



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 27 519 T2** 2006.06.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 137 741 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 27 519.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/09024**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 962 151.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/29511**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.11.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.09.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C10G 45/64** (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

98402839	16.11.1998	EP
99402401	27.09.1999	EP

(73) Patentinhaber:

**Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag, NL**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**VAN BALLEGOY, Maria, Carolus, NL-1031 CM
Amsterdam, NL; CREYGHTON, Julius, Edward,
NL-1031 CM Amsterdam, NL; DARNANVILLE,
Jean-Paul, F-76530 Grand Couronne, FR;
DUPREY, Eric, F-76530 Grand Couronne, FR;
HUVE, Georges, Laurent, NL-1031 CM Amsterdam,
NL; MESTERS, Matthias, Carolus, NL-1031 CM
Amsterdam, NL; REMANS, Joris, Thomas,
NL-1031 CM Amsterdam, NL; CRIJNEN-VAN
BEERS, Barbara, Maria, NL-1031 CM Amsterdam,
NL**

(54) Bezeichnung: **KATALYTISCHES ENTWACHSUNGSVERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum katalytischen Entwachsen eines wachstartige Moleküle umfassenden Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials durch Inkontaktbringen des Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials unter katalytischen Entwachsungsbedingungen mit einer Katalysatorzusammensetzung, die Metallosilikatkristallite, ein Bindemittel und eine Hydrierkomponente umfaßt. Mit dem Ausdruck "umfaßt", wie er in dieser Beschreibung verwendet wird, soll "zumindest umfaßt" verstanden werden, was bedeutet, daß auch andere Komponenten in beispielsweise der Katalysatorzusammensetzung oder dem Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial zugegen sein können.

[0002] Ein derartiges Verfahren wird in EP-A-185 448 beschrieben. Diese Patentveröffentlichung offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Schmierölen, worin ein Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial in Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung, die aus ZSM-22, einem Aluminiumoxidbindemittel und Platin besteht, einem katalytischen Entwachsen unterworfen wird. Der Katalysator wurde durch Imprägnieren eines Extrudats hergestellt, das aus 65 Gew.-% ZSM-22 und 35 Gew.-% Aluminiumoxid bestand, was zu einem 0,57 Gew.-% Platin enthaltenden Katalysator führte.

[0003] Auf dem Gebiet des katalytischen Entwachsen gibt es anhaltende Bemühungen, die Ausbeute und den Viskositätsindex (VI) des nach diesem Verfahren erhaltenen Schmiermittels zu verbessern. Darüber hinaus werden Anstrengungen unternommen, ein katalytisches Entwachsungsverfahren zur Verfügung zu stellen, das mit den Lösungsmittelentwachsungsverfahren hinsichtlich von beispielsweise Ölausbeute und Viskositätsindex bei der gleichen Pourpointspezifikation konkurrieren kann. Das Lösungsmittelentwachsen ist ein schwer zu betreibendes halbkontinuierliches Verfahren. Es ist daher wünschenswert, ein Lösungsmittelextraktionsverfahren durch ein katalytisches Entwachsungsverfahren ersetzen zu können.

[0004] Das Ziel der Erfindung ist erreicht, wenn das Gewichtsverhältnis der Metallosilikatkristallite zum Bindemittel von 5:95 bis 35:65 beträgt.

[0005] Es hat sich gezeigt, daß mit dem vorliegenden Verfahren bei der gleichen gewichtsbezogenen stündlichen Raumgeschwindigkeit eine hohe Ausbeute an Grundölprodukt erzielt werden kann. Dies bedeutet, daß mit einer geringeren Menge an Metallosilikatkristalliten eine höhere Entwachsungsselektivität erreicht wird. Weiterhin folgt daraus, daß der im Verfahren gemäß der Erfindung verwendete Katalysator billiger ist als die Katalysatoren nach dem Stand der Technik, weil weniger von den verhältnismäßig kostspieligeren Metallosilikatkristalliten in der Katalysatorzusammensetzung verwendet wird. Ein zusätzlicher Vorteil liegt darin, daß die Gasbildung mit dem vorliegenden Verfahren geringer ist.

[0006] Die WO-A-9617902 beschreibt eine Katalysatorzusammensetzung für das katalytische Entwachsen, umfassend ein Aluminosilikatzeolithmaterial und ein Bindemittel in Gewichtsmengen von 80:20 bis 20:80 und typisch von 80:20 bis 50:50 für Zeolith:Bindemittel.

[0007] Die US-A-5,804,058 veranschaulicht in ihren Beispielen eine Katalysatorzusammensetzung für das katalytische Entwachsen mit einem Gehalt an 70 Gew.-% Ferrierit oder ZSM-5 und 30 Gew.-% Siliciumoxid.

[0008] Die EP-A-304 251 beschreibt ein katalytisches Entwachsungsverfahren, worin vorzugsweise eine Katalysatorzusammensetzung ohne ein Bindemittel verwendet wird. Der in den Versuchen eingesetzte Katalysator ist ein Nickel-auf-ZSM-5-Katalysator ohne ein Bindemittel.

[0009] Unter katalytischem Entwachsen wird hier ein Verfahren zur Erniedrigung des Pourpoints von Schmiermittelgrundölprodukten durch selektives Umwandeln der Komponenten des Öleinsatzmaterials, die einen hohen Pourpoint ergeben, zu Produkten verstanden, die nicht einen hohen Pourpoint ergeben. Produkte, die einen hohen Pourpoint ergeben, sind Verbindungen mit einem hohen Schmelzpunkt. Diese Verbindungen werden als Wachse bezeichnet. Zu Wachsverbindungen zählen beispielsweise bei hoher Temperatur schmelzende Normalparaffine, Isoparaffine und Einringverbindungen. Der Pourpoint wird vorzugsweise um wenigstens 10°C und stärker bevorzugt um wenigstens 20°C erniedrigt. Die als Einsatzmaterial in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Kohlenwasserstofföle werden somit wachstartige Moleküle enthalten, die einen unerwünscht hohen Pourpoint ergeben. Geringe Mengen dieser Verbindungen können den Pourpoint stark beeinflussen. Das Einsatzmaterial wird zweckmäßig zwischen etwa 1% und bis zu 100% dieser wachstartigen Verbindungen enthalten.

[0010] Zur Verwendung im Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung geeignete Kohlenwasserstoffölein-

satzmaterialien sind Gemische von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Schwerölfractionen. Es hat sich als besonders zweckmäßig erwiesen, von einem atmosphärischen Rückstand abgeleitete Vakuumdestillatfraktionen zu verwenden, d.h. Destillatfraktionen, die durch eine Vakuumdestillation einer Rückstandsfraktion erhalten wurden, die ihrerseits durch atmosphärische Destillation eines Rohöls erhalten worden ist. Der Siedebereich einer derartigen Vakuumdestillatfraktion liegt üblicherweise zwischen 300 und 620°C, zweckmäßig zwischen 350 und 580°C. Es können aber auch entasphaltrierte Rückstandsölfractionen, einschließlich sowohl entasphaltrierte atmosphärische Rückstände als auch entasphaltrierte Vakuumrückstände, angewendet werden. Wenn die Vakuumdestillatfraktionen erheblichen Mengen an schwefel- und stickstoffhaltigen Verunreinigungen enthalten, beispielsweise Schwefelgehalte von bis zu 3 Gew.-% und Stickstoffgehalte von bis zu 1 Gew.-% aufweisen, kann es vorteilhaft sein, dieses Einsatzmaterial vor dem katalytischen Entwachsungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung einer Hydrodesulfurierungs- und Hydrodenitrierungsstufe zu unterziehen.

[0011] Beispiele für Einsatzmaterialien mit einem Gehalt an verhältnismäßig hohen Mengen an wachsartigen Verbindungen sind synthetische wachsartige Raffinate (Fischer-Tropsch-Wachsraffinate), Hydrocracker-Sumpffractionen (Hydrowachs), d.h. solche Fraktionen, die einen effektiven Schnittpunkt von wenigstens 320°C, vorzugsweise wenigstens 360°C aufweisen, und Paraffingatschwachse, die aus dem Entwachsen von wasserstoffbehandelten oder Lösungsmittelraffinierten wachsartigen Destillaten erhalten wurden. Diese Einsatzmaterialien haben einen Wachsgehalt von wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-% und stärker bevorzugt wenigstens 90 Gew.-%. Diese Einsatzmaterialien werden zur Herstellung von Schmiermittelgrundölen mit Viskositätsindices (VI) von über 120 und insbesondere von über 135 verwendet.

[0012] Vor dem katalytischen Entwachsungsverfahren gemäß der Erfindung werden die Vakuumdestillatfraktion oder irgendein anderes, schwefel- oder stickstoffhaltiges Einsatzmaterial vorzugsweise in einer Hydrotreating-Stufe behandelt, um die Konzentration von Schwefel und/oder Stickstoff in dem Einsatzmaterial zu erniedrigen. Die Hydrotreating-Stufe sieht vorzugsweise ein Inkontaktbringen des Einsatzmaterials mit Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Katalysators vor. Derartige Katalysatoren sind in der Technik bekannt, und im Prinzip kann jeder Hydrotreating-Katalysator, von dem bekannt ist, daß er in der Hydrodesulfurierung und Hydrodenitrierung der entsprechenden Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien wirksam ist, verwendet werden. Zu geeigneten Katalysatoren zählen somit jene Katalysatoren, die als die unedle Gruppe VIII-Metallkomponente eines oder mehrere von Nickel (Ni) und Kobalt (Co) in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, berechnet als Element und bezogen auf das Gesamtgewicht aus Katalysator, und als die Gruppe VIB-Metallkomponente eines oder mehrere von Molybdän (Mo) und Wolfram (W) in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, einschließen, berechnet als Element und bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Diese Metallkomponenten können in elementarer, oxidischer und/oder sulfidischer Form vorliegen und sind auf einen Feuerfestoxidträger aufgebracht. Der Feuerfestoxidträger des Erststufenkatalysators kann ein beliebiges anorganisches Oxid, Aluminosilikat oder eine Kombination daraus sein, gewünschtenfalls in Kombination mit einem inerten Bindemittelmaterial. Beispiele für geeignete feuerfeste Oxide umfassen anorganische Oxide, wie Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid, Boroxid, Siliciumoxid-Aluminiumoxid, fluoriertes Aluminiumoxid, fluoriertes Siliciumoxid-Aluminiumoxid und Gemische von zwei oder mehreren davon. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als der feuerfeste Oxidträger ein saurer Träger, wie Aluminiumoxid, Siliciumoxid-Aluminiumoxid oder fluoriertes Aluminiumoxid verwendet. Der Feuerfestoxidträger kann auch ein Aluminosilikat sein. Sowohl synthetische als auch natürlich vorkommende Aluminosilikate können verwendet werden. Beispiele sind natürlicher oder dealuminierter beta-Zeolith, Faujasit und Zeolith Y. Von einem Selektivitäts-Gesichtspunkt aus wird es bevorzugt, die dealuminierte Form dieser Zeolithe zu verwenden. Ein bevorzugt anzuwendendes Aluminosilikat ist ein mit Aluminiumoxid gebundener zumindest partiell dealuminierter Zeolith Y.

[0013] Die Bedingungen für das katalytische Entwachsen sind in der Technik bekannt und sehen typisch Betriebstemperaturen im Bereich von 200 bis 500°C, zweckmäßig von 250 bis 400°C, Wasserstoffdrücke im Bereich von 10 bis 200 bar, zweckmäßig von 15 bis 100 bar, besser geeignet von 15 bis 65 bar, gewichtsbezogene stündliche Raumgeschwindigkeiten (WHSV) im Bereich von 0,1 bis 10 kg Öl pro Liter Katalysator pro Stunde (kg/l/h), zweckmäßig 0,2 bis 5 kg/l/h, besser geeignet von 0,5 bis 3 kg/l/h, und Wasserstoff/Öl-Verhältnisse im Bereich von 100 bis 2.000 Liter Wasserstoff pro Liter Öl vor.

[0014] Das Gewichtsverhältnis von Metallosilikatkristalliten zu dem Bindemittel liegt zwischen 5:95 und 35:65. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis 10:90 und darüber. Das obere Verhältnis ist vorzugsweise kleiner als 30:70. Es hat sich gezeigt, daß ein kleineres Verhältnis zur Erreichung der Vorteile der vorliegenden Erfindung günstig ist. Wenn jedoch dieses Verhältnis erniedrigt wird, wird eine höhere Betriebstemperatur benötigt, um eine vergleichbare Pourpointerniedrigung zu erzielen. Daher ist ein Verhältnis von 5:95 der prakti-

kable untere Bereich des Gewichtsverhältnisses von Metallosilikatkristalliten zu Bindemittel, weil bei niedrigeren Verhältnissen die erforderlichen Betriebstemperaturen für die praktische Anwendung zu hoch sein werden.

[0015] Das Bindemittel ist ein hochschmelzendes Oxidbindemittelmateriale mit niedriger Acidität, das im wesentlichen frei von Aluminiumoxid ist. Beispiele für diese Bindemittelmateriale sind Siliciumoxid, Zirkoniumoxid, Titandioxid, Germaniumdioxid, Boroxid und Gemische von zwei oder mehreren davon, für die Beispiele vorstehend angeführt sind. Das am meisten bevorzugte Bindemittel ist Siliciumoxid.

[0016] Die Hydrierkomponente umfaßt zweckmäßig wenigstens eine Gruppe VIB-Metallkomponente und/oder wenigstens eine Gruppe VIII-Metallkomponente. Zu den Gruppe VIB-Metallkomponenten zählen Wolfram, Molybdän und/oder Chrom als Sulfid, Oxid und/oder in elementarer Form. Sofern zugegen, liegt eine Gruppe VIB-Metallkomponente zweckmäßig in einer Menge von 1 bis 35 Gew.-%, besser geeignet von 5 bis 30 Gew.-% vor, berechnet als Element und bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers, d.h. modifiziertes Molekularsieb plus Bindemittel.

[0017] Stärker bevorzugt liegt als die katalytisch aktive Hydrierkomponente nur eine Gruppe VIII-Metallkomponente vor. Die Gruppe VIII-Metallkomponenten schließen jene Komponenten ein, die sowohl auf Edelmetallen als auch auf Unedelmetallen beruhen. Besonders geeignete Gruppe VIII-Metallkomponenten sind somit Palladium, Platin, Nickel und/oder Cobalt in sulfidischer, oxidischer und/oder elementarer Form. Die Gesamtmenge an Gruppe VIII-Metall wird zweckmäßig nicht über 10 Gew.-%, berechnet als Element und bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers, betragen, und vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,2 bis 3,0 Gew.-% liegen. Wenn sowohl Platin als auch Palladium zugegen sind, kann das Gewichtsverhältnis von Platin zu Palladium innerhalb weiter Grenzen variieren, liegt aber zweckmäßig im Bereich von 0,05 bis 10, stärker geeignet von 0,1 bis 5. Katalysatoren, die als die Hydrierkomponente Palladium und/oder Platin umfassen, werden bevorzugt.

[0018] Die Metallosilikatkristallite haben eine kristalline mikroporöse Struktur und können generell als aus dreidimensionalen Gitterwerken aus tetraedrischen SiO_4 -Einheiten und tetraedrischen M-Einheiten oder aus tetraedrischen SiO_4 -Einheiten und octaedrischen M-Einheiten aufgebaut definiert werden, welche Einheiten über Sauerstoffatome an den Eckpunkten verknüpft sind. Beispiele für mögliche Metalle für M sind Al, Fe, B, Ga oder Ti oder Kombinationen dieser Metalle. Bevorzugte Metallosilikatkristallite sind Aluminosilikatzeolithkristallite, zweckmäßig mit Poren mit einem Durchmesser im Bereich von 0,35 bis 0,80 nm. Zu bevorzugten Aluminosilikatzeolithkristalliten zählen Zeolithe vom MFI-Typ mit Poren mit Durchmessern von 0,55 und 0,56 nm, wie ZSM-5 und Silicalit, Offretit mit Poren mit Durchmessern von ungefähr 0,68 nm und Zeolithe aus der Ferrierit-Gruppe mit Poren mit einem Durchmesser von 0,54 nm, wie ZSM-35 und Ferrierit. Eine weitere bevorzugte Klasse von Aluminosilikatzeolithkristalliten umfaßt Zeolithe vom TON-Typ. Beispiele für Aluminosilikatzeolithkristallite vom TON-Typ sind ZSM-22, Theta-1 und Nu-10, wie in US-A-5,336,478, EP-A-57 049 und EP-A-65 400 beschrieben. Eine weitere bevorzugte Klasse von Aluminosilikatzeolithkristalliten gehört dem MTW-Typ an. Beispiele für Molekularsiebkristallite mit der Topologie vom MTW-Typ sind ZSM-12, Nu-13, TEA-Silikat, TPZ-3, TPZ-12, VS-12 und Theta-3, wie z.B. in US-A-3,832,449, EP-A-513 118, EP-A-59 059 und EP-A-162 719 beschrieben. Eine weitere bevorzugte Klasse von Aluminosilikatzeolithkristalliten entspricht dem MTT-Typ. Beispiele für Aluminosilikatzeolithkristallite mit einer Topologie vom MTT-Typ sind ZSM-23, SSZ-32, ISI-4, KZ-1, EU-1, EU-4 und EU-13, wie z.B. in US-A-4,076,842, US-A-4,619,820, EP-A-522 196, EP-A-108 486 und EP-A-42 226 beschrieben.

[0019] Stärker bevorzugt weisen die Zeolithkristallite einen Constraint Index zwischen 2 und 12 auf. Der Constraint Index ist ein Maß dafür in welchem Ausmaß ein Zeolith für Moleküle mit unterschiedlichen Größen einen Zugang zu den inneren Strukturen des Zeoliths regelt. Zeolithe, die einen sehr restriktiven Zugang zu und Ausgang aus seiner inneren Struktur zeigen, weisen einen hohen Wert für den Constraint Index auf. Andererseits haben Zeolithe, die einen verhältnismäßig freien Zugang zu der internen Zeolithstruktur aufweisen, einen niedrigen Wert für den Constraint Index und üblicherweise Poren von großer Größe. Das Verfahren, nach dem der Constraint Index bestimmt wird, ist zur Gänze in der US-A-4,016,218 beschrieben, die hier durch Bezugnahme auf die Einzelheiten der Methode einbezogen wird.

[0020] Die Constraint Index (CI)-Werte für einige typische Materialien sind:

	CI (bei Testtemperatur)	
ZSM-4	0,5	(316°C)
ZSM-5	6-8,3	(371-316°C)
ZSM-11	6-8,7	(371-316°C)
ZSM-12	2,3	(316°C)
ZSM-20	0,5	(371°C)
ZSM-22	7,3	(427°C)
ZSM-23	9,1	(427°C)
ZSM-34	50	(371°C)
ZSM-35	4,5	(454°C)
ZSM-38	2	(510°C)
ZSM-48	3,5	(538°C)
ZSM-50	2,1	(427°C)
TMA Offretit	3,7	(316°C)
TEA Mordenit	0,4	(316°C)
Clinoptilolit	3,4	(510°C)
Mordenit	0,5	(316°C)
REY	0,4	(316°C)
amorphes Siliciumoxid-Aluminiumoxid	0,6	(538°C)
dealuminierter Y (Deal Y)	0,5	(510°C)
Erionit	38	(316°C)
beta-Zeolith	0,6-2	(316-399°C)

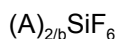
[0021] Eben diese Natur des Constraint Index und die angeführte Methode, nach der er bestimmt wird, ermöglichen jedoch ein Testen eines vorgegebenen Zeoliths unter etwas unterschiedlichen Bedingungen, wodurch verschiedene Constraint Indices auftreten. Der Constraint Index scheint mit der Schärfe der Betriebsbedingungen (Umwandlung) und mit dem Vorliegen oder Fehlen von Bindemitteln etwas zu variieren. In gleicher Weise können andere Variablen, wie die Kristallgröße des Zeoliths, das Auftreten von verdeckten Verunreinigungen usw. den Constraint Index beeinflussen. Es versteht sich daher, daß es möglich sein kann, Testbedingungen, beispielsweise die Temperatur, derart auszuwählen, daß mehr als ein Wert für den Constraint Index eines speziellen Zeoliths erhalten wird. Dies erklärt den Bereich von Constraint Indices für Zeolithe in der vorstehenden Tabelle, wie ZSM-5, ZSM-11 und beta-Zeolith.

[0022] Bei der Anwendung der vorstehend beschriebenen Klassen von Aluminosilikatzeolithkristalliten, insbesondere der Zeolithe vom MFI- und MTW-Typ, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Katalysator einer Dealuminierungsbehandlung zu unterziehen. Die Vorteile dieser Behandlung sind eine weitere Ausbeuteerhöhung an Schmiermittelgrundöl, eine verbesserte Stabilität des Katalysators und/oder eine verbesserte Druckfestigkeit des endgültigen Katalysators. Die Dealuminierung führt zu einer Verringerung der Anzahl von im Zeolith vorliegenden Aluminiumoxidresten und damit zu einer Verringerung des Molprozentsatzes an Aluminiumoxid.

[0023] Die Dealuminierungsbehandlung wird vorzugsweise derart vorgenommen, daß die Oberfläche der Zeolithkristallite selektiv dealuminiert wird. Die Oberflächendealuminierung führt zu einer Verringerung der Anzahl von sauren Oberflächenstellen der Zeolithkristallite, wogegen die Innenstruktur der Zeolithkristallite nicht beeinträchtigt wird. Das Dealuminierungsausmaß der Oberfläche der Kristallite hängt von der Schärfe der Dealuminierungsbehandlung ab. Zweckmäßig wird die Anzahl von sauren Oberflächenstellen des Zeoliths um wenigstens 70%, vorzugsweise um wenigstens 80% und sogar noch stärker bevorzugt um wenigstens 90% verringert. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Anzahl von sauren Oberflächenstellen um im wesentlichen 100% durch die selektive Dealuminierung verringert, womit im wesentlichen überhaupt

keine sauren Oberflächenstellen verbleiben.

[0024] Die Dealuminierung kann nach in der Technik bekannten Methoden erreicht werden. Besonders nützliche Methoden sind jene, worin die Dealuminierung selektiv an der Oberfläche der Kristallite des Molekularsiebs erfolgt, oder jedenfalls dort selektiv erfolgen soll. Beispiele für Dealuminierungsverfahren werden in der WO-A-9641849 beschrieben. Vorzugsweise wird die Dealuminierung nach einem Verfahren vorgenommen, worin der Zeolith mit einer wäßrigen Lösung eines Fluorsilikatsalzes in Kontakt gebracht wird, worin das Fluorsilikatsalz durch die Formel:



dargestellt wird, worin "A" ein von H^+ unterschiedliches metallisches oder nichtmetallisches Kation mit der Valenz "b" ist. Beispiele für Kationen "b" sind Alkylammonium, NH_4^+ , Mg^{++} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{++} , Cd^{++} , Cu^+ , Ca^{++} , Cs^+ , Fe^{++} , Co^{++} , Pb^{++} , Mn^{++} , Rb^+ , Ag^+ , Sr^{++} , Tl^+ und Zn^{++} . Vorzugsweise ist "A" das Ammoniumkation. Das Zeolithmaterial kann mit dem Fluorsilikatsalz in einer Menge von wenigstens 0,0075 Mol je 100 g Zeolithmaterial in Kontakt gebracht werden. Der pH-Wert liegt zweckmäßig zwischen 3 und 7. Ein Beispiel für das vorstehend beschriebene Dealuminierungsverfahren, das auch als AHS-Behandlung bezeichnet wird, ist in der US-A-5,157,191 beschrieben.

[0025] Wenn Zeolithkristallite verwendet werden, die einer Dealuminierungsbehandlung unterworfen worden sind, ist das Bindemittelmateriale vorzugsweise ein solches Material, das in den modifizierten Zeolithkristallit keine Acidität einführt. Ein derartiges Bindemittelmateriale ist vorzugsweise das zuvor beschriebene hochschmelzende Oxid mit niedriger Acidität, das im wesentlichen frei von Aluminium ist. Es hat sich gezeigt, daß eine gesteigerte mechanische Festigkeit des Katalysatorextrudats erhalten wird, wenn die Herstellung nach dieser Folge von Verfahrensschritten erfolgt.

[0026] Zur Erzielung einer optimalen katalytischen Aktivität werden kleine Kristallite verwendet. Es hat sich gezeigt, daß die Kombination von kleinen Kristalliten mit einer Oberflächendealuminierungsbehandlung, insbesondere der AHS-Behandlung, wie vorstehend beschrieben, zu einem aktiveren Katalysator führt, verglichen mit dem gleichen, aber nicht-dealuminierten Katalysator. Es werden Katalysatoren mit einer Kristallitgröße zwischen 0,05 und 0,2 μm verwendet, die einer Dealuminierungsbehandlung unterworfen worden sind. Die Erfindung ist auch auf die neuen Katalysatorzusammensetzungen gerichtet, die derartige kleine, Oberflächen-dealuminierte Zeolithkristallite und Bindemittelmateriale mit niedriger Acidität aufweisen, und auf deren Anwendung in Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren, gegebenenfalls auch mit einem Gehalt an einem Gruppe VIII oder Gruppe VIB-Metall, zu denen Beispiele oben angeführt sind. Geeignete Verfahren sind das katalytische Entwachsen, die Hydroisomerisation und das Hydrocracken.

[0027] Ein Nachteil einer Katalysatorzusammensetzung, die einen niedrigen Gehalt an Metallosilikatkristalliten aufweist, liegt darin, daß die Druckfestigkeit nicht immer genügend hoch ist, um für die praktische Anwendung geeignet zu sein. Zur Überwindung dieses Problem es haben die Anmelder nunmehr ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung derartiger Katalysatoren mit einer verbesserten Druckfestigkeit gefunden, wie es in der Folge beschrieben wird. Das Verfahren ist besonders bei Anwendung eines hochschmelzenden Bindemittels mit niedriger Acidität geeignet. Dieses Verfahren umfaßt die folgenden Schritte:

- (a) Bereiten einer extrudierbaren Masse, die ein im wesentlichen homogenes Gemisch aus Metallosilikatkristalliten, Wasser, einer Quelle für das hochschmelzende Oxidbindemittel mit niedriger Acidität umfaßt und als ein Gemisch aus einem Pulver und einem Sol vorliegt,
- (b) Extrudieren der aus Schritt (a) resultierenden extrudierbaren Masse,
- (c) Trocknen des aus Schritt (b) resultierenden Extrudats und
- (d) Kalzinieren des aus Schritt (c) resultierenden getrockneten Extrudats.

[0028] Nach dem vorstehenden Verfahren erhaltene Katalysatorteilchen weisen eine erhöhte Druckfestigkeit auf. Dies ist von Vorteil, weil derartige Katalysatoren typisch in einem Reaktor mit einem gepackten Bett angewendet werden. Zuzufolge der normalerweise hohen Arbeitsdrücke und Massenströme in dem Reaktor werden feste Katalysatorteilchen benötigt.

[0029] Die Beschreibung des vorstehenden Verfahrens wird sich in der Folge nur auf ein Siliciumoxidbindemittel beziehen. Es versteht sich, daß die nachstehend angeführten bevorzugten Bedingungen, sofern zutreffend, sich auch auf andere mögliche Bindemittel erstrecken, als sie hier beschrieben sind.

[0030] Vorzugsweise ist das Kieselsäuresol ein saures Kieselsäuresol. Das saure Kieselsäuresol kann eine

beliebige kolloidale Kieselsäure mit einem pH-Wert von kleiner als 7 sein. Wenn ein pH-Wert angeführt ist, so ist der pH-Wert gemeint, wie er in Wasser von 18°C bestimmt wird. Ein Beispiel für ein geeignetes saures Kieselsäuresol ist Nyacol 2034DI (Handelsmarke der PQ Corp, Valley Forge, Pennsylvania) oder Ultra-Sol 7H (Handelsmarke der RESI Inc, Newark). Das Kieselsäurepulver kann ein im Handel erhältliches Kieselsäurepulver sein, beispielsweise Sipernat 22 oder 50 (Handelsmarke der Degussa AG), Nasilco Ultrasil VN3SP oder HiSil 233 EP (Handelsmarke der PPG Industries). Die Teilchen des festen Kieselsäurepulvers weisen vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von 10 µm bis 200 µm auf.

[0031] Die Oberfläche des sauren Kieselsäuresol-Teilchens trägt -OH-Gruppen. Es wird angenommen, daß zur Erzielung eines Katalysatorteilchens mit einer noch höheren Festigkeit es wesentlich ist, daß während des Mischens der Komponenten im Schritt (a) einige oder alle dieser Gruppen zu -O⁻-Gruppen umgewandelt werden. Dies wird vorzugsweise durch Zusetzen einer Aminverbindung im Schritt (a) erreicht. Weiterhin wurde gefunden, daß dann, wenn eine Aminverbindung unmittelbar vor Ausführung von Schritt (b) zugesetzt wird, ein noch viel stärkeres Katalysatorteilchen erhalten wird. Es wird angenommen, ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, daß der festere Katalysator deshalb erhalten wird, weil nicht sämtliche -OH-Gruppen auf der Solteilchenoberfläche zu -O⁻-Gruppen umgewandelt worden sind. Der Schritt (a) wird somit vorteilhaft dadurch ausgeführt, daß zunächst der Zeolith und das saure Kieselsäuresol zu einem ersten homogenen Gemisch vermischt werden und anschließend zu dem ersten homogenen Gemisch die Aminverbindung derart zugesetzt wird, daß der pH-Wert des resultierenden zweiten Gemisches von unter 7 auf einen Wert von über 8 angehoben wird. Durch zielgerichtetes Experimentieren kann der Fachmann leicht feststellen, welcher der optimale Zeitpunkt im Schritt (a) für das Zusetzen der Aminverbindung ist. Als eine Richtschnur wird es bevorzugt, die Aminverbindung während der zweiten Zeithälfte zuzusetzen, und stärker bevorzugt im letzten Viertel der zum Vermischen der Komponenten im Schritt (a) benötigten Zeit. Am meisten bevorzugt wird die Aminverbindung innerhalb von 20 Minuten vor dem Ausführen von Schritt (b) zugesetzt.

[0032] Die extrudierbare Masse im Schritt (a) sollte eine ausreichende Viskosität besitzen, um zu Formen extrudiert zu werden. Der Fachmann wird wissen, wie ein derartiges pastenförmiges Gemisch erzielt wird. Beispielsweise kann durch Zusetzen von Wasser im Schritt (a) die Viskosität erniedrigt werden. Der Wassergehalt des Sols kann zwischen 60 und 80 Gew.-% betragen. Vorzugsweise liegt der Wassergehalt der extrudierbaren Masse, wie sie im Schritt (a) erhalten wird, nicht über 60% und beläuft sich vorteilhaft auf wenigstens 35 Gew.-%.

[0033] Zur Gewinnung von noch festeren Katalysatoren wird es bevorzugt, die Menge an eingesetztem saurem Kieselsäuresol gegenüber der Menge an verwendetem Kieselsäurepulver zu maximieren, während noch immer eine ausreichende Viskosität der extrudierbaren Masse erreicht wird. Die optimale anzuwendende Menge an Kieselsäurepulver wird von dem Zeolithgehalt abhängen, wobei bei einem niedrigen Zeolithgehalt des Katalysators mehr an Kieselsäurepulver einzusetzen sein wird. Der Fachmann kann leicht die optimale Zusammensetzung unter Berücksichtigung der vorstehenden Lehre festlegen.

[0034] Die Aminverbindung ist vorzugsweise eine Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel $R^1R^2R^3N$, worin R^1 bis R^3 Wasserstoff und/oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sein können. Beispiele sind Ammoniak, Methylethylamin, Triethylamin, von denen Ammoniak am meisten bevorzugt wird. Die Aminverbindung sollte vorzugsweise in einer solchen Menge zugesetzt werden, daß der pH-Wert der Masse auf alkalische Bedingungen angehoben wird. Bevorzugte Bedingungen sind ein pH-Wert des im Schritt (a) erhaltenen Gemisches von über 8. Der pH-Wert wird kleiner als 14 sein.

[0035] Der Schritt (a) kann beispielsweise bei Umgebungsbedingungen ausgeführt werden, indem zunächst der Zeolith, gewünschtenfalls das Kieselsäurepulver und das saure Kieselsäuresol vermischt werden, anschließend eine Aminverbindung zugesetzt wird und gewünschtenfalls ein plastifizierendes Mittel am Ende von Schritt (a) zugesetzt wird. Das plastifizierende Mittel wird zur Erhöhung der Viskosität des Gemisches verwendet, um eine extrudierbare Masse zu erhalten. Geeignete plastifizierende Mittel sind beispielsweise Dextrose, Gelatine, Glucose, Klebstoffe, Gummen, Salze, Wachse, Stärke und Celluloseether. Einige typische Celluloseether-Bindemittel sind Methylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxyethylmethylcellulose, Hydroxybutylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose und Gemische davon. Methylcellulose und/oder Methylcellulosederivate sind in der Praxis der vorliegenden Erfindung als organische Bindemittel besonders geeignet, wobei Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder Kombinationen davon bevorzugt werden. Bevorzugte Quellen für Celluloseether sind Methocel A4M, F4M, F240 und K75M (Handelsmarken der Dow Chemical Co).

[0036] Die Extrusion im Schritt (b) kann nach wohlbekannten Verfahren erfolgen, wie beispielsweise in Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGRAW-HILL International Editions, 6. Aufl., 1984, S. 8-60 bis 8-66 und in Particle Size Enlargement, Handbook of Powder Technology, Bd. 1, Elsevier, 1980, S. 112-121, dargestellt wird. Beispiele für derartige Verfahren sind eine mit einem Schneckenextruder, einem Platten- oder Kolbenextruder ausgeführte Extrusionsvorgänge. Die Extrudate können eine Vielzahl von Formen und Größen annehmen.

[0037] Der Trocknungsschritt (c) und der Kalzinierungsschritt (d) können nach dem Fachmann wohlbekannten Bedingungen ausgeführt werden. Beispielsweise kann der Schritt (c) bei einer Temperatur von wenigstens 60°C bis etwa 250°C während einer zum Trocknen des Extrudats ausreichenden Zeit erfolgen, beispielsweise während wenigstens einer Stunde. Der Kalzinierungsschritt (d) kann beispielsweise an Luft oder in einem anderen Inertgas bei Temperaturen im Bereich von 250°C bis 850°C während einer Zeitdauer erfolgen, die beispielsweise von etwa 1 bis etwa 48 Stunden oder mehr beträgt.

[0038] Die Erfindung bezieht sich auch auf eine Katalysatorzusammensetzung mit der gesteigerten Druckfestigkeit, wie sie nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich ist, und auf deren Anwendung in Hydrokonversionsverfahren.

[0039] Das im katalytischen Entwachsungsverfahren gemäß der Erfindung erhaltene Produkt kann gewünschtenfalls einer Hydrofinishing-Behandlung unterzogen werden. Das Hydrofinishing ist in der Technik bekannt, und Beispiele für geeignete Hydrofinishing-Behandlungen werden beispielsweise in US-A-5,139,647, WO-A-9201657 und WO-A-9201769 offenbart. Generell umfaßt das Hydrofinishing ein Inkontaktbringen eines Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials, in diesem Falle eines das entwachste Schmiermittelgrundöl umfassenden Einsatzmaterials, mit einem Hydrierkatalysator unter verhältnismäßig milden Bedingungen, um wenigstens einen Teil der noch im entwachsenen Grundöl vorliegenden Aromaten abzusättigen. Geeignete Katalysatoren sind die normalerweise für diesen Zweck angewendeten Katalysatoren, wobei Katalysatoren auf Edelmetallbasis, wie solche, die Pt und/oder Pd, aufgebracht auf einen amorphen Siliciumoxid-Aluminiumoxidträger, oder Pt auf einem Aluminiumoxidträger umfassen, bevorzugte Optionen darstellen. Die Bedingungen für das Hydrofinishing sehen normalerweise Betriebstemperaturen von bis zu 350°C und vorzugsweise zwischen 150 und 300°C, Betriebsdrücke von 10 bis 200 bar und gewichtsbezogene stündliche Raumgeschwindigkeiten von 0,5 bis 7,5 kg/l/h vor.

[0040] Der Abstrom aus dem katalytischen Entwachsungsverfahren oder gegebenenfalls der Abstrom aus einer anschließend vorgenommenen Hydrofinishing-Behandlung wird in eine gasförmige Fraktion und eine flüssige Fraktion aufgetrennt. Eine derartige Auftrennung oder Fraktionierung kann nach konventionellen Methode erfolgen, wie durch Destillation unter Atmosphärendruck oder vermindertem Druck. Von diesen wird eine Destillation unter vermindertem Druck, einschließlich Vakuumflashen und Vakuumdestillation, am zweckmäßigsten angewendet. Der Schnittpunkt bzw. die Schnittpunkte der Destillatfraktion(en) wird/werden derart ausgewählt, daß jedes aufgefangene Produktdestillat die gewünschten Eigenschaften für seine vorgesehene Anwendung aufweist. Für Schmiermittelgrundöle wird der Schnittpunkt normalerweise wenigstens 280°C betragen und wird normalerweise nicht über 400°C liegen, wobei der genaue Schnittpunkt durch die gewünschten Produkteigenschaften, wie Flüchtigkeit, Viskosität, Viskositätsindex und Pourpoint, bestimmt werden.

[0041] Die Erfindung wird nunmehr mit den nachfolgenden, nicht beschränkenden Beispielen erläutert.

Beispiel 1

[0042] Ein dealuminiertes, mit Siliciumoxid gebundener ZSM-5-Katalysator (10 Gew.-% dealuminiertes ZSM-5, 90 Gew.-% Siliciumoxidbindemittel) wurde nach der folgenden Vorgangsweise hergestellt. ZSM-5 (mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 50) wurde mit einem Siliciumoxidbindemittel extrudiert (10 Gew.-% ZSM-5, 90 Gew.-% Siliciumoxidbindemittel). Die Extrudate wurden bei 120°C getrocknet. Eine Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (45 ml einer 0,077 N Lösung pro Gramm ZSM-5-Kristallite) wurde auf die Extrudate gegossen. Das Gemisch wurde dann unter Rückfluß 17 Stunden lang mit einem milden Rühren über den Extrudaten auf 100°C erhitzt. Nach dem Filtrieren wurden die Extrudate zweimal mit entionisiertem Wasser gewaschen, 2 Stunden bei 120°C getrocknet und dann 2 Stunden bei 480°C kalzinert. Der so erhaltene dealuminierte ZSM-5 hatte ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 26,0.

[0043] Das solcherart erhaltene Extrudat wurde mit einer wäßrigen Lösung von Platintetraminhydroxid imprägniert, mit anschließendem Trocknen (2 Stunden bei 120°C) und Kalzinieren (2 Stunden bei 300°C). Der Katalysator wurde durch Reduzieren des Platins unter einem Wasserstoffdurchsatz von 100 l/h bei einer Tempe-

ratur von 350°C während 2 Stunden aktiviert. Der erhaltene Katalysator umfaßte 0,7 Gew.-% Pt, aufgebracht auf den dealuminierten, mit Siliciumoxid gebundenen ZSM-5.

[0044] Ein hydrogecracktes wachsartiges Raffinat mit den in Tabelle I angeführten Eigenschaften wurde in Gegenwart von Wasserstoff mit dem dealuminierten, mit Siliciumoxid gebundenen ZSM-5-Katalysator bei einer Temperatur von 310°C, einem Auslaßdruck von 40 bar, einer WHSV von 1,0 kg/l × h und bei einem Wasserstoffgasdurchsatz von 700 NI/kg in Kontakt gebracht. Aus dem Abstrom wurden die gasförmigen Komponenten durch Vakuumflashen bei einer Schnitttemperatur von 300°C abgetrennt. Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle I Eigenschaften von hydrogecracktem wachsartigem Raffinat

Dichte 70/4	0,817	Siedepunktverteilung	
		(Gew.-%)	
Vk40 (cSt)	21,8	IBP-380°C	10
Vk100 (cSt)	4,51	380-420°C	40
VI	121	420-470°C	40
Schwefel (ppmw)	2,9	470-FBP°C	10
Stickstoff (ppmw)	< 1		
Pourpoint (°C)	+27	IBP (°C)	334
Wachsgehalt (Gew.-%)	16,7	FBP (°C)	538

[0045] Vk40 ist die bei 40°C bestimmte kinematische Viskosität; Vk100 ist die kinematische Viskosität bei 100°C.

Beispiel 2

[0046] Das Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß der Gehalt an ZSM-5 30 Gew.-% betrug. Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle II angegeben.

Beispiel 2a

[0047] Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß ein Katalysator verwendet wurde, der aus 90 Gew.-% Siliciumoxidbindemittel, 10 Gew.-% ZSM-12-Pulver und einer Platinbeladung von 0,7 Gew.-% bestand. Die Kristallgröße der ZSM-12-Kristallite betrug 1 µm, und das Extrudat wurde wie in Beispiel 1 dealuminiert. Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle II angegeben.

Beispiel 2b

[0048] Das Beispiel 2a wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß die Kristallgröße zwischen 0,1 und 0,2 µm betrug. Siehe Tabelle II für weitere Ergebnisse.

Beispiel 2c

[0049] Das Beispiel 2b wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß zur Herstellung des Katalysators keine Dealuminierungsbehandlung ausgeführt wurde. Siehe Tabelle II für weitere Ergebnisse.

Vergleichsversuch A

[0050] Das Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Menge an ZSM-5-Kristalliten in dem Katalysator auf 60 Gew.-% erhöht wurde. Der resultierende Katalysator umfaßte 0,7 Gew.-% Pt, aufgebracht

auf den dealuminierten, mit Siliciumoxid gebundenen ZSM-5-Katalysator. Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle II angeführt.

Tabelle II Produkteigenschaften

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 2a	Beispiel 2b	Beispiel 2c	Vergleichs- versuch A
Katalysator	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-12 Größe= 1-2 μm	ZSM-12 Größe= 0,1-0,2 μm	ZSM-12 Größe= 0,1-0,2 μm ohne AHS	ZSM-5
Reaktions- temperatur	310°C	309°C	358°C	312°C	350°C	294°C
Ausbeute (Gew.-%)	80	78	91	91	82,4	75,6
Gasbildung (Gew.-%)	4,3	5,5	2,9	3,6	3,6	7,6
Pourpoint (°C)	-16	-16	-16	-16	-16	-16
VI	105	104	108	108	105	101

Beispiel 3

[0051] Das Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle von ZSM-5 10 Gew.-% SSZ-32 eingesetzt wurden und daß die Dealuminierung in folgender Weise vorgenommen wurde: 0,353 g Ammoniumhexafluorsilikat wurde in 1.420 ml entionisiertem Wasser aufgelöst. Diese Lösung wurde dann 17 Stunden lang über 45 g Extrudate bei Umgebungstemperatur geführt. Nach der Abtrennung von der Lösung wurden die Extrudate mit entionisiertem Wasser gewaschen, 2 Stunden lang bei 150°C getrocknet und dann 2 Stunden lang bei 480°C kalziniert. Die Platinbeladung war die gleiche wie in Beispiel 1.

[0052] Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle III angeführt.

Vergleichsversuch B

[0053] Der Vergleichsversuch A wurde wiederholt, außer daß 70 Gew.-% SSZ-32 verwendet wurden. Die Dealuminierung wurde in folgender Weise ausgeführt: 2,68 g Ammoniumhexafluorsilikat wurden in 1.562 ml entionisiertem Wasser aufgelöst. Diese Lösung wurde dann 17 Stunden lang über 49,5 g Extrudate bei Umgebungstemperatur geführt. Nach der Abtrennung von der Lösung wurden die Extrudate mit entionisiertem Wasser gewaschen, 2 Stunden lang bei 150°C getrocknet und dann 2 Stunden lang bei 480°C kalziniert. Die Beladung mit Platin erfolgte wie im Beispiel 1.

[0054] Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle III angeführt.

Tabelle III

	Beispiel 3	Vergleichsversuch B
Arbeitstemperatur	317°C	305°C
Ausbeute (Gew.-%)	85,7	79,2
Vk40 (cSt)	24,57	27,34
Vk100 (cSt)	4,68	4,93
Gasbildung (Gew.-%)	2,6	7,5
Pourpoint (°C)	-25	-24
VI	108	104

Beispiel 4

[0055] Das Beispiel 2 wurde bei 313°C wiederholt, ausgehend von einem hydrogecrackten wachsartigen Raffinat mit den in Tabelle IV aufgelisteten Eigenschaften. Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle V angeführt.

Tabelle IV Eigenschaften von hydrogecracktem wachsartigem Raffinat

Dichte 70/4	0,8416	Siedepunktverteilung (Gew.-%)	
Vk80 (cSt)	14,6	IBP-440°C	10
Vk100 (cSt)	8,709	440-469°C	30
Vk120 (cSt)	6,021	469-518°C	40
Schwefel (ppmw)	95	518-FBP°C	20
Stickstoff (ppmw)	1,1		
Pourpoint (°C)	+41	IBP (°C)	366
Wachsgehalt (Gew.-%)	30	FBP (°C)	587

Beispiel 5

[0056] Das Beispiel 4 wurde wiederholt, worin ein Katalysator zum Einsatz gelangte, der 10 Gew.-% Zeolith vom TON-Typ und 90 Gew.-% Siliciumoxid enthielt. Es wurde keine Dealuminierungsbehandlung angewendet. Die Zeolith-Kristallite vom TON-Typ wurden wie nachstehend beschrieben hergestellt. Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle V angegeben.

Herstellung der Kristallite vom TON-Typ:

[0057] Es wurden zwei Gemische A und B bereitet. Lösung A: Eine Lösung von 6,66 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 13,65 g KOH (85 Gew.-%), 4,11 g RbOH (50 Gew.-%) und 32,4 g 1,6-Diaminohexan in 325 g entmineralisiertem Wasser wurde in einem Polyethylen (PE)-Behälter bereitet. Lösung B: 150 g Ludox AS-40 (Handelsmarke von Du-Pont) und 240 g entmineralisiertes Wasser wurden in einem PE-Behälter vermischt.

[0058] Unter Rühren wurde die Lösung B zur Lösung A zugesetzt, und 0,3 g ZSM-22-Saatkristalle wurden zugefügt. Nach der Zugabe der Saatkristalle wurde das Rühren 10 Minuten lang fortgeführt. Das resultierende Synthesegel wurde in einen 1 Liter-Rührautoklav mit Teflonauskleidung eingebracht. Die molare Zusammensetzung des solcherart bereiteten Synthesegemisches war wie folgt: 100 SiO_2 : Al_2O_3 :27,87 R:10,67 K_2O :1,0 Rb_2O :3680 H_2O , worin R für 1,6-Diaminohexan steht.

[0059] Der Autoklav wurde verschlossen und der Rührer wurde auf 600 UpM eingestellt. Das Synthesegemisch wurde innerhalb von 2 Stunden von Raumtemperatur auf 156°C erhitzt. Das Synthesegemisch wurde 60 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten.

[0060] Nach der Synthese wurden die Zeolithkristalle durch Filtrieren isoliert und mit entmineralisiertem Wasser gewaschen. Die Röntgenbeugungsanalyse ergab, daß das Produkt hervorragend kristallines TON ohne irgendeine andere kristalline Verunreinigung war. Die Reinheit war sehr hoch; es wurden keine ZSM-5-und/oder Cristobalitverunreinigungen aufgefunden.

Vergleichsversuch C

[0061] Das Beispiel 5 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß hier ein Katalysator eingesetzt wurde, der ausgehend von einem Extrudat mit einem Gehalt an 60 Gew.-% Zeolith vom TON-Typ und 40 Gew.-% Siliciumoxidbindemittel hergestellt worden war. Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle V angeführt.

Tabelle V

	Beispiel 4	Beispiel 5	Vergleichsversuch C
Extrudat	30 Gew.-% ZSM-5 70 Gew.-% Silica	10 Gew.-% TON 90 Gew.-% Silica	60 Gew.-% TON 40 Gew.-% Silica
Metallbeladung im fertigen Katalysator	0,7 Gew.-% Pt	0,7 Gew.-% Pt	0,7 Gew.-% Pt
Arbeitstemperatur (°C)	313	340	316
Ölausbeute (Gew.-%)	86	90	88
Gasbildung (Gew.-%)	5,7	3,7	5,8
VI	90	97	94
Pourpoint (°C)	-9	-9	-9

[0062] Die anschließenden Beispiele erläutern die Herstellung eines Katalysators mit einem niedrigen Aluminosilikatzeolithgehalt und einer hohen Druckfestigkeit.

Vergleichsversuch D

[0063] Auf Trockenbasis wurden 60 Gew.-Teile ZSM-5 (CBV8014, erhalten von Zeolyst International) innig mit 15 Gew.-Teilen amorphem gefälltem Siliciumoxidpulver (Sipernat-50, erhalten von Degussa) und mit 25 Gew.-Teilen saurer kolloidaler Kieselsäure (Nyacol 2034DI, erhalten von PQ Corporation) vermischt; es wurde ein homogenes Gemisch durch Mahlen erhalten. Der Gesamtfeuchtigkeitsgehalt des Gemisches wurde mit entionisiertem Wasser auf 55 Gew.-% eingestellt.

[0064] 5 Minuten vor dem Extrudieren wurde zu der extrudierbaren Masse ein Plastifizierungsmittel auf Methocelbasis (mit einem Gehalt an 2,1 Gew.-% Methocel) in einem Verhältnis von 7/100 von der Methocelquelle in Bezug auf die Zeolithtrockenmasse zugesetzt. Das Gemisch wurde extrudiert, um zylinderförmige Extrudate mit einem Durchmesser von 1,6 mm zu erhalten. Anschließend wurden die Extrudate bei 120°C typisch 2 Stunden lang an Luft getrocknet und dann 5 Stunden lang bei 800°C kalziniert.

[0065] Die Flachplatten-Druckfestigkeit wurde gemessen, indem jene Kraft in N/cm bestimmt wurde, bei der das Zylinderextrudat zwischen zwei parallelen Flachplatten gebrochen wurde. Das zylinderförmige Extrudat wurde derart zwischen den Platten angeordnet, daß die Zylinderachse parallel zu den Platten war. Diese Vorgangsweise wurde 40 Mal wiederholt und die Durchschnittskraft, bei der der Bruch auftrat, war die resultierende Flachplattendruckfestigkeit (Flat Plate Crushing Strength, FPCS). In diesem Beispiel wurde eine FPCS von

60 N/cm ermittelt. Siehe auch Tabelle VI.

Beispiel 6

[0066] Der Vergleichsversuch D wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß der ZSM-5-Gehalt 30 Gew.-% betrug, der Gehalt an Siliciumoxidpulver 35 Gew.-% ausmachte und der Gehalt an saurem Kieselsäuresol 35 Gew.-% betrug. Es wurde eine FPCS von 86 N/cm ermittelt. Als Ergebnis des niedrigeren ZSM-5-Gehaltes, verglichen mit dem Vergleichsversuch D, würde man eine niedrigere FPCS erwarten. Die auftretende höhere FPCS ist das Ergebnis des größeren Gehaltes an saurem Kieselsäuresol, verglichen mit dem Vergleichsversuch D. Die FPCS ist jedoch für eine kommerzielle Anwendung nicht ausreichend hoch genug. Ein Wert von über 100 N/cm ist wünschenswert. Siehe auch Tabelle VI.

Beispiel 7

[0067] Das Beispiel 6 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß anstelle von saurem Kieselsäuresol die gleiche Menge an basischer kolloidaler Kieselsäure vom Typ Ludox HS-30 verwendet wurde. Die Flachplattendruckfestigkeit belief sich auf 80 N/cm.

Beispiel 8

[0068] Das Beispiel 6 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß nach dem Mischen von ZSM-5, Siliciumoxidpulver und saurer kolloidaler Kieselsäure Ammoniak zugesetzt wurde. Es wurde das Ammoniak als eine 2,5 gew.-%-ige wäßrige Lösung in einem Verhältnis von 1/12 Ammoniaklösung in Bezug auf die Zeolithtrockenmasse zugesetzt. Der resultierende pH-Wert lag bei 8,8. Nach dem Zusetzen des Ammoniaks wurde das Mischen 35 Minuten lang fortgeführt, bevor extrudiert wurde. Die Flachplattendruckfestigkeit betrug 122 N/cm. Siehe auch Tabelle VI.

Beispiel 9

[0069] Das Beispiel 8 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß Ammoniak 35 Minuten nach dem Mischen von ZSM-5, Siliciumoxidpulver und saurer kolloidaler Kieselsäure zugesetzt wurde. Nach dem Zusetzen von Ammoniak wurde das Mischen 10 Minuten lang fortgeführt, bevor extrudiert wurde. Die Flachplattendruckfestigkeit betrug 178 N/cm.

Tabelle VI

Versuch	ZSM-5-Gehalt (Gew.-%)	Silica-pulver (Gew.-%)	Silica-sol (Gew.-%)	Acidität des eingesetzten Silicasols	Ammoniak-zusatz	FPCS (N/cm)
Vergleich D	60	15	25	sauer	nein	60
Beispiel 6	30	35	35	sauer	nein	86
Beispiel 7	30	35	35	basisch	nein	80
Beispiel 8	30	35	35	sauer	35 Minuten vor Extrusion	122
Beispiel 9	30	35	35	sauer	10 Minuten vor Extrusion	178

Beispiel 10

[0070] Der in Beispiel 9 hergestellte Katalysator wurde in einem katalytischen Entwachsungsverfahren eingesetzt, wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute und Selektivität waren die gleichen wie in diesem Beispiel, außer daß die zur Erzielung der gleichen Pourpoint-Erniedrigung erforderliche Temperatur um etwa 10°C höher war.

Beispiel 11

[0071] Ein wachshältiges Einsatzmaterial, das nach einem Fischer-Tropsch-Verfahren und einer anschließenden milden Hydrokonversionsbehandlung erhalten worden war und die in Tabelle VII angeführten Eigenschaften aufwies, wurde mit einem Katalysator in Kontakt gebracht, der aus 30 Gew.-% dealuminiertem ZSM-5, 70 Gew.-% Siliciumoxid und 0,7 Gew.-% Platin bestand. Der Träger wurde gemäß Beispiel 9 hergestellt, und die Metallimprägnierung wurde gemäß Beispiel 1 vorgenommen. Das Kontaktieren erfolgt in Gegenwart von Wasserstoff bei einer Temperatur von 296°C, einem Auslaßdruck von 50 bar, einer WHSV von 1,0 kg/l × h und bei einer Wasserstoffgasmenge von 750 NI/kg Einsatzmaterial. Die gasförmigen Komponenten wurden durch Vakuumflashen bei einer Schnittemperatur von 390°C aus dem Abstrom abgetrennt. Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle VIII angeführt.

Tabelle VII

Dichte 70/4	0,784	Siedebereich (°C)	
Vk100 (cSt)	6,244	IBP	290
Pourpoint (°C)	+40	50 Vol.-%	466
		FBP	701

Tabelle VIII

	Beispiel 11
Arbeitstemperatur	296°C
Ausbeute (Gew.-%)	45
Vk40 (cSt)	58,62
Vk100 (cSt)	9,75
Gasbildung (Gew.-%)	12
Pourpoint (°C)	-30
VI	151

Beispiel 12

[0072] Ein wachshältiges Einsatzmaterial, bei dem es sich um das schwere Produkt eines Hydrocrackverfahrens (Hydrowax) handelte, dessen Primärprodukte Mitteldestillate sind, das die in Tabelle IX angeführten Eigenschaften aufwies, wurde mit einem Katalysator, wie er in Beispiel 11 verwendet wurde, in Gegenwart von Wasserstoff bei einer Temperatur von 330°C, einem Auslaßdruck von 40 bar, einer WHSV von 1 kg/l × h und bei einer Wasserstoffgasmenge von 500 NI/kg Einsatzmaterial in Kontakt gebracht. Die gasförmigen Komponenten wurden durch Vakuumflashen bei einer Schnittemperatur von 390°C aus dem Abstrom abgetrennt. Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle X angeführt.

Tabelle IX

Dichte 70/4	0,821	Siedebereich (°C)	
Vk100 (cSt)	4,166	IBP	202
Pourpoint (°C)	+36	50 Vol.-%	417
		FBP	587

Tabelle X

	Beispiel 12
Arbeitstemperatur	330°C
Ausbeute (Gew.-%)	48,1
Vk40 (cSt)	58,13
Vk100 (cSt)	7,70
Gasbildung (Gew.-%)	1,1
Pourpoint (°C)	-12
VI	95

Beispiel 13

[0073] Ein Einsatzmaterial, das die Eigenschaften eines gefinischen Grundöls, wie in Tabelle XI aufgelistet, aufwies, wurde mit einem Katalysator, wie in Beispiel 11 verwendet, in Gegenwart von Wasserstoff bei einer Temperatur von 340°C, einem Auslaßdruck von 40 bar, einer WHSV von 1 kg/l × h und einer Wasserstoffgasmenge von 500 NI/kg Einsatzmaterial in Kontakt gebracht. Die Eigenschaften des erhaltenen Schmiermittelgrundölproduktes und die Ausbeute des katalytischen Entwachsungsversuches sind in Tabelle XII angeführt.

Tabelle XI

Dichte 15/4	0,826	Siedebereich (°C)	
Vk100 (cSt)	5,134	IBP	353
Pourpoint (°C)	-19	50 Vol.-%	451
		FBP	617

Tabelle XII

	Beispiel 11
Arbeitstemperatur	340°C
Ausbeute (Gew.-%)	74,3
Vk40 (cSt)	25,98
Vk100 (cSt)	5,214
Gasbildung (Gew.-%)	17,1
Pourpoint (°C)	-36
VI	136

Patentansprüche

1. Verfahren zum katalytischen Entwachsen eines wachsartige Moleküle umfassenden Kohlenwasserstoff-einsatzmaterials durch Inkontaktbringen des Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials unter katalytischen Entwachsungsbedingungen mit einer Katalysatorzusammensetzung, die Metallosilikatkristallite mit einem Constraint Index von 2 bis 12, ein hochschmelzendes Oxidbindemittel mit niedriger Acidität, das im wesentlichen frei von Aluminium ist, und eine Hydrierkomponente umfaßt, worin das Gewichtsverhältnis der Metallosilikatkristallite zum Bindemittel von 5:95 bis 35:65 beträgt und die Größe der Metallosilikatkristallite von 0,05 bis 0,2 µm beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Gewichtsverhältnis der Metallosilikatkristallite zum Bindemittel von 10:90 bis 30:70 beträgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, worin das Bindemittel Siliciumdioxid ist.

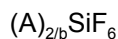
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Metallosilikatkristallite eine mikroporöse kristalline Struktur aufweisen und als aus dreidimensionalen Gitterwerken von tetraedrischen SiO_4 -Einheiten und tetraedrischen M-Einheiten oder tetraedrischen SiO_4 -Einheiten und octaedrischen M-Einheiten aufgebaut definiert sind, welche Einheiten über Sauerstoffatome an den Eckpunkten verknüpft sind und worin M für Al, Fe, B, Ga oder Ti oder Kombinationen dieser Atome steht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin die Metallosilikatkristallite Aluminosilikatzeolithkristallite sind.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin die Aluminosilikatzeolithkristallite ein Zeolith vom MFI-Typ, ein Zeolith der Ferrieritgruppe, ein Zeolith vom TON-Typ, ein Zeolith vom MTW-Typ oder ein Zeolith vom MTT-Typ sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 6, worin die Aluminosilikatzeolithkristallite einer Dealuminierungsbehandlung unterworfen worden sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin die dealuminierten Aluminosilikatzeolithkristallite durch Inkontaktbringen der Aluminosilikatzeolithkristallite mit einer wäßrigen Lösung eines Fluorsilikatsalzes erhalten werden, worin das Fluorsilikatsalz durch die Formel:



dargestellt wird, worin 'A' ein von H^+ verschiedenes metallisches oder nichtmetallisches Kation mit der Valenz 'b' ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, worin das nichtmetallische Kation Ammonium ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin ein Extrudat aus den Aluminosilikatzeolithkristalliten und dem Bindemittel mit der wäßrigen Lösung des Fluorsilikatsalzes in Kontakt gebracht wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial eine mit Wasserstoff behandelte Vakuumdestillatfraktion, die zwischen 300 und 620°C siedet, ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial ein wachshältiges Einsatzmaterial ist, das nach einem Fischer-Tropsch-Verfahren erhalten worden ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial ein wachshältiges schweres Produkt aus einem Hydrocracker ist, dessen Hauptprodukte Mitteldestillate sind.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial ein Paraffingatsch ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, worin die Hydrierkomponente Palladium, Platin, Nickel und/oder Kobalt in sulfidischer, oxidischer und/oder elementarer Form ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, worin das Produkt aus dem Entwachsungsverfahren einer Hydrofinishing-Behandlung unterworfen wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, worin die Katalysatorzusammensetzung durch Vornahme wenigstens der folgenden Schritte erhalten wird:

- (a) Bereiten einer extrudierbaren Masse, die ein im wesentlichen homogenes Gemisch aus Metallosilikatkristalliten, Wasser, einer Quelle für das hochschmelzende Oxidbindemittel mit niedriger Acidität umfaßt und als ein Gemisch aus einem Pulver und einem Sol vorliegt,
- (b) Extrudieren der aus Schritt (a) resultierenden extrudierbaren Masse,
- (c) Trocknen des aus Schritt (b) resultierenden Extrudats und
- (d) Kalzinieren des aus Schritt (c) resultierenden getrockneten Extrudats.

18. Katalysatorzusammensetzung, umfassend ein Siliciumdioxidbindemittel, 0,2 bis 3 Gew.-% Platin, Metallosilikatkristallite mit einem Constraint Index von 2 bis 12, worin das Gewichtsverhältnis der Metallosilikatkristallite zum Bindemittel von 5:95 bis 35:65 beträgt und die Größe der Metallosilikatkristallite von 0,05 bis 0,2

µm beträgt.

19. Katalysator nach Anspruch 18, worin die Metallosilikatkristallite ein Zeolith vom MFI-Typ, ein Zeolith der Ferrieritgruppe, ein Zeolith vom TON-Typ, ein Zeolith vom MTW-Typ oder ein Zeolith vom MTT-Typ sind.

20. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 19, worin die Kristallite vom MTW-Typ sind.

21. Katalysatorzusammensetzung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, worin die Katalysatorzusammensetzung durch Vornahme wenigstens der folgenden Schritte erhalten wird:

- (a) Bereiten einer extrudierbaren Masse, die ein im wesentlichen homogenes Gemisch aus Metallosilikatkristalliten, Wasser, einer Quelle für das hochschmelzende Oxidbindemittel mit niedriger Acidität umfaßt und als ein Gemisch aus einem Pulver und einem Sol vorliegt,
- (b) Extrudieren der aus Schritt (a) resultierenden extrudierbaren Masse,
- (c) Trocknen des aus Schritt (b) resultierenden Extrudats und
- (d) Kalzinieren des aus Schritt (c) resultierenden getrockneten Extrudats.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen