



(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 223 162 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 10 G 47/16  
C 10 G 73/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 10 G / 259 954 3	(22)	08.02.84	(44)	05.06.85
(31)	19629/83 60682/83	(32)	10.02.83 08.04.83	(33)	JP

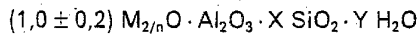
- (71) siehe (73)  
 (72) Iwayama, Kazuyoshi; Inoue, Takehisa; Sato, Kimio; Hayakawa, Norio; Fujii, Masaki, JP  
 (73) Toray Industries Inc., 2, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo; Fuji Oil Co., Ltd., 2-3, Ohtemachi-1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, JP

(54) Verfahren zum Entparaffinieren von Kohlenwasserstofffraktionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entparaffinieren von Kohlenwasserstofffraktionen zur Verbesserung der Fließfähigkeit. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Entparaffinierungsverfahrens unter Wasserstoffatmosphäre und unter Verwendung eines Zeolithkatalysators hoher Aktivität, bei dem niedrigere Reaktionstemperaturen angewandt werden können. Erfindungsgemäß wird eine Kohlenwasserstofffraktion mit Wasserstoff in Anwesenheit eines Katalysators in Kontakt gebracht, wobei der Katalysator aus einem Zeolith mit folgendem Röntgenbeugungsbild

d (Å)	100 I/I <sub>MAX</sub>
11,2 ± 0,2	S
10,1 ± 0,2	S
3,86 ± 0,08	VS
3,72 ± 0,08	S
3,66 ± 0,05	M

und einer Mesitylenadsorption von nicht weniger als 1,6 Masse-% besteht. Der Zeolith wird durch die allgemeine Formel



repräsentiert, worin M ein Kation, n eine Valenz von M, X eine ganze Zahl von 15 bis 60 und Y eine ganze Zahl von 0 bis 25 ist.

Berlin, den 11.10.1984

AP C 10 G/259 954/3

63 457/12

## Verfahren zum Entparaffinieren von Kohlenwasserstofffraktionen

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Kohlenwasserstofffraktionen und insbesondere ein Verfahren zum Entparaffinieren von Kohlenwasserstofffraktionen, die typische Erdölfraktionen sind.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In den letzten Jahren haben Petroleum, Gasöl (ein Öl, das im JIS - Japanischen Industriestandard - K 2204 beschrieben wird) und A-Heizöl (erstklassiges Heizöl, ist in JIS K 2205 beschrieben), die auch als Mitteldestillat bezeichnet werden, einen steigenden Anteil am Erdölbedarf eingenommen, mit der betonten Tendenz in Richtung auf eine Verringerung des Bedarfs für B- und C-Heizöle (diese entsprechen den Heizölen zweiter und dritter Klasse, die im JIS K 2205 beschrieben wurden). Eines der gebräuchlichsten Verfahren zur Verbesserung an Mitteldestillatausbeute ist ein Entparaffinierungsverfahren, wobei die Fließpunkte des Gasöls und des A-Heizöls herabgesetzt werden. Im allgemeinen werden, wenn Kohlenwasserstofffraktionen eine gute oder verbesserte Fließfähigkeit oder Fließeigenschaft während der Lagerung, des Transportes oder der Verbrennung aufweisen, wenn sie in verschiedenen Anwendungsformen eingesetzt werden, große Vorteile sichtbar, nicht nur durch eine erhöhte Ausbeute an Mitteldestillat, sondern auch durch eine Erhöhung der Flexi-

bilität bei der Selektion des Rohöls beim Refining des Erdöls und der leichteren Handhabung der Erdölprodukte im Winter.

Die bekannten Entparaffinierungsverfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Schmierölen, die überall eingesetzt werden, große Vorteile sichtbar, nicht nur durch eine erhöhte Ausbeute an Mitteldestillat, sondern auch durch eine Erhöhung der Flexibilität bei der Selektion des Rohöls beim Refining des Erdöls und der leichteren Handhabung der Erdölprodukte im Winter.

Die bekannten Paraffinierungsverfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Schmierölen, die überall eingesetzt werden, schließen Lösungsmittelentparaffinierungsverfahren ein, für die ein MEK-Verfahren und ein Harnstoff-Entparaffinierungsverfahren typisch ist. Allerdings weisen diese bekannten Entparaffinierungsverfahren komplizierte Verfahrensschritte und hohe Verfahrenskosten auf. Es treten auch weitere Nachteile auf hinsichtlich der sekundär anfallenden Paraffine (Nebeprodukte), die nicht immer einen ausreichend hohen zusätzlichen Wert darstellen. Dementsprechend besteht das Bedürfnis nach neuen effektiven Entparaffinierungsverfahren.

Um dieser Forderung gerecht zu werden, wurde ein Verfahren zur Herabsetzung des Fließpunktes einer Kohlenwasserstofffraktion entwickelt, bei dem Zeolithkatalysatoren zur selektiven Umwandlung und Entfernung von Paraffinen aus einer Kohlenwasserstofffraktion verwendet werden. Die folgenden drei Typen von Zeolithen sind bekannt für den Einsatz als Katalysator.

- (1) Zeolithe, die in der Lage sind, n-Paraffin zu adsorbieren, jedoch keine Kohlenwasserstoffe mit größerem Molekulardurchmesser als iso-Paraffin : Zeolith A (CA-PS 877 293), Elionit (US-PS 3 575 846).
- (2) Zeolithe, die in der Lage sind, n-Paraffin und Monomethyl-substituiertes Paraffin zu adsorbieren, jedoch keine Kohlenwasserstoffe mit einem quaternären Kohlenstoffatom, wie 2,2-Dimethylbutan : ZSM-5 Zeolith (US-PS 3 700 585 und US-Re 28 398).
- (3) Zeolithe, die in der Lage sind, einen Kohlenwasserstoff mit einem quaternären Kohlenstoffatom wie Neopentan zu adsorbieren, und eine kleinere Porengröße als Zeolith Y haben: Mordenit (US-PS 3 516 925).

Da n-Paraffin, das eines der Hauptkomponenten des Paraffins ist, einen Moleküldurchmesser von etwa 5 Angström hat, setzen die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren Zeolithe ein, die einen relativ kleinen Porendurchmesser aufweisen, um die Selektivität bei einer Zersetzungsreaktion von n-Paraffin zu erhöhen.

Im Hinblick auf die oben genannten drei Arten von Zeolithen wird es als vorteilhaft angesehen, Poren zu haben, die in der Lage sind, Monomethyl-substituierte Paraffine zu adsorbieren. Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, auf ZSM-5 Zeolith basierende Katalysatoren zu verbessern. Als Ergebnis wurde die Verwendung von ZSM-23, 35 Zeolithen vorgeschlagen, die eine Porengröße zwischen jenen von (1) und (2) aufweisen (US-PS 4 222 855).

Allerdings weisen diese aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren eine Anzahl von Nachteilen auf: die eingesetzten Katalysatoren sind sehr teuer; die katalytischen Wirksamkeiten sind nicht zufriedenstellend, so daß unerwünscht hohe Reaktionstemperaturen erforderlich sind oder die Lebensdauer des Katalysators relativ kurz ist; sowie eine geringe Rückführung von entparaffiniertem Öl. Dementsprechend ist die Entwicklung eines Katalysators wünschenswert, der eine hohe katalytische Aktivität aufweist, im hohen Maße selektiv ist und eine lange Standzeit besitzt. Es wurden intensive Studien über ein Entparaffinierungsverfahren von Kohlenwasserstofffraktionen betrieben und überraschenderweise gefunden, daß im Gegensatz zur Lehre der US-PS 3 700 585 Zeolith vom Pentasil-Typ, der eine relativ große Porengröße aufweist, die ausreicht, Kohlenwasserstoffe mit einem quaternären Kohlenstoffatom wie 2,2-Dimethylbutan zu adsorbieren, ein ausgezeichnete Katalysator mit hoher Aktivität ist.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Entparaffinierungsverfahrens von Kohlenwasserstofffraktionen unter Wasserstoffatmosphäre in Anwesenheit eines Katalysators, der ein spezifischer Zeolithtyp ist.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, ein Entparaffinierungsverfahren von Kohlenwasserstofffraktionen zu entwickeln, bei dem Paraffinöl in hoher Ausbeute anfällt.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Entparaffinie-

rungsverfahren von Kohlenwasserstofffraktionen zu entwickeln, das in Anwesenheit eines Zeolithkatalysators hoher Aktivität abläuft und bei dem Reaktionstemperaturen auf einem niedrigeren Niveau beibehalten werden können, als dies aus dem Stand der Technik bekannt ist.

Die oben genannten Ziele können erreicht werden, indem ein Katalysator eingesetzt wird, der aus einem Zeolith mit einem Röntgenpulverbeugungsbild gemäß Tabelle 1 besteht und die Adsorptionskapazität von Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) in einer Menge von nicht weniger als 1,6 Masse-% aufweist.

Die Verwendung des spezifischen Zeolithtyps, der eine solche spezifische Adsorptionsmenge von Mesitylen aufweist, wie sie oben definiert wurde, verbessert die Diffusion der Reaktionsteilnehmer zu aktiven Stellen und die Desorption der erhaltenen Reaktionsprodukte von diesen Stellen. Daher steigt die Reaktionsaktivität mit der Reduzierung sekundärer Nebenreaktionen des Produktes.

Der praktisch bei der Erfindung eingesetzte Katalysator kann zu einer hohen Rückführung an entparaffiniertem Öl führen und zeigt hohe Aktivität, was in den später aufgeführten Beispielen insbesondere gezeigt wird. Bei Einsatz bekannter Katalysatoren fallen große Mengen von (1) Flüssiggas (LPG) und (2) Kraftstoffbenzin oder Leichtbenzin als Sekundär- oder Nebenprodukte der Entparaffinierungsreaktion an. Die Mengen an diesen Materialien schwanken und sind abhängig vom Gleichgewicht, von den Erfordernissen des Erdöls und anderen Faktoren. Dementsprechend trägt eine hohe Rückführungsrate an

entparaffiniertem Öl zur Erhöhung der ökonomischen Stabilität des Entparaffinierungsverfahrens bei. Vom industriellen Standpunkt ist dies sehr vorteilhaft. Der Katalysator hat eine so hohe Aktivität, daß die Reaktionstemperaturen auf eine niedrigere Ebene gesenkt werden können, als dies bei bekannten Katalysatoren der Fall ist. Aus diesem Grunde wird eine lang anhaltende Verfahrensführung möglich, während eine thermische Verschlechterung der Kohlenwasserstofföle unterdrückt wird. Das erhaltene entparaffinierte Öl weist eine gute Farbe und eine gute Stabilität auf.

In den zur Erfindung gehörenden Zeichnungen bedeuten:

Fig. 1/: Röntgenpulverbeugungsdiagramm eines im Beispiel 1 eingesetzten Zeoliths; und

Fig. 2: Röntgenpulverbeugungsdiagramm eines im Vergleichsbeispiel 2 eingesetzten Zeoliths.

Zu den in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Materialien gehören verschiedene paraffinhaltige Kohlenwasserstofffraktionen, die man beispielsweise aus Rohöl, Sandöl und Kohle erhalten kann. Gereinigtes oder entschwefeltes Gasöl und Vakuum-Gasölfraktionen aus Destillationsanlagen oder thermischen Crackanlagen sind zur Herstellung von Heizölen mit verbesserter Fließfähigkeit geeignet. Vakuumdestillate weisen Siedepunkte im Bereich von etwa 300 °C bis 550 °C auf, die als leichte, mittlere und schwere Neutralstocköle bezeichnet werden, und als Brightstock-Öl bezeichnete Lösungsmittel entasphaltrierte Vakuumreste sind zur Herstellung von einer

Schmierölbasis geeignet. Diese Destillate können erforderlichenfalls mittels Lösungsmittlextraktion, beispielsweise mit der Furural- oder Phenolmethode, gereinigt werden, um den Viskositätsindex, die Stabilität und die Farbe zu verbessern.

Bei der erfindungsgemäßen Reaktion, bei der ein Zeolith des saren Typs als Katalysator eingesetzt wird, sind die Gehalte an Wasser, stickstoffhaltigen Verbindungen, Restkohlenstoff des Aufgabegutes vorzugsweise gering. Diese Verunreinigungen sollten vorzugsweise so weit reduziert werden, daß der Feuchtigkeitsgehalt unter 1000 ppm, der Stickstoffgehalt unter 1000 ppm und der Restkohlenstoffgehalt unter 1,0 Masse-% liegt. Am bevorzugtesten liegt der Feuchtigkeitsgehalt unter 500 ppm, der Stickstoffgehalt unter 500 ppm und der Gehalt an Restkohlenstoff unter 0,5 Masse-%.

Der in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Zeolith sollte im Falle des alkalischen Typs ein Röntgenbeugungsdiagramm gemäß Tabelle 1 aufweisen, vorzugsweise ein Röntgenbeugungsdiagramm gemäß Tabelle 2. Das Beugungsdiagramm erhält man durch Röntgenbestrahlung des K- $\alpha$ -Strahls von Kupfer unter Verwendung eines Geiger-Zählspektrometers. In dem Beugungsdiagramm werden eine relative Intensität  $100 I/I_{\max}$ , bei der  $I_{\max}$  die nächste Linie darstellt, und der  $\alpha$ -Abstand ( $d\text{\AA}$ ) bestimmt.

Tabelle 1 - Röntgenbeugungsdiagramm

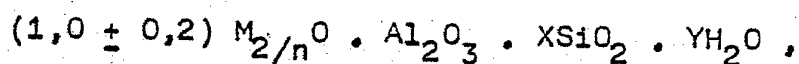
<u>d (<math>\text{\AA}</math>)</u>	<u>100 I/I<sub>MAX</sub></u>
11,2 $\pm$ 0,2	S
10,1 $\pm$ 0,2	S
3,86 $\pm$ 0,08	VS
3,72 $\pm$ 0,08	S
3,66 $\pm$ 0,05	M

Tabelle 2 - Röntgenbeugungsdiagramm

<u>d (Å)</u>	<u>100 I/I<sub>MAX</sub></u>
11,2 ± 0,2	S
10,1 ± 0,2	S
9,8 ± 0,2	M
6,37 ± 0,1	W
6,00 ± 0,1	W
5,71 ± 0,1	W
5,58 ± 0,1	W
4,37 ± 0,08	W
4,27 ± 0,08	W
3,86 ± 0,08	VS
3,82 ± 0,08	VS
3,75 ± 0,08	S
3,72 ± 0,08	S
3,66 ± 0,05	M
3,00 ± 0,05	M
2,00 ± 0,05	W

In den oben aufgeführten Tabellen wird die relative Intensität  $100 I/I_{MAX}$  wie folgt definiert: VS = sehr stark, S = stark, M = mittel, W = gering.

Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Zeolithe werden durch die folgende Formel definiert:



worin M ein Kation darstellt (Wasserstoff oder dessen Vorläufer), n eine Valenz von M ist, X einen Wert im Bereich von

15 bis 60, vorzugsweise von 20 bis 35 darstellt und Y ein Wert im Bereich von 0 bis 25 ist.

Der erfindungsgemäße Zeolith in saurer Form sollte Mesitylen in einer Menge von nicht weniger als 2,6 Masse-% adsorbieren, vorzugsweise von nicht weniger als 1,8 Masse-%, unter den folgenden Bedingungen:

Die Adsorption von Mesitylen wird nach der im JIS K-1412 vorgeschriebenen Methode bestimmt. Ein erhaltener Zeolith wird vollständig einer Entalkalisierungsbehandlung unter Verwendung einer wäßrigen Ammoniumchloridlösung unterworfen. Die Probe wird daher ohne irgendwelche Bindemittel geformt bis zu einer Größe von 20 bis 32 Mesh und unter Luft bei 550 °C 16 Stunden kalziniert. Der daraus resultierende Zeolith wird dem Adsorptionstest unter Einhaltung der folgenden Bedingungen unterworfen:

Menge an Adsorbent	etwa 4 g
Adsorptionstemperatur	25 °C
Trägergas	N <sub>2</sub> , 800 N-ml/min
Partialdruck des Mesitylens	0,5 mm Hg
Adsorptionszeit	6 Stunden

Die Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Zeoliths kann auf kein spezielles Verfahren eingeschränkt werden, wenn der erhaltene Zeolith die hier angegebenen Charakteristika aufweist.

Ein typisches Herstellungsverfahren wird im Anschluß beschrieben. Ein wäßriges Reaktionsgemisch, das Kieselerde, Ton-

erde und Alkali sowie eine Karbonsäuregruppen-enthaltende organische Verbindung enthält, (das entsprechend durch  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , OH und A repräsentiert wird) wird in den folgenden molaren Verhältnissen angesetzt und einer Reaktion unterworfen, bis sich Kristalle gebildet haben, wodurch ein Zeolith erhalten worden ist.

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	20 - 60
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	5 - 100
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	0,1 - 0,35
A / $\text{Al}_2\text{O}_3$	0 - 100

Beispiele für siliziumhaltige Verbindungen sind Silica sol, Kieselgel, Kiesel-Aerogel, Kiesel-Hydrogel, Kieselsäure, Silikate, Natriumsilikat und ähnliche.

Gleichfalls sind Beispiele für aluminiumhaltige Verbindungen Natriumaluminat, Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Tonerde-Sol, Tonerde-Gel, aktiviertes Aluminium, Gamma-Aluminium, Alpha-Aluminium und ähnliche.

Beispiele für Alkaliverbindungen sind kaustische Soda, kaustische Pottasche und ähnliche, wobei kaustische Soda bevorzugt sind. Diese Alkaliverbindungen werden dem Reaktionssystem zugeführt, so daß  $\text{OH}^-$  vorzugsweise im Reaktionsgemisch vorhanden ist.

Zu den organischen Verbindungen, die Karbonsäuregruppen enthalten, gehören beispielsweise aromatische, aliphatische und alizyklische Karbonsäuren. Die organischen Verbindungen können neben den Karboxylgruppen noch andere funktionelle Gruppen enthalten, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Amino-

gruppen. Zu den typischen Beispielen für die organischen Verbindungen gehören Succinsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Phenyllessigsäure, Salicylsäure und ähnliche. Diese organischen Säuren können innerhalb des Reaktionssystems in ihre Alkalimetallsalze umgewandelt werden. In diesem Sinne können sie nach der Umwandlung in ein Alkalimetallsalz verwendet werden.

Das erhaltene wäßrige Reaktionsgemisch wird in eine möglichst gleichförmige Aufschlämmung umgewandelt und zur Kristallisation in einen geschlossenen Behälter überführt, beispielsweise in einen Eisen-, rostfreien Stahl- oder Fluorkohlenstoffharz-ausgekleideten Autoklaven. Die Reaktionsbedingungen für die Kristallisation liegen bei einer Reaktionstemperatur von 80 bis 250 °C, vorzugsweise 100 bis 200 °C und einer Reaktionszeit von 5 Stunden bis 30 Tagen, vorzugsweise von 10 Stunden bis 10 Tagen. Es ist vorteilhaft, das Reaktionsgemisch während des Verlaufs der Kristallisation kontinuierlich oder periodisch zu rühren, so daß es gleichförmig gehalten wird. Nach dem Abkühlen wird das kristallisierte Reaktionsprodukt aus dem geschlossenen Behälter abgezogen, anschließend mit Wasser gewaschen, filtriert und erforderlichenfalls getrocknet. Das erhaltene kristalline Aluminosilikat weist ein Röntgenbeugungsdiagramm gemäß Tabelle 2 auf.

Die Adsorption von Mesitylen kann so gesteuert werden, daß sie nicht geringer als 1,6 Masse-% ist, indem eine geeignete Auswahl des Verhältnisses an Ausgangs-Silizium- und Aluminiumverbindung und zur Art der organischen Verbindung getroffen wird.

Das auf diese Weise erhaltene kristalline Aluminiumsilikat ist ein solches vom alkalischen Typ und besitzt keine adäquate Feststoffacidität. Bei praktischer Anwendung der Erfindung sollte das kristalline Aluminosilikat in den sauren Typ umgewandelt werden. Aus dem Stand der Technik ist es wohl bekannt, daß das kristalline Aluminosilikat vom sauren Typ als Kationen das Wasserstoffion, das Ammoniumion oder divalente oder polyvalente Kationen wie die Ionen der Selten-erdmetalle enthält. Dies erreicht man durch Austausch von wenigstens einem Teil, beispielsweise 50 % oder mehr, der monovalenten Alkalimetallionen, wie Natriumionen, des kristallinen Aluminosilikats durch Wasserstoffionen, Ammoniumionen oder polyvalente Kationen. Dieser Ionenaustausch wird vorzugsweise wie folgt bewirkt: kristallines Aluminosilikat wird mit einer Lösung behandelt, die eine Säure- und/oder eine Ammoniumsalzverbindung enthält, um Wasserstoffionen und/oder Wasserstoffionenvorläufer in das kristalline Aluminosilikat einzuführen. Die Ionenaustauschbehandlung wird gewöhnlich unter Verwendung einer wäßrigen Lösung durchgeführt.

Die für die obigen Zwecke nützlichen Säuren sind sowohl anorganische als auch organische Säuren. Normalerweise werden anorganische Säuren eingesetzt. Beispiele für die anorganischen Säuren sind Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und ähnliche. Es ist selbstverständlich, daß beliebige andere Säuren, die Wasserstoffionen aufweisen, eingesetzt werden können. Die Verwendung einer anorganischen Säure als Lösung mit hoher Konzentration ist unvorteilhaft, da sich das Aluminosilikat in seiner Struktur ändern kann. Eine vorteilhafte Konzentration der Säure variiert in breitem Maße

abhängig von der Art der Säure und kann daher nicht exakt angegeben werden. Der Verwendung der Säure sollte Aufmerksamkeit geschenkt werden, so daß sich keine große Änderung in der Struktur des Aluminosilikates ergibt.

Zu den Ammoniumsalzverbindungen gehören beispielsweise anorganische Ammoniumsalze wie Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumkarbonat, flüssiger Ammoniak und ähnliches sowie Ammoniumsalze organischer Säuren, wie Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, Ammoniumzitrat und ähnliche Verbindungen. Es werden vorzugsweise anorganische Ammoniumsalze eingesetzt. Das Ammoniumsalz wird vorzugsweise als 0,05 bis 2 N Lösung verwendet, vorzugsweise als etwa 0,1 bis 2 N Lösung.

Die Ionenaustauschbehandlung des kristallinen Aluminiumsilikates mit einer Säure und/oder einer Ammoniumsalzlösung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen. Beim diskontinuierlichen Verfahren sollte das Flüssig-zu-Fest-Verhältnis bestimmt werden, um das kristalline Aluminosilikat entsprechend adäquat mit der Lösung in Kontakt zu halten. Insbesondere wird die Lösung in einer Menge von nicht weniger als etwa 1 Liter/kg verwendet. Die Behandlungszeit liegt im Bereich von etwa 0,1 bis 72 Stunden, vorzugsweise bei etwa 0,5 bis 24 Stunden. Die Behandlungstemperatur kann unterhalb des Siedepunktes des Systems liegen. Die Reaktion erfolgt vorzugsweise unter Erwärmung, um die Ionenaustauschgeschwindigkeit zu erhöhen.

Beim kontinuierlichen Verfahren kann ein Festbett- oder ein Wirbelbettsystem verwendet werden. In diesem Falle sollte der

Vermeidung des Auftretens ungleichmäßigen Fließens besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden und die Ionenaustauschbehandlung so geführt werden, daß sie nicht inhomogen wird.

Das bei der Ionenaustauschbehandlung erhaltene kristalline Aluminosilikat wird anschließend mit Wasser gewaschen. Zu diesem Zweck wird üblicherweise destilliertes Wasser eingesetzt, wobei das Waschen sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen kann. Auf diese Weise werden Wasserstoffionen und/oder Ammoniumionen, die ein Wasserstoffionenvorläufer sind, in das kristalline Aluminosilikat eingeführt und verleihen diesem dadurch Feststoffacidität. Das kristalline Aluminosilikat kann andere Kationen als Wasserstoffionen und/oder einen Vorläufer dieser enthalten. Derartige Kationen sind im Hinblick auf Art und Menge nicht begrenzt.

Eine Vorrichtung zur Durchführung der erfindungsgemäßen Reaktion kann entweder ein Festbett oder ein Wirbelbett aufweisen. Vorzugsweise wird ein Festbettsystem verwendet, da es einfach in der Konstruktion und leicht zu handhaben ist. Mit dem Festbettsystem wird eine kleinere Größe des Katalysators vom Standpunkt eines effektiven Katalysatorkoeffizienten bevorzugt. Allerdings ist eine zu kleine Größe unvorteilhaft, da sich dadurch der Druckabfall erhöht. Dementsprechend sollte die Größe der Katalysatorteilchen innerhalb eines bestimmten Bereiches liegen. Die Größe liegt im allgemeinen im Bereich von 0,05 bis 10 mm, vorzugsweise 0,3 bis 3 mm. Das hergestellte kristalline Aluminosilikat liegt gewöhnlich als Pulver vor. Daher erfordert der Einsatz des Aluminosilikats als Katalysator mit dem oben definierten Bereich der Teilchengrößen eine gute Agglomeration oder Formung.

Die Herstellung von geformtem Katalysator kann über übliche Methoden erfolgen, beispielsweise durch Tablettieren, Extrudieren, Pelletisieren und ähnlichen. Im Falle des Einsatzes eines Extruderverfahrens ist es bequem, ein Bindemittel zu verwenden, um die Produktivität an geformten Körpern zu verbessern oder ihnen mechanische Festigkeit zu verleihen. Es ist überflüssig zu sagen, daß das Aminosilikat auch ohne die Verwendung irgendeines Bindemittels erfolgen kann, wenn kein Bindemittel erforderlich ist. Zu Beispielen für Bindemittel gehören natürliche Tone wie Kaolin, Bentonit, Montmorillonit und ähnliches, sowie synthetische Produkte wie Kiesel-erde-Sol, Tonerde-Sol, Tonerde-Gel und ähnliches. Die Menge an Bindemittel liegt im allgemeinen Bereich unter 70 Masse-%, vorzugsweise unter 30 Masse-%. Die Formgebung kann vor oder nach der Ionenaustauschbehandlung des kristallinen Aluminiumsilikats erfolgen.

Der im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eingesetzte Katalysator kann mit einer für die Hydrierung nützlichen Komponente wie Palladium, Platin, Rhenium, Ruthenium, Nickel, Molybdän, Wolfram, Vanadium und ähnlichem vermischt werden, um Aktivität, Selektivität, Standzeit und ähnliches zu verbessern. Diese Hydrierungskomponenten können dem Aminosilikat-Katalysator durch Kneten, Imprägnieren, physikalisches Mischen oder ähnlichen Technologien hinzugesetzt werden. Obgleich die Art und Weise des Zusatzes nicht auf die eben genannten Techniken beschränkt ist, ist es vom Standpunkt der Aktivität und Selektivität vorzuziehen, den Hydrierungskatalysator gleichmäßig über die Aluminosilikatteilchen zu verteilen. In diesem Sinne ist eine Knet- oder Imprägnie-

rungstechnologie wegen der guten Dispersion der Hydrierungs-  
komponente über den Aluminiumsilikatkatalysator vorzuziehen.  
Die Menge an Palladium, Platin, Rhenium oder Ruthenium liegt  
im Bereich von 0,01 bis 3 Masse-%, vorzugsweise von 0,05  
bis 0,5 Masse-% als Element. Bei Nickel, Molybdän, Wolfram  
oder Vanadium liegt dieser Bereich zwischen 0,1 und 10 Mas-  
se-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Masse-%.

Der erfindungsgemäße Katalysator, der auf die oben beschrie-  
bene Weise hergestellt worden ist, wird vor der Verwendung  
getrocknet und kalziniert. Der Katalysator wird bei einer  
Temperatur von 50 bis 250 °C und einer Zeit von mehr als  
0,1 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 48 Stunden, getrocknet. Der  
getrocknete Katalysator wird anschließend bei einer Tempera-  
tur von 300 bis 700 °C, vorzugsweise 400 bis 600 °C, und über  
einen Zeitraum von wenigstens 0,1 Stunden, vorzugsweise 0,5  
bis 24 Stunden kalziniert. Die Kalzinierung erfolgt unter  
Luft, in einer Inertgasatmosphäre oder in einer Atmosphäre  
von Luft oder einem Inertgas und Wasserdampf. Während der  
Kalzinierung werden die Ammoniumionen, die durch die Ionen-  
austauschbehandlung eingeführt worden waren, in Wasserstoff-  
ionen umgewandelt. Wenn die Kalzinierungstemperatur an-  
wächst, wird das Aluminosilikat in einen dekationisierten  
Typ umgewandelt. Das dekationisierte Aluminosilikat kann  
ebenfalls bei der Verwirklichung der Erfindung angewendet  
werden.

Der auf diese Weise hergestellte Katalysator wird unter den  
folgenden Reaktionsbedingungen eingesetzt. Die Reaktionstem-  
peratur liegt im Bereich von 200 bis 500 °C, vorzugsweise

von 250 bis 450 °C. Der Reaktionsdruck liegt im Bereich von atmosphärischem Druck bis 100 kg/cm<sup>2</sup> G, vorzugsweise von 10 kg/cm<sup>2</sup> G bis 70 kg/cm<sup>2</sup> G. Die Flüssigkeits-Raum-Zeit-Geschwindigkeit (LHSV), die eine Kontaktzeit für die Reaktion darstellt, liegt im Bereich von 0,1 bis 10 Std.<sup>-1</sup>, vorzugsweise 0,5 bis 4 Std.<sup>-1</sup>. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff liegt im Bereich von 100 bis 1000 Nm<sup>3</sup>/n<sup>3</sup>, vorzugsweise 200 bis 800 Nm<sup>3</sup>/n<sup>3</sup>.

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele erläutert, wobei die katalytische Reaktion unter den folgenden Reaktionsbedingungen ablief.

#### Reaktionsbedingungen

LHSV (h <sup>-1</sup> )	2,0
Reaktionsdruck (kg/cm <sup>2</sup> G)	35
H <sub>2</sub> /zugeführtes Material (Nal/ml)	500

Die Reaktionstemperatur wurde entsprechend der katalytischen Aktivität geändert, so daß der Stockpunkt der 165 °C<sup>+</sup> oder 270 °C<sup>+</sup> Fraktion des Produktes auf einer vorbestimmten Höhe gehalten wurde.

#### Beispiel 1

9,22 g feste kaustische Soda und 12,5 g Weinsäure wurden in 344,2 g Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 17,5 g Natriumaluminatlösung gegeben, um eine homogene Lösung herzustellen.

Unter Rühren wurden 66,0 g Kieselsäure nacheinander zu der Lösung gegeben, wodurch man ein wäbriges Reaktionsgemisch als gleichmäßige Aufschlämmung erhielt. Das Reaktionsgemisch hatte die folgende Zusammensetzung (in Molen)

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	30
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	20
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	0,17
A / $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,5

Das Gemisch wurde in einen 500 ml Autoklaven gegeben und dieser dicht verschlossen. Danach wurde der Inhalt unter Rühren auf 160 °C erhitzt, und anschließend erfolgte eine Kristallisation über 72 Stunden. Nach Abschluß der Kristallisation wurde das erhaltene Produkt dem Autoklaven entnommen, im Anschluß daran mit destilliertem Wasser bis zu einem annähernd neutralen pH-Wert gewaschen, filtriert und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das erhaltene Produkt war ein Zeolith mit einem Röntgenbeugungsbild gemäß Fig. 1 und einer Adsorption von Mesitylen von 2,1 Masse-%. Das auf diese Weise erhaltene Zeolithpulver wurde der diskontinuierlichen Ionenaustauschbehandlung über 30 Minuten durch Erhitzen in einer wäbrigen 0,187 N Ammoniumchloridlösung in einem Flüssig-zu-Fest-Verhältnis von 5 (1/kg) bei einer Temperatur von 80 bis 90 °C unterworfen. Danach wurde das behandelte Pulver ausreichend mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Das auf diese Weise entalkalisierte Zeolithpulver wurde mit Tonerde-Sol als Bindemittel in einer Menge von 15 Masse-%, berechnet als Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vermischt und anschließend ausreichend geknetet. Nach dem Kneten wurde das Gemisch zu Teil-

chen mit einer Größe von 10 bis 24 mesh (JIS-Sieb) geformt und dann bei 110 °C über Nacht getrocknet sowie anschließend bei 500 °C 2 Stunden unter Luft kalziniert. Der erhaltene Katalysator wurde eingesetzt, die Entparaffinierungsreaktion eines entschwefelten Vakuum-Gasöls zu bewirken. Zehn Tage nach Beginn der Reaktion erreichte die Reaktionstemperatur 334 °C, und der Stockpunkt der 165 °C<sup>+</sup>-Fraktion des Produktes wurde bei -15 °C festgestellt. Eine steigende Rate der Reaktionstemperatur, die zur Aufrechterhaltung des Stockpunktes erforderlich war, betrug 5,8 °C/Tag. Die Ausbeute der 165 °C<sup>+</sup>-Fraktion lag bei 85,3 Masse-%, und die Bromzahl dieser Fraktion war 1,8.

Der Katalysator wurde unter Verwendung von Gasöl mit dem Ergebnis berechnet, daß 10 Tage nach dem Reaktionsbeginn die Reaktionstemperatur 327 °C erreicht wurde und der Stockpunkt der 165 °C<sup>+</sup>-Fraktion des Produktes -20 °C betrug. Die steigende Reaktionstemperaturrate, die für die Aufrechterhaltung des Stockpunktes erforderlich war, betrug 5,0 °C/Tag. Die Ausbeute der 165 °C<sup>+</sup>-Fraktion lag bei 86,4 %.

Das entschwefelte Vakuumgasöl und das bei der oben geschilderten Reaktion eingesetzte Gasöl wies die folgenden Eigenschaften auf:

	Entschwefeltes	
	Gasöl	Gasöl
Siedepunkt (10-90 %) °C	320 - 490	277 - 359
Stockpunkt °C	+ 32,5	+ 12,5
Gesamtschwefel (Masse-%)	0,08	0,58
Gesamtstickstoff (Masse ppm)	400	150
Kohlenstoffrest (Masse-%)	0,05	0,01

## Beispiel 2

Die Verfahrensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei anstelle von Weinsäuren die folgenden Karbonsäuren eingesetzt wurden, wobei man Zeolithe erhielt. Die Reaktionsgemische hatten die folgenden Zusammensetzungen (als Mole):

A	Succin- säure	p-Phenyl- essigsäure	Zitronen- säure	Salizyl- säure
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30	30	30	30
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	20	20	20	20
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	0,14	0,17	0,14	0,17
$\text{A}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,5	2,5	2,5	2,5

Die erhaltenen Produkte waren Zeolithe, die im wesentlichen das gleiche Röntgenbeugungsbild wie in Fig. 1 aufwiesen. Die unter Verwendung von Succin-, o-Phenyl-, Zitronen- und Salizylsäure erhaltenen Zeolithe wiesen entsprechende Mesitylenadsorptionen von 1,8, 1,8, 2,0 und 1,9 Masse-% auf.

Die auf diese Weise erhaltenen Zeolithe wurden in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise sauer gemacht und geformt, um Katalysatoren zu erhalten. Die Katalysatoren wurden jeweils für einen Bestimmungstest unter Verwendung von entschwefeltem Vakuumgasöl eingesetzt. Die Reaktionstemperatur, bei der die 165 °C<sup>+</sup>-Fraktion des Produktes den Stockpunkt von -15 °C aufwies, 10 Tage nach Reaktionsbeginn, die steigende Reaktions-temperaturrate, die zur Aufrechterhaltung des Stockpunktes erforderlich ist, und die Ausbeute der 165 °C<sup>+</sup>-Fraktion wurden wie folgt zusammengefaßt:

Karboxylgruppen enthaltende Ver- bindung	Succin- säure	o-Phenyl- essigsäu- re	Zitronen- säure	Salizyl- säure
Reaktionstemp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	344	341	336	337
Steigende Reak- tionstemperatur- rate ( $^{\circ}\text{C}/\text{Tag}$ )	5,7	5,8	6,1	5,3
Ausbeute der 165 $^{\circ}\text{C}^+$ Fraktion (%)	83,7	82,5	84,9	84,0
Bromzahl der 165 $^{\circ}\text{C}^+$ Fraktion	2,9	2,8	2,1	2,4

### Beispiel 3

Der im Beispiel 1 erhaltene Zeolith wurde sauer gemacht und in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 geformt. Danach wurden wäßrige Lösungen von Chlorplatiensäure, Palladiumnitrat und Nickelnitrat in entsprechenden Mengen von 0,2 Masse-% als Pt, 0,2 Masse-% als Pd und 1,0 Masse-% als Ni in die Zeolithteilchen imprägniert. Nach der Imprägnierung jeder Metallkomponente wurden die Zeolithteilchen bei 110  $^{\circ}\text{C}$  über Nacht getrocknet und bei 500  $^{\circ}\text{C}$  2 Stunden unter Luft kalziniert. Die erhaltenen Katalysatoren wurden für die Entparaffinierungsreaktion des entschwefelten Vakuumgasöls eingesetzt.

Im Hinblick auf den jeweiligen Katalysator wurden die Reaktionstemperatur, bei der die 165  $^{\circ}\text{C}^+$  Fraktion des Produktes den Stockpunkt von -10  $^{\circ}\text{C}$  fünf Tage nach Beginn der Reaktion aufwies, die Steigerungsrate der Reaktionstemperatur, die zur Aufrechterhaltung des Stockpunktes erforderlich war, und die Ausbeute der 165  $^{\circ}\text{C}^+$  Fraktion wie folgt zusammengefaßt:

<u>Metallkomponente</u>	<u>Pt</u>	<u>Pd</u>	<u>Ni</u>
Reaktionstemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	263	286	283
Steigerungsrate der Reaktionstemp. ( $^{\circ}\text{C}/\text{Tag}$ )	1,9	3,8	2,9
Ausbeute der $165^{\circ}\text{C}^+$ Fraktion (%)	84,4	86,4	86,9
Bromzahl der $165^{\circ}\text{C}^+$ Fraktion	1,5	1,9	1,8

#### Beispiel 4

Die generelle Verfahrensweise des Beispiels 4 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß ein wäßriges Reaktionsgemisch der folgenden Zusammensetzung (als Mole) verwendet wurde:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	25
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	20
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	0,16
$\text{A} / \text{Al}_2\text{O}_3$	1,0

Das erhaltene Produkt war ein Zeolith mit im wesentlichen dem gleichen Röntgenbeugungsbild wie in Fig. 1 und einer Mesitylenadsorption von 1,9 Masse-%.

Der Zeolith wurde sauer gemacht und in gleicher Weise wie im Beispiel 1 zu einem Katalysator geformt. Der Katalysator wurde in gleicher Weise wie im Beispiel 1 berechnet unter Verwendung von entschwefeltem Vakuumgasöl. Fünf Tage nach Beginn der Reaktion erreichte die Reaktionstemperatur  $310^{\circ}\text{C}$ , und der Stockpunkt der  $165^{\circ}\text{C}^+$  Fraktion des Produktes betrug  $-15^{\circ}\text{C}$ . Die zur Beibehaltung des Stockpunktes erforderliche Steigerungsrate der Reaktionstemperatur betrug  $6,2^{\circ}\text{C}/\text{Tag}$ . Die Ausbeute der  $165^{\circ}\text{C}^+$  Fraktion lag bei 83,8 Masse-% und die Bromzahl dieser Fraktion bei 2,7.

Vergleichsbeispiel 1

Die Verfahrensweise des Beispiels wurde wiederholt unter Verwendung eines wäßrigen Reaktionsgemisches mit der folgenden Zusammensetzung (als Mole), wobei man einen Zeolith erhielt.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	95
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	25
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	0,32
$\text{A} / \text{Al}_2\text{O}_3$	7,0

Das erhaltene Produkt war ein Zeolith mit im wesentlichen dem gleichen Röntgenbeugungsbild wie in Fig. 1 und einer Mesitylenadsorption von 0,7 Masse-%.

Das Zeolithprodukt wurde sauer gemacht und zu einem Katalysator in gleicher Weise wie im Beispiel 1 geformt. 10 Tage nach Beginn der Reaktion erreichte die Reaktionstemperatur  $395^\circ\text{C}$ , und der Stockpunkt der  $165^\circ\text{C}^+$  Fraktion betrug  $-15^\circ\text{C}$ . Die Steigerungsrate der Reaktionstemperatur, die zur Aufrechterhaltung des Stockpunktes erforderlich war, betrug  $7,1^\circ\text{C}/\text{Tag}$ . Die Ausbeute der  $165^\circ\text{C}^+$  Fraktion lag bei 79,3 Masse-% und die Bromzahl dieser Fraktion bei 4,3.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde entsprechend dem Verfahren der US-PS 3 702 886 Zeolith ZSM-5 hergestellt. Die Verfahrensbedingungen wurden unten angegeben.

Ausgangsmaterialien (g)

A. wäßrige Kieselsäure	68,3
B. Natriumaluminatlösung	10,5
C. wäßrige Tetrapropylammoniumhydroxidlösung (25%ige wäßr. Lösung)	439,4

Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (als Mole)

$\text{SiO}_2$	1,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,02
$\text{Na}_2\text{O}$	0,034
$[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]_2\text{O}$	0,31
$\text{H}_2\text{O}$	20

Das Ausgangsmaterial B wurde zu C gegeben, um eine gleichmäßige Lösung zu ergeben. Zu der Lösung wurde nacheinander das Ausgangsmaterial A gegeben, gefolgt vom Rühren, um ein gleichmäßig aufgeschlämmtes Reaktionsgemisch zu erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Autoklaven gegeben und auf  $160^\circ\text{C}$  unter Rühren erhitzt, gefolgt von einer 72stündigen Kristallisationszeit. Nach Abschluß der Kristallisation wurden die Kristalle mit Wasser bis zu einem solchen Gehalt gewaschen, daß sie annähernd neutral wurden. Danach wurden die gewaschenen Kristalle bei  $120^\circ\text{C}$  15 Stunden getrocknet. Der erhaltene Zeolith war Zeolith ZSM-5, mit einem Röntgenbeugungsbild gemäß Fig. 2 und einer Mesitylenadsorption von 0,8 Masse-%.

Der auf diese Weise erhaltene ZSM-5-Zeolith wurde geformt, kalziniert, mit Ammoniumionen ausgetauscht und kalziniert.

um einen Katalysator zu erhalten. Dieser Katalysator wurde unter Verwendung von entschwefeltem Vakuumgasöl bestimmt. Zehn Tage nach Reaktionsbeginn erreichte die Reaktionstemperatur 374 °C, und der Stockpunkt der 165 °C<sup>+</sup> Fraktion des Produktes lag bei -15 °C. Die zur Aufrechterhaltung des Stockpunktes erforderliche Steigerungsrate der Reaktionstemperatur betrug 8,3 °C/Tag. Die Ausbeute der 165 °C<sup>+</sup> Fraktion betrug 77,8 %, und die Bromzahl dieser Fraktion lag bei 4,1.

### Vergleichsbeispiel 3

Synthetischer Mordenit (Zeolon 100 NA) wurde sauer gemacht und geformt, um zu einem Katalysator in gleicher Weise wie im Beispiel 1 zu gelangen. Der Katalysator wurde dem Bestimmungstest mit entschwefeltem Vakuum-Gasöl unterworfen. Als Ergebnis wurde gefunden, daß trotz steigender Reaktionstemperatur bis zu 400 °C ein Destillat mit einem Siedepunkt über 165 °C keinen Stockpunkt unterhalb -10 °C aufwies. Der Mordenitkatalysator wies eine Mesitylenadsorption von 2,3 Masse-% auf, so daß die Erfordernisse der vorliegenden Erfindung erfüllt waren. Allerdings waren die d-Abstände ( $d^{\circ}$ ) des Röntgenbeugungsbildes von denen der Tabelle 1 verschieden und entsprachen den folgenden Werten:

d (Angström): 7,02; 6,55; 4,53; 4,00; 3,48; 3,39; 3,21

### Beispiel 4

Als Ausgangsprodukt wurde ein Vakuum-Gasöl mit folgenden Eigenschaften eingesetzt:

Spezifische Dichte (15/4 °C)	0,9122
Stockpunkt	25,0 °C
Kinematische Viskosität (98,9 °C)	5,801 cSt
Viskositätsindex	66

Das Ausgangsöl wurde auf den Boden eines Extraktionsturmes aufgegeben und einer Gegenstromextraktion mit Furfurol von der Spitze des Extraktionsturmes unterworfen. Die Extraktionstemperaturen lagen bei 90 °C am Furfurol einlaß und bei 65 °C beim Auslaß. Furfurol wurde in einer Menge von 1,2 Volumenteilen pro Einheitsvolumenteil des Ausgangsöles eingesetzt. Das an der Turmspitze abgezogene Produkt wurde destilliert, um das Furfurollösungsmittel daraus zu entfernen. Man erhielt ein Raffinat mit folgenden Eigenschaften in einer Ausbeute von 78,5 Masse-%.

Spezifische Dichte (15/4 °C)	0,8902
Stockpunkt	30,0 °C
Kinematische Viskosität (98,9 °C)	5,416 cSt
Viskositätsindex	98

Das auf diese Weise erhaltene Raffinat wurde einer Entparaffinierungsreaktion unter Verwendung des Katalysators nach Beispiel 1 unterworfen.

Die Reaktionstemperatur wurde entsprechend der katalytischen Aktivität geändert, so daß der Stockpunkt des 270 °C<sup>+</sup> Produktes auf eine vorherbestimmte Temperatur gesteuert wurde. Zehn Tage nach Reaktionsbeginn erreichte die Reaktionstemperatur 335 °C, und der Stockpunkt der 270 °C<sup>+</sup> Fraktion des

Produktes betrug  $-10^{\circ}\text{C}$ . Die für die Aufrechterhaltung des Stockpunktes erforderliche Steigerungsrate der Reaktions-  
temperatur betrug  $5,5^{\circ}\text{C}/\text{Tag}$ .

Ausbeute und Eigenschaften des Produktes waren folgende:

Ausbeute an $\text{C}_1\text{-C}_4$	4,0 Masse-%
Ausbeute an $\text{C}_5\text{-270}^{\circ}\text{C}$ Fraktion	10,4 Masse-%
Ausbeute an $270^{\circ}\text{C}^+$ Fraktion	85,6 Masse-%
Spezifische Dichte ( $15/4^{\circ}\text{C}$ )	0,9072
Stockpunkt	$-10,0^{\circ}\text{C}$
Kinematische Viskosität ( $98,9^{\circ}\text{C}$ )	6,132 cSt
Viskositätsindex	81

#### Beispiel 5

Die gemäß Beispiel 2 erhaltenen Zeolithe wurden für die Entparaffinierungsreaktion in gleicher Weise wie in Beispiel 4 eingesetzt. Zehn Tage nach Beginn der Reaktion waren die Reaktionstemperaturen, bei der die  $270^{\circ}\text{C}^+$  Fraktion den Stockpunkt von  $-10^{\circ}\text{C}$  erreichte, die zur Aufrechterhaltung des Stockpunktes erforderliche Steigerungsrate sowie die Ausbeute der  $270^{\circ}\text{C}^+$  Fraktion folgende:

Karboxygruppen- haltige Ver- bindung	Succin- säure	o-Phenyl- essigsäu- re	Zitronen- säure	Salizyl- säure
Reaktionstemp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	347	343	338	338
Steigerungsrate der Reaktionstemp. ( $^{\circ}\text{C}/\text{Tag}$ )	5,4	5,5	5,8	5,0
Ausbeute der $270^{\circ}\text{C}^+$ Fraktion (%)	84,0	82,8	85,2	84,3
Spezifische Dichte ( $15/4^{\circ}\text{C}$ )	0,9089	0,9079	0,9075	0,9080
Stockpunkt ( $^{\circ}\text{C}$ )	$-10,0$	$-10,0$	$-10,0$	$-10,0$
Kinematische Viskosi- tät $98,9^{\circ}\text{C}$ (cSt)	6,073	6,091	6,105	6,111
Viskositätsindex	81	80	82	81

#### Vergleichsbeispiel 4

Der im Vergleichsbeispiel 1 erhaltene Katalysator wurde für eine Entparaffinierungsreaktion des durch Extraktion mit Furfurol in gleicher Weise wie im Beispiel 4 erhaltenen Raffinats eingesetzt. 10 Tage nach Reaktionsbeginn erreichte die Reaktionstemperatur  $396^{\circ}\text{C}$ , und der Stockpunkt der  $270^{\circ}\text{C}^+$  Fraktion des Produktes betrug  $-10^{\circ}\text{C}$ . Die Steigerungsrate der Reaktionstemperatur, die zur Erhaltung des Stockpunktes erforderlich war, betrug  $6,9^{\circ}\text{C}/\text{Tag}$ . Die Ausbeute und Eigenschaften des Produktes waren folgende:

Ausbeute an $\text{C}_1 - \text{C}_4$	5,1 Masse-%
Ausbeute an $\text{C}_5 - 270^{\circ}\text{C}$ Fraktion	15,3 Masse-%
Ausbeute der $270^{\circ}\text{C}^+$ Fraktion	79,6 Masse-%
Spezifische Dichte ( $15/4^{\circ}\text{C}$ )	0,9101
Stockpunkt	$-10^{\circ}\text{C}$
Kinematische Viskosität ( $98,9^{\circ}\text{C}$ )	6,056
Viskositätsindex	80

#### Vergleichsbeispiel 5

Der im Vergleichsbeispiel 2 erhaltene ZSM-5-Zeolith-Katalysator wurde für eine Entparaffinierungsreaktion des durch Extraktion mit Furfurol in gleicher Weise wie im Beispiel 4 erhaltenen Raffinats eingesetzt.

Zehn Tage nach Reaktionsbeginn erreichte die Reaktionstemperatur  $375^{\circ}\text{C}$ , und der Stockpunkt der  $270^{\circ}\text{C}^+$  Fraktion des Produktes betrug  $-10^{\circ}\text{C}$ . Die für die Aufrechterhaltung des Stockpunktes erforderliche Steigerungsrate der Reaktionstem-

peratur betrug  $8,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Tag}$ . Ausbeute und Eigenschaften des Produktes waren folgende:

Ausbeute an $C_1 - C_4$	5,7 Masse-%
Ausbeute an $C_5 - 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ Fraktion	16,2 Masse-%
Ausbeute der $270\text{ }^{\circ}\text{C}^+$ Fraktion	78,1 Masse-%
Spezifische Dichte ( $15/4\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	0,9095
Stockpunkt	$-10,0\text{ }^{\circ}\text{C}$
Kinematische Viskosität ( $98,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	6,023
Viskositätsindex	80

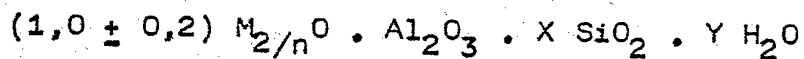
Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum Entparaffinieren einer Kohlenwasserstofffraktion, gekennzeichnet dadurch, daß eine Kohlenwasserstofffraktion mit Wasserstoff in Anwesenheit eines Katalysators in Kontakt gebracht wird, wobei der Katalysator aus einem Zeolith mit folgendem Röntgenbeugungsbild

<u>d (Å)</u>	<u>100 I/I<sub>MAX</sub></u>
11,2 ± 0,2	S
10,1 ± 0,2	S
3,86 ± 0,08	VS
3,72 ± 0,08	S
3,66 ± 0,05	M

und einer Mesitylenadsorption von nicht weniger als 1,6 Masse-% besteht.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Zeolith durch die allgemeine Formel



repräsentiert wird, worin M ein Kation, n eine Valenz von M, X eine ganze Zahl von 15 bis 60 und Y eine ganze Zahl von 0 bis 25 ist.

3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Kation Wasserstoff oder ein Vorläufer davon ist.
4. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß X eine ganze Zahl von 20 bis 35 ist.

5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator zu einer Größe geformt wird, die im Bereich von 0,05 bis 10 mm liegt.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator im wesentlichen aus dem Zeolith besteht.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator weiterhin ein Bindemittel enthält.
8. Verfahren nach Punkt 1, 6 oder 7, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator weiterhin eine Hydrierungskomponente enthält.
9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Zeolith eine Mesitylenadsorption von nicht weniger als 1,8 Masse-% aufweist.
10. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Kohlenwasserstofffraktion ein Vakuumdestillat mit einem Siedepunkt im Bereich von etwa 300° C bis 550° C oder ein Lösungsmittel-entasphaltierter Vakuumrückstand ist.
11. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß der Kontakt unter folgenden Bedingungen bewirkt wird: Reaktionstemperatur im Bereich von 250 bis 450° C, Druck im Bereich von 10 bis 70 kg/cm<sup>2</sup> G und Flüssigkeits-Raum-Zeit-Geschwindigkeit im Bereich von 0,5 bis 4,0 Std.<sup>-1</sup>.

12. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 11, gekennzeichnet dadurch, daß das Verhältnis von Wasserstoff zur Kohlenwasserstofffraktion im Bereich von 100 bis 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> liegt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

FIG. 1

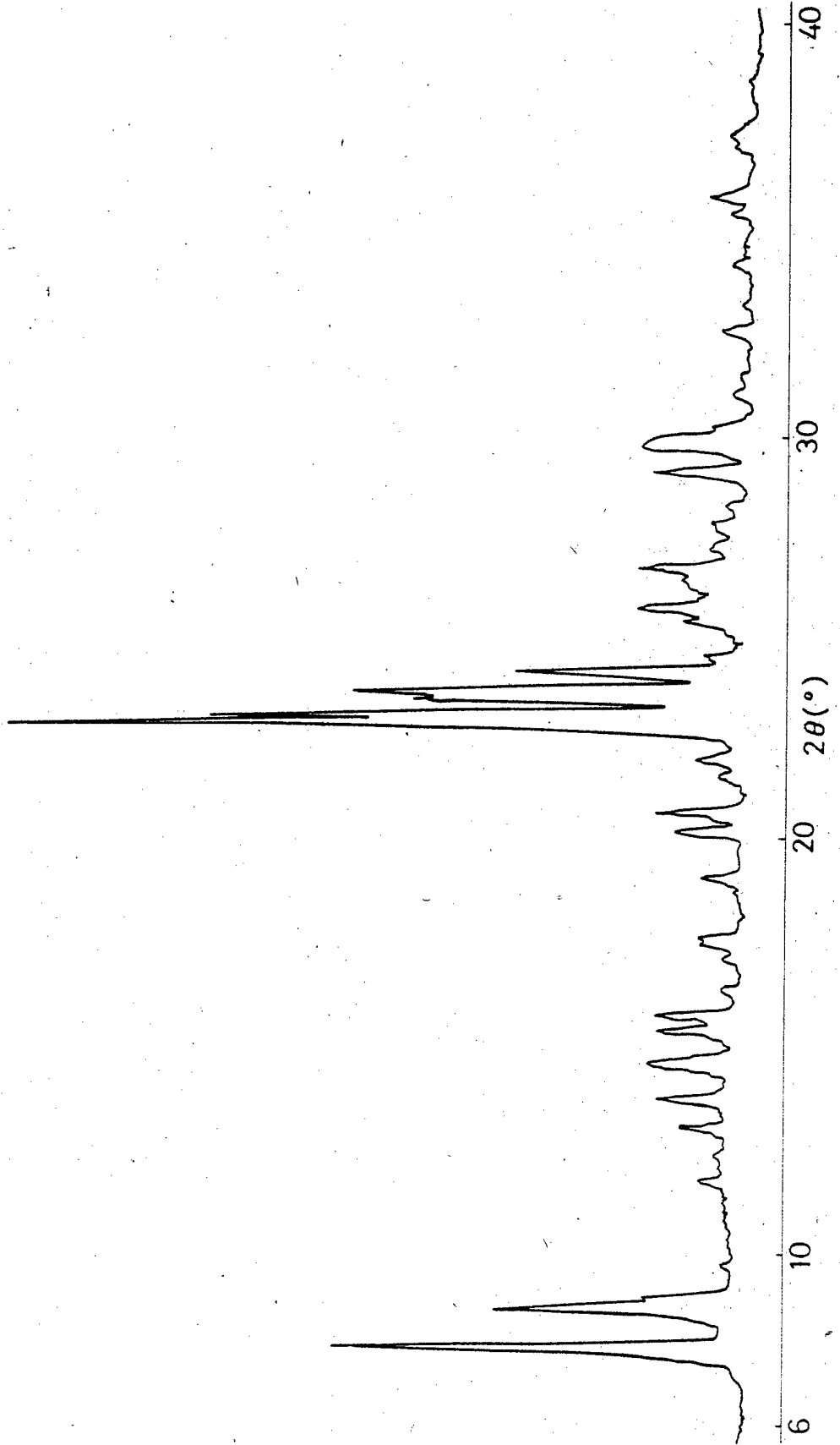


FIG. 2

