemde met het porievolume van de
35 drager. Na elke impregnatiestap werd het oplosmiddel verwijderd

8401253

door verhitting en werd het materiaal gecalcineerd bij 500°C. Bij gebruikmaking van een kneedstep werd een hoeveelheid oplossing toegepast waarvan het volume in hoofdzaak overeenstemde met 150% van het poriënvolume van de drager. Bij gebruikmaking van een kneed-
5 stap werd het mengsel gedurende drie uren in een kneedmachine gekneet. Tijdens het kneden werd een klein deel van het oplosmiddel door verhitting verwijderd. Na de kneedstep werd de verkregen pasta uit de kneedmachine gehaald, werd de rest van het oplosmiddel verwijderd door verhitting en werd het materiaal gemalen en gecalcineerd bij 500°C.
10

Koolwaterstofsynthese experimenten (1-5)

Nadat de katalysatoren A-E waren geactiveerd door behandeling met een waterstofhoudend gas bij 250°C werden zij toegepast bij de bereiding van koolwaterstoffen uit een mengsel van koolmonoxyde en
15 waterstof. De experimenten werden uitgevoerd in een reaktor waarin zich een vast katalysatorbed bevond. De condities waaronder de experimenten werden uitgevoerd alsmede de resultaten van deze experimenten zijn vermeld in de Tabel. Van deze experimenten vormen alleen de experimenten 4 en 5 onderdeel van de uitvinding. De experimenten 1-3 vallen buiten het kader van de uitvinding. Zij zijn
20 ter vergelijking in de octrooiaanvraag opgenomen.

Peroxyderingsexperiment (6)

De C₁₀-C₁₉ fraktie van het over katalysator D bereide produkt werd gedurende 2 uren bij 170°C behandeld met 50 gew.% di-
25 tert.butylperoxyde. Na destillatie van het geperoxydeerde produkt werd de 420°C⁺ fraktie daarvan nogmaals gedurende 2 uren bij 170°C behandeld met 50 gew.% di-tert.butylperoxyde. Na afdampen van de ontledingsprodukten (in hoofdzaak tert.butylalcohol en aceton) resteerde een olie met de volgende eigenschappen:

30 Beginkookpunt: 420°C

Kinematische viscositeit bij 100°C: 95 cS

Dynamische viscositeit bij -17,8°C: 120 P

Viscositeitsindex: >200

Hydro-isomerisatie experiment (7)

35 Een monster van de C₂₀⁺ fraktie van het over katalysator D

8401253

bereide produkt werd tezamen met waterstof bij een temperatuur van 345°C, een druk van 130 bar, en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 1,0 kg.l⁻¹.uur⁻¹ en een H₂/koolwaterstofverhouding van 2000 Nl.l⁻¹ in kontakt gebracht met een katalysator welke

5 0,82 gew.% platina bevatte aangebracht op een amorf silica-alumina met een alumina gehalte van 13 gew.%. Het produkt van de waterstof-behandeling werd gedestilleerd en de 400°C⁺ fraktie werd ontparaf-fineerd met behulp van een mengsel van gelijke volumedelen methyl-ethylketon en toluen als oplosmiddel bij -30°C. De uit het filtraat

10 na afdampen van het oplosmiddel verkregen olie had de volgende eigenschappen:

Kinematische viscositeit bij 40°C: 31,3 cS
Kinematische viscositeit bij 100°C: 6,22 cS
VI: 153

15 De opbrengst aan olie bedroeg 21 gew.% en de hoeveelheid afge-scheiden vaste paraffinen 9 gew.% beide betrokken op de als uit-gangsmateriaal toegepaste C₂₀⁺ fraktie.

Peroxyderingsexperiment (8)

Een XHVI olie welke in hoofdzaak op dezelfde was bereid als

20 beschreven onder experiment 7 werd ter verhoging van de viscositeit aan een peroxyde behandeling onderworpen. Hiertoe werd de olie ge-durende 6 uren bij 145°C behandeld met 10 gew.% di-tert.butylper-oxyde. Na afdamping van het onomgezette peroxyde alsmede ontledings-produkten zoals tert-butylalcohol en aceton werd in een opbrengst

25 van circa 100% een verdikte olie verkregen. De eigenschappen van de uitgangsolie alsmede die van de verdikte olie zijn hieronder vermeld.

	<u>Uitgangsolie</u>	<u>Verdikte olie</u>
Kinematische viscositeit bij 40°C, cS	32,5	54,5
Kinematische viscositeit bij 100°C, cS	6,10	8,77
VI	150	150
Gemiddeld moleculair gewicht	486	576

8401253

Hydro-isomerisatie/peroxyderingsexperiment (9)

Een monster van de C_{20}^+ fraktie van het over katalysator D bereide produkt werd tezamen met waterstof bij een temperatuur van $340^{\circ}C$, een druk van 130 bar, een ruimtelijke doorvoersnelheid van 2,0 $kg.l^{-1}.uur^{-1}$ en een H_2 /koolwaterstofverhouding van 2000 $Nl.l^{-1}$ in kontakt gebracht met de $Pt/SiO_2-Al_2O_3$ katalysator welke ook bij experiment 7 was toegepast. Het totale vloeibare produkt werd vervolgens gedurende 6 uren bij $145^{\circ}C$ behandeld met 10 gew.% di-tert.butylperoxyde. Het produkt werd gedestilleerd en de $390^{\circ}C^+$ fraktie werd ontparaffineerd op dezelfde wijze als beschreven onder experiment 7. In een opbrengst van 40 gew.% betrokken op de als uitgangsmateriaal toegepaste C_{20}^+ fraktie werd een olie verkregen met de volgende eigenschappen:

- Beginkookpunt: $390^{\circ}C$
15 Kinematische viscositeit bij $100^{\circ}C$: 9,6 cS
Dynamische viscositeit bij $-17,8^{\circ}C$: 23 P
VI: 141

Krakings/peroxyderingsexperiment (10)

Een monster van de C_{20}^+ fraktie van het over katalysator D bereide produkt werd in aanwezigheid van stoom aan een milde thermische kalking onderworpen bij een temperatuur van $575^{\circ}C$, een druk van 1 bar, een ruimtelijke doorvoersnelheid van 3,2 $kg.l^{-1}.uur^{-1}$ betrokken op het volume van de kraakzone, een stoomdosering van 6,5 gew.% betrokken op voeding en bij een nominale verblijftijd in de kraakzone van 2,5 seconde. Uit het aldus bereide produkt werd de in hoofdzaak uit lineaire alpha-olefinen bestaande $C_{11}-C_{12}$ fraktie afgescheiden en deze werd gedurende 1 uur bij $145^{\circ}C$ behandeld met 15 gew.% di-tert.butylperoxyde. Het reactieprodukt werd gedestilleerd en de $375^{\circ}C^+$ werd ontparaffineerd met behulp van een mengsel van gelijke volumedelen methylethylketon en toluen als oplosmiddel bij $-30^{\circ}C$. De ontparaffineerde olie waarvan de opbrengst circa 60 gew.% bedroeg betrokken op de $C_{11}-C_{12}$ olefinen, had de volgende eigenschappen:

- Kinematische viscositeit bij $100^{\circ}C$: 34,0 cS
35 VI: 150.

8401253

Na hydrogenering van dit produkt over een nikkelkatalysator ter verwijdering van nog aanwezige dubbele bindingen, werd een verzadigde olie verkregen met de volgende eigenschappen:

Kinematische viscositeit bij 100°C: 35,0 cS

5 VI: 147

Peroxyderingsexperiment (11)

Een mengsel van 70 gew.delen van de XHVI olie bereid volgens hydro-isomerisatie experiment (7) en 30 gew.delen van een in hoofdzaak uit lineaire alpha-olefinen bestaande C₁₄-C₁₆ fraktie afgescheiden uit het produkt verkregen bij de milde thermische kalking volgens experiment (10) werd gedurende 6 uren bij 145°C behandeld met 10 gew.% di-tert.butylperoxyde. Na afdampen van het onomgezette peroxyde alsmede ontledingsprodukten werd een olie verkregen met de volgende eigenschappen:

15 Kinematische viscositeit bij 100°C: 10,3 cS

Viscositeitsindex: 153

8401253

TABEL

Experiment Nr.	1	2	3	4	5
Katalysator Nr.	A	B	C	D	E
Temperatuur, °C	230	320	190	220	204
Druk, bar	20	20	1	20	20
H ₂ /CO vol.verhouding	1,7	2,5	2,0	2,0	3,0
Ruimtelijke doorvoersnelheid, Nl.l ⁻¹ .uur ⁻¹	1750	1750	75	500	900
Conversie H ₂ +CO, vol.%	22	30	70	75	62
<u>Produktverdeling, gew.%</u>					
Gas (C ₁ -C ₄)	22,6	57,1	28,5	18,0	23,0
Benzine (C ₅ -200°C)	23,8	31,9	42,5	15,1	19,0
Kerosine+gasoline (200-350°C)	9,5	2,5	19,5	38,4	22,4
Wasachtig residu (350°C ⁺)	26,4	0	8,0	38,0	35,4
In water oplosbare zuurstofverbindingen	3,4	11,3	1,5	0,5	0,2
<u>Eigenschappen van het C₅⁺ produkt</u>					
Olefinengehalte, mol.%	50	80	34	8	2
Aromaatgehalte, mol.%	0,3	5,0	0,1	0	0
Lineariteit, % (percentage aan lineaire paraffinen en olefinen berekend op totaal aan paraffinen en olefinen)	90	50	60	95	97
Aantal C atomen in tertiaire structuur, %	1	5	4	0,2	0,1

8401253

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van een smeerolie met hoge viscositeitsindex, met het kenmerk, dat een mengsel van koolmonoxyde en waterstof wordt omgezet tot een mengsel van koolwaterstoffen dat in hoofdzaak uit lineaire paraffinen bestaat door het bij verhoogde temperatuur en druk in contact te brengen met een katalysator welke
5 3-60 gew.delen cobalt en 0,1-100 gew.delen van ten minste één ander metaal gekozen uit de groep gevormd door zirkoon, titaan en chroom per 100 gew.delen silica, alumina of silica-alumina drager bevat en welke katalysator door kneden en/of impregneren is bereid,
10 dat uit het aldus bereide mengsel van paraffinen een lichte fraktie in hoofdzaak bestaande uit C₁₀-C₁₉ paraffinen wordt afgescheiden en dat ten minste een deel van deze lichte fraktie wordt omgezet tot een produkt dat de gewenste smeerolie met hoge viscositeitsindex bevat door behandeling bij verhoogde temperatuur met een peroxyde met de
15 algemene formule R-O-O-R¹, waarin R en R¹ alkyl-, aryl- of acyl-groepen voorstellen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een H₂/CO mengsel wordt toegepast dat is verkregen uitgaande van lichte koolwaterstoffen door stoomreforming of partiële oxydatie.

20 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat een H₂/CO mengsel wordt toegepast dat is verkregen uitgaande van aardgas.

4. Werkwijze volgens één der conclusies 1-3, met het kenmerk dat een cobaltkatalysator wordt toegepast welke voldoet aan de relatie
25

$$(3 + 4 R) > \frac{L}{S} > (0,3 + 0,4 R), \text{ waarin}$$

L = de totale hoeveelheid cobalt welke op de katalysator aanwezig is uitgedrukt in mg Co/ml katalysator,

S = het oppervlak van de katalysator uitgedrukt in m²/ml katalysator, en
30

R = de gewichtsverhouding tussen de hoeveelheid cobalt welke door

8401253

kneden op de katalysator is aangebracht en de totale hoeveelheid cobalt welke op de katalysator aanwezig is.

5. Werkwijze volgens één der conclusies 1-4, met het kenmerk dat een cobaltkatalysator wordt toegepast welke per 100 gew.delen drager, 15-50 gew.delen cobalt bevat en hetzij 0,1-5 gew.delen van het andere metaal indien bij de bereiding eerst cobalt en daarna het andere metaal is aangebracht, hetzij 5-40 gew.delen van het andere metaal indien bij de bereiding eerst het andere metaal en daarna cobalt is aangebracht.
- 10 6. Werkwijze volgens één der conclusies 1-5, met het kenmerk dat een cobaltkatalysator wordt toegepast welke zirkoon als ander metaal en silica als drager bevat.
7. Werkwijze volgens één der conclusies 1-6, met het kenmerk dat de omzetting van het H₂/CO mengsel wordt uitgevoerd bij een 15 temperatuur van 125-350°C en een druk van 5-100 bar.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk dat de omzetting van het H₂/CO mengsel wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 175-275°C en een druk van 10-75 bar.
9. Werkwijze volgens één der conclusies 1-8, met het kenmerk, 20 dat als peroxyde een di-tert.alkylperoxyde met 8-20 koolstofatomen per molecule wordt toegepast.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat als peroxyde di-tert.butylperoxyde wordt toegepast.
11. Werkwijze volgens één der conclusies 1-10, met het kenmerk, 25 dat de hoeveelheid peroxyde welke wordt toegepast ten minste 10 gew.% en niet meer dan 150 gew.% bedraagt, berekend op de hoeveelheid te behandelen paraffinen.
12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de hoeveelheid peroxyde welke wordt toegepast niet meer dan 100 gew.% bedraagt, berekend op de hoeveelheid te behandelen paraffinen. 30
13. Werkwijze volgens één der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat de reaktieduur en reaktietemperatuur van de peroxydebehandeling resp. wordt gekozen tussen 5 minuten en 10 uren en tussen 100 en 225°C.
- 35 14. Werkwijze volgens één der conclusies 1-13, met het kenmerk,

8401253

dat de peroxydebehandeling bij een zodanige reaktieduur en reaktie-
temperatuur wordt uitgevoerd dat ten minste 90 gew.% van het per-
oxyde is ontleed op het moment dat de behandeling wordt beëindigd.

15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de per-
5 oxydebehandeling bij een zodanige reaktieduur en reaktietemperatuur
wordt uitgevoerd dat ten minste 95 gew.% van het peroxyde is ont-
leed op het moment dat de behandeling wordt beëindigd.

16. Werkwijze volgens één der conclusies 1-15, met het kenmerk,
dat de peroxydebehandeling in meerdere stappen wordt uitgevoerd.

10 17. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de
lichte paraffinenfractie wordt behandeld met peroxyde, dat het met
peroxyde behandelde produkt door destillatie wordt gescheiden in
een lichte fractie en een zware fractie waarvan het beginkookpunt
ligt boven het eindkookpunt van de te peroxyderen lichte paraffinen-
15 fractie en dat de zware fractie nog één of meerdere malen met
peroxyde wordt behandeld.

18. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de
lichte paraffinenfractie wordt behandeld met peroxyde, dat het met
peroxyde behandelde produkt door destillatie wordt gescheiden in
20 een lichte fractie en een zware fractie waarvan het beginkookpunt
ligt boven het eindkookpunt van de te peroxyderen lichte paraffinen-
fractie, dat de lichte fractie weer met peroxyde wordt behandeld,
dat de werkwijze desgewenst nog één of meerdere malen wordt her-
haald, dat de door destillatie uit de met peroxyde behandelde pro-
25 dukten verkregen zware fracties worden samengevoegd en dat het
mengsel nog één of meerdere malen met peroxyde wordt behandeld.

19. Werkwijze volgens één der conclusies 1-18, met het kenmerk,
dat bovendien ten minste een deel van de C_{20}^+ van het over de co-
baltkatalysator bereide produkt wordt toegepast voor de bereiding
30 van smeerolie met hoge viscositeitsindex.

20. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat ten
minste een deel van de C_{20}^+ fractie door katalytische hydro-iso-
merisatie wordt omgezet tot een produkt waaruit een smeerolie met
hoge viscositeitsindex kan worden afgescheiden en dat men desge-
35 wenst op dit produkt of op de daaruit afgescheiden smeerolie met

8401253

hoge viscositeitsindex nog een peroxydebehandeling toepast.

21. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat ten minste een deel van de C_{20}^+ fraktie door milde thermische kraking wordt omgezet tot een mengsel van in hoofdzaak lineaire olefinen en dat ten minste een deel van deze olefinen door peroxydering wordt omgezet tot een produkt waaruit een smeerolie met hoge viscositeitsindex kan worden afgescheiden.

22. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat een deel van de C_{20}^+ fraktie door katalytische hydro-isomerisatie wordt omgezet tot smeerolie en een ander deel van de C_{20}^+ fraktie door milde thermische kraking wordt omgezet tot lineaire olefinen en dat een mengsel van ten minste een deel van de aldus bereide smeerolie en olefinen wordt onderworpen aan peroxydering.

23. Werkwijze volgens één der conclusies 1-22, met het kenmerk, dat uit een deel van de C_{19}^- fraktie en/of uit ten minste een deel van de C_{20}^+ fraktie van het over de cobaltkatalysator verkregen produkt door stoomkraking een mengsel van lagere olefinen wordt bereid dat in hoofdzaak uit etheen bestaat.

24. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat de stoomkraking ter bereiding van een mengsel van lagere olefinen dat in hoofdzaak uit etheen bestaat, wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 700-1000°C, een druk van 1-5 bar abs, een verblijftijd van 0,04-0,5 seconde en in tegenwoordigheid van een hoeveelheid stoom welke 20-100 gew.% bedraagt, betrokken op de koolwaterstofvoeding.

25. Werkwijze volgens conclusies 1-24, met het kenmerk, dat een deel van de C_{10} - C_{19} fraktie van het over de cobalt katalysator verkregen produkt wordt omgezet tot lineaire C_{10} - C_{19} olefinen door dehydrogenering of door chlorering gevolgd door dehydrochlorering.

26. Werkwijze volgens één der conclusies 1-25, met het kenmerk, dat één of meer frakties met een nauw kooktrakjekt aanwezig in de C_5 - C_{11} fraktie van het over de cobaltkatalysator verkregen produkt, hetzij als zodanig, hetzij na een milde hydrogenering of hydro-isomerisatie worden toegepast als speciale oplosmiddelen.

27. Werkwijze volgens één der conclusies 1-26, met het kenmerk,

dat ten minste een deel van de C_{20}^+ fraktie van het over de cobaltekatalysator verkregen produkt door milde thermische kraking wordt omgezet tot een mengsel van lineaire hogere olefinen.

28. Werkwijze volgens één der conclusies 1-27, met het kenmerk, 5 dat uit ten minste een deel van de C_{20}^+ fraktie van het over de cobaltekatalysator verkregen produkt vaste paraffinen worden afgescheiden door gefractioneerde kristallisatie.

29. Werkwijze volgens één der conclusies 1-28, met het kenmerk, 10 dat ten minste een deel van de C_{20}^+ fraktie van het over de cobaltekatalysator verkregen produkt door katalytische hydrokraking wordt omgezet in middeldestillaten.

30. Werkwijze voor de bereiding van smeeroïlen met hoge viscositeitsindex en desgewenst bovendien lineaire C_{10} - C_{20} olefinen en/of middeldestillaten en/of vaste paraffinen en/of speciale oplos- 15 middelen en/of etheen, in hoofdzaak zoals in het voorafgaande beschreven en in het bijzonder onder verwijzing naar de experimenten 4-11.

31. Smeeroïlen met hoge viscositeitsindex en desgewenst bovendien lineaire C_{10} - C_{20} olefinen en/of middeldestillaten en/of 20 vaste paraffinen en/of speciale oplosmiddelen en/of etheen bereid volgens een werkwijze zoals beschreven in conclusie 30.