



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 33 025 T2** 2005.09.08

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 938 532 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 33 025.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/19688**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 912 992.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/018883**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.10.1997**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **07.05.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.09.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.09.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C10G 73/02**

**C10G 45/00, C07C 5/10, C07C 5/13,
C10G 65/08**

(30) Unionspriorität:

742639 31.10.1996 US

(73) Patentinhaber:

ExxonMobil Oil Corp., Fairfax, Va., US

(74) Vertreter:

Kador & Partner, 80469 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**BAKER, Lambert, Charles, Thornton, US;
DOUGHERTY, Charles, Richard, Moorestown, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR ENTWACHSUNG MIT HOHER FORMSELEKTIVITÄT ZUR VERZÖGERUNG DER ALTERUNG VON KATALYSATOREN**

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] Diese Erfindung betrifft die katalytische Entwachsung bzw. das katalytische Entparaffinieren mit hoher Formselektivität von Erdölbeschickungsmaterialien, insbesondere von Strömen mit hohem Paraffingehalt, die der Wasserstoffbehandlung unterzogen worden sind. Bei diesem Entparaffinierungsverfahren wird die Alterung des Katalysators verzögert, wodurch die Zykluslänge zunimmt, und die Toleranz des Katalysators gegenüber Schwefel und Stickstoff enthaltenden Verbindungen wird deutlich verbessert. Eine Minimierung der Alterung des Katalysators erhöht auch die Ausbeute, da hohe Temperaturen am Ende des Zyklus oft zum nichtselektiven Cracken führen.

[0002] Entparaffinierungsverfahren, die Molekularsiebe mit eingeschränkten mittleren Poren als Katalysatoren verwenden, weisen eine höhere Selektivität als herkömmliche katalytische Entparaffinierungsverfahren auf. Um die katalytische Aktivität zu verbessern und die Alterung des Katalysators zu mildern, enthalten diese Katalysatoren mit hoher Selektivität oft eine Hydrierungs/Dehydrierungs-Komponente, häufig ein Edelmetall. Ein derartiger Vorteil in Bezug auf die Selektivität leitet sich von dem Isomerisierungsvermögen des Katalysators durch seinen Metallsubstituenten und seine stark formselektive Porenstruktur ab. ZSM-23 und einige andere sehr selektive Katalysatoren, die zum Entparaffinieren von Schmiermitteln verwendet werden, haben eine eindimensionale Porenstruktur. Diese Art der Porenstruktur ist für das Blockieren durch die Koksbildung im Inneren der Poren und durch Adsorption polarer Spezies an der Porenöffnung besonders empfänglich. Deshalb wurden solche Katalysatoren kommerziell nur zum Entparaffinieren "sauberer" Beschickungsmaterialien, wie Hydrocrackprodukte und einer starken Wasserstoffbehandlung unterzogenen, mit Lösungsmittel extrahierten Raffinaten, verwendet. Bei der Entwicklung von formselektiven Entparaffinierungsverfahren bestehen die Schlüsselprobleme, denen man sich zuwenden muß, in der Verzögerung der Alterung, dem Erhalt der hohen Selektivität über die Dauer des Katalysatorzyklus und dem Erhalt der Widerstandsfähigkeit für das Entparaffinieren einer Vielzahl von Beschickungsmaterialien.

[0003] US-Patent Nr. 4,222,543 (Pelrine) und 4,814,543 (Chen et al.) waren die ersten Patente, die die Verwendung von Molekularsieben mit eingeschränkten mittleren Poren für das Entparaffinieren von Schmiermitteln offenbart und beansprucht haben. US-Patent Nr. 4,283,271 (Garwood et al.) und US-Patent Nr. 4,283,272 (Garwood et al.) haben später die Verwendung dieser Katalysatoren zum Entparaffinieren von Hydrocrackprodukten in energieeffizienten Konfigurationen beansprucht. 5,135,638 (Miller), 5,246,566 (Miller) und 5,282,958 (Santilli) betreffen ebenfalls das Entparaffinieren mit Molekularsieben mit eingeschränkten mittleren Poren. Keines dieser Patente betrifft jedoch die Haltbarkeit des Katalysators. Die Beispiele von Pelrine betreffen die Leistung zu Beginn des Zyklus bei Furfuralraffinaten als Beschickungen. Die in den Beispielen von Pelrine verwendeten Katalysatoren altern typischerweise schnell, wenn sie diesen Beschickungen ausgesetzt werden.

[0004] Frühere Erfindungen haben sich dem Problem der Alterung des Katalysators und der Ausweitung der Zykluslänge bei Entparaffinierungsverfahren zugewandt, die Zeolithe mit mittleren Poren, wie ZSM-5, beinhalten. Die in diesen Erfindungen offenbarten Verfahren lassen sich im allgemeinen nicht auf die Katalysatoren dieser Erfindung anwenden. US-Patent Nr. 5,456,820 (Forbus et al.) offenbart ein Verfahren, bei dem ein Beschickungsmaterial im Siedebereich von Schmiermitteln in Gegenwart von Wasserstoff über einem Katalysator katalytisch entparaffiniert wird, der einen Zeolith mit mittleren Poren in einer Form umfaßt, der Kationen entzogen wurden. Es wurde festgestellt, daß die Zykluslänge des Katalysators verbessert wird, wenn die Reihenfolge der verschiedenen, mit Lösungsmitteln extrahierten Beschickungsmaterialien optimiert wird.

[0005] US-Patent Nr. 4,892,646 (Venkat et al.) offenbart ein Verfahren zur Ausweitung der Länge des ursprünglichen Zyklus, der Länge der anschließenden Zyklen und der Brauchbarkeitsdauer eines Entparaffinierungskatalysators, der einen Zeolith mit mittleren Poren (d. h. ZSM-5) und vorzugsweise ein Edelmetall, wie Pt, umfaßt. Der Katalysator wird bei einer Temperatur von mehr als 800°F für einen ausreichenden Zeitraum mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff mit geringem Molekulargewicht vorbehandelt, um 2 bis 30 Gew.-% Kok auf dem Katalysator abzuscheiden. Die Vorbehandlung kann in Gegenwart von gasförmigem Wasserstoff durchgeführt werden.

[0006] US-Patent Nr. 4,347,121 (Mayer et al., hier nachstehend als Mayer bezeichnet) beansprucht das katalytische Entparaffinieren von Hydrocrackprodukten, die weniger als 10 ppm Stickstoff enthalten, mit einem Hydrofinishing-Schritt stromaufwärts des Entparaffinierungskatalysators. Mayer betrifft jedoch ZSM-5 und ZSM-11. Der Hydrofinishing-Schritt wird zur Stabilisierung des Grundschiemstoffs und nicht zur Verbesserung der Alterungsmerkmale von ZSM-5 oder ZSM-11 verwendet. Die kommerzielle Erfahrung beim Entparaffinieren von Hydrocrackprodukten mit ZSM-5 zeigt eine vernachlässigbare Alterung.

[0007] Chen et al. (US-Patent Nr. 4,749,467) offenbaren ein Verfahren, um die Zykluslänge eines Katalysators für das Entparaffinieren auszuweiten, indem eine Kombination aus niedriger Raumgeschwindigkeit und hoher Acidität eines Zeoliths mit mittleren Poren angewendet wird. Die hohe Säureaktivität und die geringe Raumgeschwindigkeit verringern die Temperatur zu Beginn des Zyklus. Da die Reaktionen zur Deaktivierung des Katalysators temperaturempfindlicher als die Entparaffinierungsreaktionen sind, verringern niedrige Betriebstemperaturen die Alterungsrate des Katalysators. Es wurde festgestellt, daß das gleiche Prinzip bei Molekularsieben mit eindimensionalen eingeschränkten mittleren Poren zutrifft.

[0008] US-A-5,468,368 offenbart das Verfahren: Wasserstoffbehandlung, Hydrocracken, Wasserstoffbehandlung und Entparaffinieren. Der Wasserstoffbehandlungsschritt wird mit einem bifunktionellen Katalysator für die Wasserstoffbehandlung von Schmiermitteln durchgeführt, er geht dem Hydrocracken voraus. Der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung fördert die Sättigung der Aromaten. Der bifunktionelle Katalysator für die Wasserstoffbehandlung von Schmiermitteln basiert auf einem mesoporösen kristallinen Trägermaterial, das ein Edelmetall enthalten kann, da der Schwefel vorher im ersten Wasserstoffbehandlungsschritt entfernt worden ist. US-A-5,246,566 offenbart die Verwendung eines Edelmetalls der Gruppe VIIIA im Bereich von etwa 1%.

[0009] US-A-5,275,719 beschreibt ein Verfahren, das das Hydrocracken in einer ersten Stufe und gleichzeitig das Isomerisieren wachsartiger Paraffine und die Wasserstoffbehandlung von Aromaten im Abfluß aus der ersten Stufe umfaßt. Der Katalysator der zweiten Stufe ist ein Zeolith Beta mit einem Porenkanal aus 12-gliedrigen Sauerstoffringen.

[0010] Es wurde festgestellt, daß Katalysatoren für das Entparaffinieren, die Molekularsiebe mit mittleren Poren umfassen, die Edelmetalle enthalten, relativ hohe Alterungsraten aufweisen, wenn Beschickungen aus hochsiedenden Hydrocrackprodukten mit einer Raumgeschwindigkeit von 1 LHSV oder mehr entparaffiniert werden. Der Katalysator erreicht schließlich seine Endaktivität bei einer hohen Temperatur, was zu einem nichtselektiven Cracken und einem signifikanten Ausbeuteverlust führt. Die Alterungsrate und der Ausbeuteverlust im Verlauf der Zeit können durch ein Verfahren bei einer relativ geringen Raumgeschwindigkeit etwas vermindert werden. Außerdem altern Edelmetall enthaltende Katalysatoren mit eingeschränkten mittleren Poren sehr schnell, selbst wenn sie Beschickungsmaterialien mit maßvollen Stickstoff- und Schwefelmengen, wie einer milden Wasserstoffbehandlung unterzogenen, mit Lösungsmittel raffinierten Beschickungen oder bei einer niedrigen Severity der Hydrocrackvorrichtung erzeugten Hydrocrackprodukten, ausgesetzt werden.

[0011] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Alterungsrate eines Katalysators für das Entparaffinieren und schließlich die Temperatur zu verringern, bei der der Katalysator seine Endaktivität erreicht (line out temperature).

[0012] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Die Unteransprüche geben vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung an.

[0013] Gemäß der Erfindung ist die Verwendung eines Katalysators für die Wasserstoffbehandlung mit hoher Aktivität (eines Katalysators, der bei hohen Raumgeschwindigkeiten und relativ geringen Temperaturen arbeiten kann, wird als Katalysator mit hoher Aktivität angesehen) stromaufwärts des Katalysators für das Entparaffinieren (vorzugsweise in einem Gefäß, wodurch ein synergistisches Katalysatorsystem geschaffen wird) äußerst wirksam, um die Alterungsrate eines Katalysators für das Entparaffinieren und schließlich die Temperatur zu verringern, bei der der Katalysator seine Endaktivität erreicht. Das synergistische Katalysatorsystem ermöglicht auch ein Verfahren bei deutlich höheren Raumgeschwindigkeiten, als sie beim alleinigen Betrieb mit dem Katalysator für das Entparaffinieren möglich wären. Die synergistische Kombination aus einem Katalysator für die Wasserstoffbehandlung und einem Katalysator für das Entparaffinieren bietet die Möglichkeit einer größeren Zykluslänge, wenn problematische Beschickungen mit maßvollen Mengen an Stickstoff, Schwefel und Aromaten, wie Hydrocrackprodukten mit einer geringen Umwandlung, behandelt werden. Diese Erfindung ist auch bei der Wasserstoffbehandlung unterzogenen Raffinaten und einigen reinen Raffinaten wirksam. Das stellt eine unerwartete Verbesserung dar, da allgemein bekannt ist, daß Stickstoff und Schwefel wirksame Gifte für mit Edelmetall beladene Katalysatoren darstellen.

[0014] Durch die Erfindung gibt es auch ökonomische Vorteile. Es ist deutlich kostengünstiger, den Entparaffinierungsreaktor mit einer Kombination aus einem Katalysator für die Wasserstoffbehandlung und einem Edelmetall enthaltenden Katalysator für das Entparaffinieren zu beladen als einen Reaktor allein mit dem Katalysator für das Entparaffinieren zu beladen. Das vermeidet auch die Gastrennung und Reinigung, die im Stand der Technik typisch sind.

[0015] Der vorstehend als Hintergrund erläuterte Stand der Technik zeigt, daß sich bisherige Versuche, die Alterung und einen Ausbeuteverlust zu verzögern, auf eine Begrenzung der Bedingungen des Entparaffinierungsverfahrens auf bestimmte Parameter, wie Temperatur oder Raumgeschwindigkeit, konzentriert haben. Wechselweise wurde der Katalysator für das Entparaffinieren selbst durch zusätzliche Schritte, wie Vorverkokken, verändert oder wird für Anforderungen mit einem hohen α -Wert formuliert, beides kann die Selektivität des Katalysators verringern. Die vorliegende Erfindung verzögert die Alterung viel wirksamer als die bisher offenbarten Verfahren. Sie ist auch viel kostengünstiger und läßt sich weniger zeitaufwendig ergänzen.

[0016] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren für das Entparaffinieren sind sehr wirksame Katalysatoren für die Hydrierung, wenn sie allein wirken, wobei sie die Aromaten in der Beschickung nahezu vollständig sättigen. Es ist folglich unerwartet, daß das Hinzufügen eines Katalysators für die Wasserstoffbehandlung mit hoher Aktivität zum Katalysator für das Entparaffinieren vor dem und vorzugsweise im gleichen Reaktor zu einer deutlichen Minimierung der Alterung führt. Es werden der Zeitpunkt des Erreichens der Endaktivität des Katalysators und schließlich die Gleichgewichtstemperatur verringert. Außerdem wird die Obergrenze der Raumgeschwindigkeit für einen stabilen Betrieb des Katalysators für das Entparaffinieren wesentlich nach oben verschoben. Die Katalysatorkombination der vorliegenden Erfindung hat anscheinend einen anderen Alterungsmechanismus als der allein wirkende Katalysator für das Entparaffinieren, womit ein Verfahren mit einer höheren Raumgeschwindigkeit und gleichzeitig mit einer geringeren Alterungsrate möglich wird.

[0017] Die erfindungsgemäße synergistische Katalysatorkombination arbeitet bei hydrogecrackten Beschickungen gut, gleichzeitig ermöglicht sie die Behandlung von Beschickungen mit maßvoll hohen Mengen an Stickstoff und Schwefel. Solche Beschickungen würden gewöhnlich jeden dieser Katalysatoren allein vergiften, was zu einer schnellen und unkontrollierbaren Alterung führt.

[0018] Die Erfindung kann wie folgt zusammengefaßt werden:

[0019] Ein Verfahren zum katalytischen Entparaffinieren eines Schmiermittelbeschickungsmaterials, wodurch die Alterung des Entparaffinierungskatalysators und schließlich die Temperatur für das Erreichen der Endaktivität minimiert werden. Verwendbare Beschickungsmaterialien sind vorzugsweise Hydrocrackprodukte oder der Wasserstoffbehandlung unterzogene Raffinate, dazu gehören jedoch Raffinatprodukte von herkömmlichen Lösungsmittelextraktionsverfahren. Das Beschickungsmaterial wird in Gegenwart von Wasserstoff bei einer Raumgeschwindigkeit (bezogen auf das Volumen des Katalysators für das Entparaffinieren) von 0,2 bis 10 und in einem Temperaturbereich von 232°C (450°F) bis 427°C (800°F) mit dem Katalysatorsystem in Kontakt gebracht. Das Katalysatorsystem umfaßt einen Katalysator für die Wasserstoffbehandlung mit hoher Aktivität, der stromaufwärts eines Katalysators für das Entparaffinieren arbeitet, vorzugsweise im gleichen Reaktorgefäß (obwohl nicht auf ein solches Verfahren begrenzt). Der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung und der für das Entparaffinieren enthalten jeweils vorzugsweise ein oder mehrere Edelmetalle, wobei der Katalysator für das Entparaffinieren auch ein Molekularsieb mit eingeschränkten mittleren Poren enthält.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Beschickung

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit einem weiten Bereich von Beschickungen, die von Mineralöl stammen, durchgeführt werden, wodurch ein Bereich von Grundschnierstoffen mit guten Leistungsmerkmalen erzeugt wird. Zu solchen Merkmalen gehören ein niedriger Pourpoint, ein niedriger Trübungspunkt und ein hoher Viskositätsindex. Die Qualität des Grundschnierstoffs und die Entparaffinierungsausbeute hängen von der Qualität des Beschickungsmaterials und davon ab, wie es der Behandlung mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren zugänglich ist. Beschickungsmaterialien für diesen Zweck stammen von einer atmosphärischen Rückstandsfraktion von Rohöl, einschließlich Vakuumgasölen und Vakuumrückständen, sowie auch jenen, die durch die Fisher-Tropsch-Behandlung von Synthesegas erzeugt werden.

[0021] Vor dem Entparaffinieren werden die Rohölfractionen, die für die Herstellung von Schmiermittelmaterien verwendet werden, im allgemeinen einem oder mehreren Raffinationsschritten unterzogen, die Komponenten mit geringem Viskositätsindex, wie Heteroatome, Aromaten und polycyclische Naphthene, entfernen. Dieser Schritt zur Qualitätsverbesserung kann durch Lösungsmittelextraktion, Wasserstoffbehandlung oder eine Kombination dieser beiden Schritte vorgenommen werden. Wenn die Verbesserung des Viskositätsindex durch einen einzigen Wasserstoffbehandlungsschritt erfolgt, wird das Verfahren zur Qualitätsverbesserung gewöhnlich von einer signifikanten Umwandlung der Beschickung in Produkte begleitet, die unterhalb des Anfangssiedepunktes der Beschickung siedend und wird als Hydrocracken bezeichnet. Die in Verbindung mit der

Lösungsmittelextraktion angewendete Wasserstoffbehandlung führt im allgemeinen nicht zu einer deutlichen Umwandlung der Beschickung in niedrigsiedende Produkte. Die Wasserstoffbehandlung mit der Umwandlung in einem niedrigen Siedebereich wird als Hydrotreating bezeichnet. Wasserstoffprozesse, die zur Verbesserung des Viskositätsindex angewendet werden, arbeiten typischerweise bei einem Partialdruck von Wasserstoff von mehr als 68,96 bar (1000 psig) und entfernen den größten Teil der Schwefel und Stickstoff enthaltenden Spezies im behandelten Material. Da Stickstoff und Schwefel als Gifte für Edelmetall enthaltende Katalysatoren wirken, sind die für diese Erfindung bevorzugten Beschickungsmaterialien jene, die der Wasserstoffbehandlung unterzogen worden sind. Einige mit Lösungsmittel raffinierte Raffinate sind jedoch ebenfalls für das Entparaffinieren mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignet.

[0022] Der Viskositätsindex eines entparaffinierten Grundschnierstoffs steht mit dem Viskositätsindex des im wachsartigen Beschickungsmaterial mitgerissenen Öls, wie er durch Lösungsmittelentparaffinieren bestimmt worden ist, und mit dem Wachsgehalt des Beschickungsmaterials in einem direkten Zusammenhang. Da das erfindungsgemäße Katalysatorsystem die Fähigkeit hat, Paraffine zu isomerisieren, können Grundschnierstoffe mit einem sehr hohen VI durch Entparaffinieren von Beschickungsmaterialien mit hohem Paraffingehalt, wie Paraffingatsch, Bodenöle, Derivate von unbehandelten wachsartigen Vakuumgasölen und durch Fisher-Tropsch-Behandlung von Synthesegas erzeugte Paraffine, hergestellt werden.

Vorbehandlung der Beschickung

[0023] Wenn das Hydrocracken als Vorbehandlungsschritt angewendet wird, wird vorzugsweise ein amorpher bifunktionaler Katalysator verwendet, um die Sättigung und die anschließende Ringöffnung der qualitätsarmen aromatischen Komponenten in der Beschickung zu fördern, wodurch hydrogecrackte Produkte erzeugt werden, die verhältnismäßig stärker paraffinisch sind. Das Hydrocracken erfolgt typischerweise bei einem hohen Druck, um primär die Alterung des Katalysators zu minimieren und das Entfernen von Schwefel und Stickstoff enthaltenden Spezies zu fördern. In Übereinstimmung mit diesen Aufgaben des Verfahrens beträgt der Wasserstoffdruck in der Hydrocrackstufe mindestens 800 psig (etwa 5500 kPa abs.) und liegt gewöhnlich im Bereich von 1000 bis 3000 psig (etwa 6900 bis 20700 kPa abs.). Normalerweise ist ein Partialdruck von Wasserstoff von mindestens 1500 psig (etwa 10500 kPa abs.) bevorzugt. Zirkulationsraten von Wasserstoff von mindestens etwa 1000 scf/bbl (etwa 180 N1/1), vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 8000 scf/bbl (etwa 360 bis 1440 N1/1) sind geeignet.

[0024] Die Severity der Hydrocrackvorrichtung für das Schmiermittel wird im allgemeinen vom zu erzielenden Viskositätsindex des erzeugten Grundschnierstoffs festgelegt, wobei für einen höheren VI eine höhere Severity (höhere Umwandlung der Beschickung in niedrigsiedende Nebenprodukte) erforderlich ist. In einigen Fällen, besonders in jenen, bei denen ein Edelmetall enthaltender Katalysator für das Entparaffinieren mit hoher Formselektivität stromabwärts der Hydrocrackvorrichtung verwendet wird, kann die Berücksichtigung der Denitrierung und Entschwefelung den Betrieb der Hydrocrackvorrichtung bei einer höheren Severity erfordern, als sie erforderlich wäre, um den zu erzielenden Viskositätsindex des Grundschnierstoffs zu erreichen. Das führt zu geringen Ausbeuten an Grundschnierstoff und kann die Vorteile der Verwendung eines Katalysators für das Entparaffinieren mit hoher Formselektivität kompensieren. Hinter der vorliegenden Erfindung steckt die primäre Motivation, ein Katalysatorsystem zu entwickeln, das sowohl für das Entparaffinieren sehr selektiv ist, aber auch eine hohe Toleranz gegenüber Verunreinigungen der Beschickung, wie Stickstoff und Schwefel, aufweist. Dadurch kann die Hydrocrackvorrichtung so betrieben werden, daß nur der geforderte VI des Grundmaterials erreicht wird und die gesamte Ausbeute an Grundschnierstoff maximiert wird. Ein Katalysatorsystem für das Entparaffinieren, das Beschickungen mit maßvollen Werten von Schwefel und Stickstoff behandeln kann, kann auch dazu dienen, den Druck stromaufwärts der Wasserstoffbehandlungsanlage zu beeinflussen, wodurch der Kostenaufwand geringer wird.

[0025] Hydrocrackvorrichtungen, die primär für die Herstellung von hochqualitativen Brennstoffen verwendet werden, bei denen das hochsiedende Nebenprodukt für die Herstellung von Schmiermitteln verwendet wird, arbeiten oft bei einer höheren Severity als für Schmiermittel bestimmte Hydrocrackvorrichtungen. In diesen Fällen wird die Umwandlung primär in Anbetracht der Brennstoffe bestimmt.

[0026] Bei Hydrocrackvorrichtungen, die für die Herstellung von Schmiermitteln bestimmt sind, beträgt die Umwandlung der Beschickung in Produkte, die unterhalb des Siedebereichs von Schmiermitteln siedend, typischerweise in Produkte mit 650°F– (etwa 343°C–), im allgemeinen nicht mehr als 50 Gew.-% der Beschickung. Die Umwandlung in Produkte mit 650°F übersteigt nur bei Beschickungen mit der schlechtesten Qualität und in den Fällen, bei denen die zu erreichenden VI des Grundschnierstoffs jene herkömmlicher Grundmaterialien übersteigen (VI 95 bis 100), 30 Gew.-%.

[0027] Die Umwandlung kann beim gewünschten Wert gehalten werden, wenn die Temperatur in der Hydrocrackstufe gesteuert wird, die normalerweise im Bereich von 600 bis 800°F (etwa 315 bis 430°C) und noch üblicher im Bereich von etwa 650 bis 750°F (etwa 345 bis 400°C) liegt. Es können auch Änderungen der Raumgeschwindigkeit angewendet werden, um die Severity zu steuern, obwohl dies angesichts der mechanischen Belastungen für das System in der Praxis weniger üblich ist. Im allgemeinen liegt die Raumgeschwindigkeit LHSV im Bereich von 0,25 bis 2 h⁻¹ und gewöhnlich im Bereich von LHSV = 0,5 bis 1,5.

[0028] Beim Hydrocrackprozeß kommt es zu einer signifikanten Sättigung der Aromaten, obwohl der Sättigungsgrad durch die Temperatur des Katalysators für das Hydrocracken thermodynamisch begrenzt ist. Hohe Temperaturen verschieben das Gleichgewicht von exothermen Reaktionen, wie der Sättigung von Aromaten, in der zum gewünschten Reaktionsweg umgekehrten Richtung. Deshalb haben Hydrocrackprodukte typischerweise einen Aromatengehalt von 10 bis 20 Gew.-%, im allgemeinen nicht weniger als 5%, und nur bei einem Verfahren bei geringem Druck mit geringer Umwandlung von mehr als 30%.

[0029] Die Natur von Katalysatoren für das Hydrocracken ist bifunktionell, sie schließen eine Metallkomponente, um die gewünschten Reaktionen zur Sättigung der Aromaten, zum Denitrieren und Entschwefeln zu fördern, und eine saure Komponente ein, um das Cracken und Ringöffnungsreaktionen zu katalysieren. Gewöhnlich wird eine Kombination aus Nichtedelmetallen, mit einem Metall aus der Eisengruppe (Gruppe VIII) in Kombination mit einem Metall der Gruppe VIB, verwendet. Das Nichtedelmetall, wie Nickel oder Cobalt, wird somit in Kombination mit Molybdän oder Wolfram verwendet. Eine besonders wirksame Kombination für ein Verfahren bei hohem Druck ist Nickel/Wolfram. Edelmetall enthaltende Katalysatoren werden typischerweise nicht für Hydrocrackvorrichtungen für Schmieröl mit einer einzigen Stufe verwendet, da sie eine relativ geringe Toleranz gegenüber den Schwefel- und Stickstoffwerten aufweisen, die typische Beschickungen zur Hydrocrackvorrichtung, wie Vakuumgasöle, aufweisen. Die Mengen der auf dem Katalysator vorhandenen Metalle sind bei Nichtedelmetallkatalysatoren dieses Typs für das Hydrocracken von Schmiermitteln herkömmlich und liegen im allgemeinen im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% der Metalle der Gruppe VIII und 10 bis 30 Gew.-% des Metalls der Gruppe VI, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Die Metalle können nach irgendeinem geeigneten Verfahren eingeführt werden, dazu gehört das Imprägnieren auf dem porösen Träger, nachdem er zu Partikeln mit der gewünschten Größe geformt worden ist, oder der Zusatz zu einem Gel der Trägermaterialien vor dem Kalzinieren. Der Zusatz zu einem Gel stellt ein bevorzugtes Verfahren dar, wenn relativ große Mengen der Metallkomponenten, z. B. mehr als 10 Gew.-% des Metalls der Gruppe VI, zugesetzt werden sollen. Diese Verfahren sind von herkömmlichem Charakter und werden für die Herstellung von Katalysatoren zum Hydrocracken von Schmiermitteln angewendet.

[0030] Die Metallkomponente des Katalysators wird im allgemeinen auf einem porösen amorphen Metalloxidträger getragen, und für diesen Zweck ist Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid bevorzugt. Im Träger können auch andere Metalloxidkomponenten vorhanden sein, obwohl deren Vorhandensein weniger erwünscht ist. In Übereinstimmung mit den Anforderungen an einen Katalysator zum Hydrocracken von Schmiermitteln sollte der Träger eine Porengröße und -verteilung aufweisen, die angemessen sind, damit die relativ voluminösen Komponenten der hochsiedenden Beschickungen in die innere Porenstruktur des Katalysators gelangen können, in der die gewünschten Hydrocrackreaktionen stattfinden. Zu diesem Zweck hat der Katalysator normalerweise eine Mindestporengröße von etwa 50 Å, und zwar haben nicht weniger als etwa 5% der Poren eine Porengröße von weniger als 50 Å und der größte Teil der Poren hat eine Porengröße im Bereich von 50 bis 400 Å (nicht mehr als 5% haben eine Porengröße von mehr als 400 Å), vorzugsweise haben nicht mehr als etwa 30% eine Porengröße im Bereich von 200 bis 400 Å. Für die erste Stufe bevorzugte Katalysatoren weisen mindestens 60% der Poren im Bereich von 50 bis 200 Å auf. Die Eigenschaften einiger typischer Katalysatoren für das Hydrocracken von Schmiermitteln (LHDC), die für die Verwendung beim Hydrocracken geeignet sind, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1
Eigenschaften eines LHDC-Katalysators

Form	1,5 mm zyl.	1,5 mm tri.	1,5 mm zyl.
Porenvolumen, cm ³ /g	0,331	0,453	0,426
Oberfläche, m ² /g	131	170	116
Nickel, Gew.-%	4,8	4,6	5,6
Wolfram, Gew.-%	22,3	23,8	17,25
Fluor, Gew.-%	-	-	3,35
Bindemittel SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	-	62,3
Wahre Dichte, g/cm ³	4,229	4,238	4,023
Partikeldichte, g/cm ³	1,744	1,451	1,483
Fülldichte, g/cm ³	1,2	0,85	0,94

[0031] Um die gewünschte Umwandlung zu erreichen, kann der Katalysator falls erwünscht mit Fluor gefördert werden, indem entweder während der Herstellung des Katalysators Fluor in diesen eingeführt wird oder indem das Hydrocracken in Gegenwart einer Fluorverbindung erfolgt, die der Beschickung zugesetzt wird. Auf Aluminiumoxid basierende Katalysatoren sind typischerweise jene, die eine Förderung mit Fluor benötigen. Auf Siliciumdioxid-Aluminiumoxid oder Zeolith basierende Katalysatoren haben die geforderte intrinsische Acidität und erfordern im allgemeinen keinen Zusatz von Fluor. Fluorhaltige Verbindungen können in den Katalysator eingebracht werden, indem er während seiner Herstellung mit einer geeigneten Fluorverbindung, wie Ammoniumfluorid (NH₄F) oder Ammoniumbifluorid (NH₄FHF) imprägniert wird, wovon letzteres bevorzugt ist. Die Fluormenge, die bei Katalysatoren verwendet wird, die dieses Element enthalten, beträgt vorzugsweise etwa 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, gewöhnlich etwa 2 bis 6 Gew.-%. Fluor kann eingeführt werden, indem die Fluorverbindung während der Herstellung des Katalysators einem Gel des Metalloxidträgers zugesetzt wird oder indem imprägniert wird, nachdem die Katalysatorpartikel durch Trocknen oder Kalzinieren des Gels erzeugt worden sind. Wenn der Katalysator eine relativ große Fluormenge sowie auch große Mengen der wie vorstehend aufgeführten Metalle enthält, ist es bevorzugt, die Metalle und die Fluorverbindung in das Metalloxidgel einzubringen, bevor das Gel getrocknet und kalziniert wird, um die fertigen Katalysatorpartikel herzustellen.

[0032] Der gewünschte Wert der Aktivität des Katalysators kann auch durch in situ Fluorieren aufrechterhalten werden, bei dem dem Strom, der in dieser Stufe des Verfahrens über den Katalysator strömt, eine Fluorverbindung zugesetzt wird. Die Fluorverbindung kann der Beschickung kontinuierlich oder diskontinuierlich zugesetzt werden, oder es kann in einer anderen Ausführungsform ein erster Aktivierungsschritt vorgenommen werden, bei dem die Fluorverbindung ohne die Beschickung, zum Beispiel in einem Wasserstoffstrom, über den Katalysator strömt, um den Fluorgehalt des Katalysators vor Beginn des tatsächlichen Hydrocrackens zu erhöhen. Ein derartiges in situ Fluorieren des Katalysators wird vorzugsweise durchgeführt, um vor dem Verfahren einen Fluorgehalt von etwa 1 bis 10% Fluor hervorzurufen, danach kann das Fluor auf die Unterhaltungswerte verringert werden, die für die Aufrechterhaltung der gewünschten Aktivität ausreichen. Für das in situ Fluorieren geeignete Verbindungen sind o-Fluortoluol und Difluorethan.

[0033] Die auf dem Katalysator vorhandenen Metalle werden vorzugsweise in ihrer Sulfidform verwendet, und das Vorsulfidieren des Katalysators sollte für diesen Zweck vor Beginn des Hydrocrackens durchgeführt werden. Das Sulfidieren stellt ein anerkanntes Verfahren dar und wird typischerweise durch den Kontakt des Katalysators mit einem schwefelhaltigen Gas, gewöhnlich in Gegenwart von Wasserstoff, durchgeführt. Das Gemisch aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, Kohlenstoffdisulfid oder einem Mercaptan, wie Butylmercaptan, ist für diesen Zweck herkömmlich. Das Vorsulfidieren kann auch durchgeführt werden, indem der Katalysator mit Wasserstoff und einem schwefelhaltigen Kohlenwasserstofföl, wie saurem Kerosin oder Gasöl, in Kontakt gebracht wird.

[0034] Das Hydrocracken stellt den bevorzugten Verfahrensweg für diese Erfindung dar, um den Viskositätsindex eines Grundschmierstoffs vor dem Entparaffinieren zu verbessern. Für diesen Zweck werden jedoch kommerziell andere Verfahren praktiziert und diese sind für die Anwendung der hier beschriebenen Technologie geeignet. Zu solchen Verfahren gehören die Lösungsmittlextraktion entweder mit Furfural, n-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) oder Phenol und die Wasserstoffbehandlung. Das Raffinatprodukt der Lösungsmittlextraktion wird typischerweise durch Verdünnen mit Lösungsmittel mit anschließender Filtration oder durch katalytischen Entparaffinieren entparaffiniert. Die im Stand der Technik erläuterten eindimensionalen Molekularsiebe sind zum Entparaffinieren von Raffinaten ungeeignet, da die hohen Stickstoff- und Schwefelwerte dieser Materialien zu einer inakzeptabel kurzen Haltbarkeit des Katalysators führen. Die vorliegende Erfindung ist beim Entparaffinieren von Beschickungen mit maßvollen Stickstoff- und Schwefelwerten widerstandsfähiger und für das Entparaffinieren von Raffinaten geeignet, obwohl Raffinate mit weniger als 5000 ppmw Schwefel und 50 ppmw Stickstoff bevorzugt sind.

[0035] Der primäre Unterschied zwischen der Wasserstoffbehandlung und dem Hydrocracken besteht im Ausmaß der Siedebereichsumwandlung, die bei der Umwandlung in Produkte mit 343°C– (650°F–) stattfindet, wobei weniger als 10% der Beschickung für die Wasserstoffbehandlung charakteristisch sind. Das Hydrocracken kann allein als Schritt zur Verbesserung des VI wirken, um Vakuumgasöle zu behandeln, wodurch Schmiermittelmaterien mit herkömmlicher Qualität erzeugt werden. Die wie hier angegebene Wasserstoffbehandlung liefert keine derartig signifikante Verbesserung des Viskositätsindex und muß in Verbindung mit einem anderen Schritt zur Verbesserung des VI, wie der Lösungsmittlextraktion, angewendet werden, um Grundmaterialien mit herkömmlicher Qualität herzustellen.

[0036] Die Wasserstoffbehandlung findet typischerweise über einem Nichtedelmetallkatalysator statt, dessen Zusammensetzung den Katalysatoren für das Hydrocracken von Schmiermitteln ähnlich ist, obwohl Katalysatoren für die Wasserstoffbehandlung keinen sauren Träger erfordern. Der Druck und die Temperatur des Verfahrens sind denen ähnlich, die für das Hydrocracken geeignet sind, obwohl Hydrocrackvorrichtungen in der Praxis bei einem Partialdruck von H₂ von mehr als 103,4 bar (1500 psig) arbeiten, können Vorrichtungen für die Wasserstoffbehandlung bei einem deutlich geringeren Druck, zum Beispiel weniger als 68,95 bar (1000 psig) arbeiten. Das Ausmaß der Denitrierung und Entschwefelung für die Wasserstoffbehandlung kann genauso hoch wie beim Hydrocracken sein, kann jedoch aufgrund des niedrigeren Betriebsdrucks viel geringer sein. Materialien, die der Wasserstoffbehandlung unterzogen worden sind, stellen geeignete Beschickungsmaterialien für die vorliegende Erfindung dar, die eine akzeptable Alterung des Katalysators ergeben. Herkömmliche stark formselektive Katalysatoren bieten jedoch keine akzeptable Haltbarkeit des Katalysators für der Wasserstoffbehandlung unterzogene Beschickungsmaterialien mit mäßigen Stickstoff- und Schwefelmengen.

Entparaffinierungsschritt, der ein synergistisches Katalysatorsystem verwendet

[0037] Die Beschickungsmaterialien für das Entparaffinieren enthalten nach dem Behandlungsschritt zur Verbesserung des VI Mengen an wachsartigen geradkettigen n-Paraffinen zusammen mit höheren Isoparaffinen, Naphthenen und Aromaten. Da sie zu ungünstigen Pourpoints beitragen, müssen diese wachsartigen Komponenten entfernt werden. Das Verdünnen mit Lösungsmitteln, gewöhnlich Methylethylketon, Toluol und Methylisobutylketon, gefolgt vom Filtrieren bei niedrigen Temperaturen stellt das herkömmliche Verfahren zum Entparaffinieren von mit Lösungsmitteln raffinierten und der Wasserstoffbehandlung unterzogenen Schmiermittelmaterien dar. Um die unerwünschten wachsartigen Komponenten katalytisch zu entfernen, ohne die erwünschten isoparaffinischen Komponenten zu entfernen, die zum hohen Viskositätsindex im Produkt beitragen, ist das formselektive Entparaffinieren mit einem Katalysator für das Entparaffinieren erforderlich. Dieser Katalysator entfernt die n-Paraffine zusammen mit den wachsartigen, leicht verzweigten Paraffinen, während die stärker verzweigten Isoparaffine im Prozeßstrom zurückbleiben. Das formselektive Entparaffinieren ist in US-Patent Nr. 4,919,788 ausführlicher beschrieben, worauf für die Beschreibung dieses Verfahrens Bezug genommen wird. Es hat sich gezeigt, daß eindimensionale Molekularsiebe mit eingeschränkten mittleren Poren besonders formselektiv sind, und sie haben sich für das Entparaffinieren von sehr sauberen Beschickungsmaterialien als nützlich erwiesen. Diese Katalysatoren enthalten typischerweise eine Metallkomponente, um die Aktivität zu verbessern und die Alterung zu verzögern und haben folglich auch die Fähigkeit, Wachs durch Isomerisieren in Schmiermittel zu überführen.

[0038] Der Schritt des katalytischen Entparaffinierens wird in dieser Erfindung mit einem Katalysatorsystem durchgeführt, das zwei Katalysatoren umfaßt, die synergistisch wirken. Der erste Katalysator ist ein Katalysator für die Wasserstoffbehandlung mit hoher Aktivität. Ein solcher Katalysator kann bei relativ hohen Raumgeschwindigkeiten und niedrigen Temperaturen arbeiten. Da es bevorzugt ist, diese Erfindung in einem einzigen Reaktorgefäß durchzuführen, muß der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung bei der Temperatur, bei der

der Katalysator für das Entparaffinieren arbeitet, eine ausreichende Aktivität aufweisen. Deshalb sind in dieser Erfindung Katalysatoren für die Wasserstoffbehandlung bevorzugt, die Edelmetalle, wie Platin oder Palladium, enthalten, da sie eine gute Hydrierungsaktivität aufweisen, wenn eine Vergiftung mit Heteroatomen vermieden werden kann. Katalysatoren, die Metalle der Gruppe VII und der Gruppe VIII enthalten, können verwendet werden, sind jedoch im allgemeinen weniger erwünscht, da sie eine geringere Aktivität als Edelmetallkatalysatoren aufweisen. Die Menge der auf dem Katalysator vorhandenen Edelmetalle kann im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 2 Gew.-% liegen. Edelmetalle können in Kombination verwendet werden, wie z. B. Platin und Palladium in bevorzugten Verhältnissen von Platin zu Palladium von 2 : 1 bis 1 : 5.

[0039] Die Metalle können nach irgendeinem geeigneten herkömmlichen Verfahren eingebracht werden.

[0040] Die Metallkomponente des Katalysators wird im allgemeinen auf einem porösen amorphen Metalloxidträger getragen. Eine Kombination aus Siliciumdioxid-Aluminiumoxid mit einer geringen sauren Aktivität ist akzeptabel. Es können auch andere Metalloxidkomponenten im Träger vorhanden sein, obwohl deren Vorhandensein weniger erwünscht ist. Der in dieser Erfindung angewendete Wasserstoffbehandlungsschritt unterscheidet sich deutlich von der Wasserstoffbehandlung, die in Kombination mit der Lösungsmittelextraktion angewendet wird, um den Viskositätsindex eines Grundmaterials zu verbessern. Erstens bietet der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung stromaufwärts des Katalysators für das Entparaffinieren keine Verbesserung des VI für das fertige Schmiermittel. Der VI des Grundschmierstoffs ist in dem Fall nahezu identisch, in dem der Katalysator für das Entparaffinieren allein oder in Reihe mit dem Katalysator für die Wasserstoffbehandlung arbeitet. Zweitens strömt der Abfluß vom Katalysator für die Wasserstoffbehandlung ohne irgendeine Druckverminderung oder Schritte zur Abtrennung von niedrigsiedenden Produkten direkt über den Katalysator für das Entparaffinieren. So wie es typischerweise praktiziert wird, arbeiten sowohl die Hydrocrackvorrichtungen als auch die Vorrichtungen für die Wasserstoffbehandlung nicht in Kaskaden mit einer Vorrichtung zum katalytischen Entparaffinieren.

[0041] Der zweite Katalysator ist ein Katalysator für das selektive Entparaffinieren, der auf einem kristallinen Material mit eingeschränkten mittleren Poren, wie einem Zeolith oder einem Silicoaluminophosphat basiert. Ein kristallines Material mit eingeschränkten mittleren Poren wird so definiert, daß es nicht mehr als einen Kanal aus 10-gliedrigen Sauerstoffringen mit einem möglichen diesen schneidenden Kanal mit 8-gliedrigen Ringen aufweist. ZSM-23 stellt das für diesen Zweck bevorzugte Molekularsieb dar, obwohl auch andere sehr formspezifische Zeolithe, wie ZSM-22, ZSM-48, ZSM-50 oder der synthetische Ferrierit ZSM-35 verwendet werden können. Silicoaluminophosphate, wie SAPO-11, SAPO-31 und SAPO-41, sind für die Verwendung als Katalysator für das selektive Entparaffinieren ebenfalls geeignet.

[0042] Der synthetische Zeolith ZSM-23 ist in US-Patenten Nr. 4,076,842 und 4,104,151 beschrieben, worauf für die Beschreibung dieses Zeoliths, dessen Herstellung und Eigenschaften Bezug genommen wird. Der als ZSM-48 bezeichnete synthetische Zeolith ist in US-Patenten Nr. 4,375,573 und 4,397,827 besonders beschrieben. Der als ZSM-50 bezeichnete synthetische Zeolith ist in US-Patent Nr. 4,640,829 besonders beschrieben.

[0043] Das als ZSM-35 ("Zeolith ZSM-35" oder einfach "ZSM-35") bezeichnete synthetische kristalline Material mit mittlerer Porengröße ist in US-Patent Nr. 4,106,245 beschrieben, worauf für die Beschreibung dieses Zeoliths und dessen Herstellung Bezug genommen wird. Die Synthese von SAPO-11 ist in US-Patenten Nr. 4,943,424 und 4,440,871 beschrieben. Die Synthese von SAPO-41 ist in US-Patent Nr. 4,440,871 beschrieben.

[0044] Ferrierit ist ein natürlich vorkommendes Material, das in der Literatur beschrieben ist, siehe zum Beispiel D. W. Breck, ZEOLITE MOLECULAR SIEVES, John Wiley and Sons (1974), S. 125–127, 146, 219 und 625, worauf für die Beschreibung dieses Zeoliths Bezug genommen wird.

[0045] Die in dieser Erfindung verwendeten Katalysatoren für das Entparaffinieren schließen eine Hydrierungs/Dehydrierungs-Komponente in Form eines Metalls ein, die vorzugsweise ein Edelmetall ist, obwohl sie nicht auf ein Edelmetall oder eine Kombination von Edelmetallen begrenzt ist. Obwohl es nicht unbedingt erforderlich ist, die selektiven Crackreaktionen zu fördern, hat sich das Vorhandensein dieser Komponente als erwünscht gezeigt, um bestimmte Isomerisierungsreaktionen zu fördern und die katalytische Aktivität zu verbessern. Das Vorhandensein der Edelmetallkomponente führt zu einer Verbesserung des Produktes, insbesondere des VI, und der Stabilität. Die Alterung des Katalysators für das formselektive Cracken wird in der vorliegenden Erfindung durch die synergistische Kombination mit dem stromaufwärtigen Katalysator für die Wasserstoffbehandlung deutlich verzögert. Dieses formselektive katalytische Entparaffinieren wird normalerweise in Gegenwart von Wasserstoff unter Druck durchgeführt. Das Metall ist vorzugsweise Platin oder Palladium

oder eine Kombination aus Platin und Palladium. Die Menge der Metallkomponente beträgt typischerweise 0,1 bis 10 Gew.-%. Je nach Erfordernis können Matrixmaterialien und Bindemittel verwendet werden.

[0046] Das formselektive Entparaffinieren unter Verwendung des stark eingeschränkten, sehr formselektiven Katalysators mit stromaufwärtigen Katalysatoren für die Wasserstoffbehandlung in einem synergistischen System kann in der gleichen allgemeinen Art und Weise wie andere katalytische Entparaffinierungsverfahren durchgeführt werden. Beide Katalysatoren können in dem gleichen Festbettreaktor vorliegen oder der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung kann sich stromaufwärts in einem getrennten Bett befinden. Es ist ein einziges Reaktorgefäß bevorzugt. Die Bedingungen sind folglich eine erhöhte Temperatur und ein mit Wasserstoff erhöhter Druck, typischerweise Temperaturen von 250 bis 500°C (etwa 580 bis 930°F), noch üblicher 300 bis 450°C (etwa 570 bis 840°F) und in den meisten Fällen nicht mehr als 370°C (etwa 700°F). Der Druck reicht bis zu 206,8 bar (3000 psi) und noch üblicher bis zu 172,4 bar (2500 psi). Die Raumgeschwindigkeiten reichen von 0,1 bis 10 h⁻¹ (LHSV), über dem synergistischen Katalysatorsystem noch üblicher von 0,2 bis 3 h⁻¹. Ein Verfahren bei einer höheren Raumgeschwindigkeit, als sie mit dem allein arbeitenden Katalysator für das Entparaffinieren bei einer akzeptablen Alterung, jedoch noch bei einer relativ geringen Alterungsrate im Gleichgewicht erreicht werden kann, stellt ein kritisches Merkmal der vorliegenden Erfindung dar. Die Zirkulationsraten von Wasserstoff liegen im Bereich von 100 bis 1000 N1/1 und noch üblicher von 250 bis 600 N1/1.

[0047] Für eine ausführlichere Erläuterung des formselektiven katalytischen Entparaffinierens wird auf US-Patent Nr. 4,919,788 Bezug genommen. Wie bereits angegeben, kann Wasserstoff als Abschreckung zwischen den Betten verwendet werden, um für eine optimale Temperatursteuerung im Reaktor zu sorgen.

[0048] Der Grad der Umwandlung in niedrigersiedende Spezies in der Entparaffinierungsstufe ändert sich entsprechend des an dieser Stelle gewünschten Ausmaßes beim Entparaffinieren, d. h. in Abhängigkeit vom Unterschied zwischen dem zu erzielenden Pourpoint und dem Pourpoint der Beschickung. Es muß erwähnt werden, daß das erfindungsgemäße Katalysatorsystem primär verwendet wird, um die Zykluslänge des formselektiven Katalysators zu erweitern. Die Produktmerkmale sind denen ähnlich, die bei anderen formselektiven Entparaffinierungsverfahren festgestellt wurden. Der Umwandlungsgrad hängt auch von der Selektivität des verwendeten formselektiven Katalysators ab. Bei niedrigeren Pourpoints und bei verhältnismäßig weniger selektiven Katalysatoren für das Entparaffinieren treten stärkere Umwandlungen und ein entsprechend höherer Wasserstoffverbrauch auf. Allgemein ausgedrückt beträgt die Umwandlung in Produkte, die außerhalb des Bereichs von Schmiermitteln siedend, zum Beispiel 315°C–, noch typischer 343°C–, mindestens 5 Gew.-% und in den meisten Fällen mindestens 10 Gew.-%, wobei Umwandlungen von bis zu etwa 40 Gew.-% nur dazu erforderlich sind, die niedrigsten Pourpoints zu erzielen oder Beschickungen mit hohem Wachsegehalt mit den Katalysatoren mit der erforderlichen Selektivität zu behandeln. Eine Siedebereichsumwandlung auf der Basis von 650°F+ (343°C+) liegt gewöhnlich im Bereich von 10 bis 25 Gew.-%.

[0049] Nachdem der Pourpoint des Öls durch selektives Entparaffinieren auf den gewünschten Wert verringert worden ist, kann das entparaffinierte Öl Behandlungen, wie einer schonenden Wasserstoffbehandlung oder einem schonenden Hydrofinishing, unterzogen werden, um Farbkörper zu entfernen und ein Schmiermittelprodukt mit den gewünschten Eigenschaften herzustellen. Das Fraktionieren kann angewendet werden, um den Vorlauf zu entfernen und die Vorgaben in bezug auf die Flüchtigkeit zu erfüllen.

BEISPIELE

[0050] Es wurden Alterungsversuche mit Hydrocrackprodukten (primär jene, die von schweren Vakuumgasölen stammen), einem niedrigsiedenden neutralen Raffinat, einem der Wasserstoffbehandlung unterzogenen Raffinat und hydrogecrackten Materialien, die mit Vakuumgasöl verunreinigt waren, durchgeführt. Die Versuche zeigen die Vorteile eines Schrittes über einem Entparaffinierungskatalysator vor der Wasserstoffbehandlung und die Temperatur, bei der der Katalysator schließlich seine Endaktivität erreicht, und die Fähigkeit, bei hohen Raumgeschwindigkeiten konstant zu arbeiten. Die Eigenschaften der in diesen Versuchen verwendeten, zur Alterung führenden Beschickungsmaterialien sind in Tabelle 2 aufgeführt.

[0051] Die Beschickungsmaterialien A, C und E bis M stammten vom Hydrocracken eines schweren Vakuumgasöls (HVGO) aus einem Gemisch von Rohölen aus dem Persischen Golf. Diese Materialien unterscheiden sich durch die Severity beim Hydrocracken voneinander, die für deren Herstellung angewendet wurde. Das Hydrocracken mit hoher Umwandlung erhöht den VI des Schmiermittels und verringert die Schwefel- und Stickstoffwerte. Das Beschickungsmaterial D wurde in ähnlicher Weise durch Hydrocracken eines schweren "Arab Light"-Vakuumgasöls hergestellt, und die Beschickung I stellt ein hydrogecracktes leichtes Vakuumgasöl dar.

[0052] Um die Widerstandsfähigkeit des synergistischen Katalysatorsystems zu testen, wurden die Beschickungen B und J hergestellt, indem die hydrogecrackten Beschickungen A und F mit 0,25 bzw. 1% unbehandeltem HVGO verunreinigt wurden. Das Beschickungsmaterial J enthielt mit 39 ppm die größte Stickstoffmenge der hier behandelten Beschickungen. Die Beschickung K stellt ein leichtes Vakuumgasöl dar, das kommerziell mit Furfural extrahiert wurde, um einen mit Lösungsmittel entparaffinierten Grundschnmierstoff mit einem nominellen VI von 100 herzustellen. Sie enthielt den höchsten Schwefelgehalt aller getesteten Beschickungen (2300 ppm).

[0053] Die Beschickung L stellt eine mit NMP extrahierte leichte neutrale dar, die anschließend einer Wasserstoffbehandlung bei milden Umwandlungsbedingungen ($< 5\%$, $343^{\circ}\text{C}+$ ($650^{\circ}\text{F}+$), 68,95 bar (1000 psig) H_2) unterzogen worden war. Sie hatte einen Schwefel- und Stickstoffgehalt, der geringer als der des Furfuralraffinats (Beschickung K) jedoch wesentlich höher als der der Hydrocrackprodukte war.

Tabelle 2: Eigenschaften des Beschickungsmaterials für die Entparaffinierungsvorrichtung

Beschickung	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Beschreibung	HDC HVGO	Besch. A+ ~ 0,25 % unbeh. HVGO	HDC HVGO	HDC Arab Light HVGO	HDC HVGO	HDC HVGO	HDC HVGO	HDC HVGO	HDC LVGO	Besch. F 1 % unbeh. HVGO	100 SUS Furfu- ralraf- finat	HDT 150 SUS- Raffinat
API-Grad	29,3	30,4	31,6	29,6	30,6	28,4	29,6	27,6	33,7	28,4	32,8	29,2
Kinemat. Viskosität bei 100°C, cSt	9,6	9,1	8,7	-	8,0	9,2	10,6	12,2	4,9	-	4,2	
Sulfur, ppm	24	110	7	26	14	20	11	56	9	470	2300	1600
Stickstoff, ppm	< 0,5	4,2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	2,4	< 0,5	6,3	< 1	39	19	14
Aromaten laut Masse- spektr., %	14	-	-	15	14	-	6	-	5	-	-	33
Simul. Destill., °F												
IBP*	686	503	667	738	609	527	665	413	684	631	616	475
5 % entfernt	753	747	750	804	681	698	712	678	714	714	673	743
10 %	784	780	781	834	723	745	748	728	731	756	691	781
30 %	869	865	865	898	838	857	856	851	777	863	733	843
50 %	927	924	922	937	915	924	917	923	809	927	771	882
70 %	977	974	971	967	972	974	974	976	844	977	813	916
90 %	1038	1036	1032	1004	1031	1031	1086	1034	891	1034	877	958
FBP**	1138	1138	1108	1074	1111	1115	1278	1119	958	1110	957	1029
Ölgehalt beim Pour- point 10°F durch Lö- sungsmittelentparaf- finieren, Gew.-%	18	17	19	14	18	16	12	14	17	18	19	20
VI des mit Lösungs- mittel entparaffinier- ten Schmiermittels beim Pourpoint 10°F	98	98	107	97	103	94	103	86	108	-	102	-

* Anfangssiedepunkt ** Endsiedepunkt

Beispiel 1

[0054] Die ersten beiden Versuche wurden mit einem 0,2%Pt/ZSM-23 durchgeführt, der hergestellt worden war, indem einem mit Aluminiumoxid gebundenen ZSM-23 durch Ionenaustausch Platin zugesetzt wurde. In beiden Versuchen wurde die Strömungsrate der Flüssigkeit über dem Pt/ZSM-23 primär bei 1 LHSV gehalten, der Partialdruck von Wasserstoff betrug primär 137,9 bar (2000 psi), und die Strömungsrate von H₂ wurde bei 445 Nl/h (2500 scf/bbl) gehalten.

[0055] Der Katalysator ZSM-23 arbeitete im ersten Versuch 112 Tage ohne einen vorherigen Wasserstoffbehandlungsschritt. Die Beschickung A (Tabelle 2) wurde während des gesamten Versuchs benutzt. Da die Beschickung A im Verhältnis zu vielen anderen ausgewerteten Beschickungen geringe Schwefel- und Stickstoffwerte aufwies, sollte die Alterung des Katalysators bei diesem Beschickungsmaterial im Vergleich mit anderen Beschickungsmaterialien vielversprechend sein. Trotz des relativ geringen Wertes der Verunreinigungen in der Beschickung während der ersten 30-tägigen Betriebszeit alterte der Katalysator mit 1,4°C (2,6°F)/Tag, bevor bei einer LHSV von 1 ein Zeitraum mit einer langsameren Alterung (0,16°C (0,28°F)/Tag) erreicht wurde, der bis zum Ende des Versuchs andauerte. Vom 60. bis 110. Betriebstag wurde die Strömungsrate der Flüssigkeit primär bei 0,5 LHSV gehalten, mit periodischen Prüfungen der Aktivität bei 1 LHSV. Deshalb ist die für diesen Zeitraum beobachtete Alterungsrate von 0,16°C (0,28°F)/Tag im Vergleich mit dem kontinuierlichen Verfahren bei 1 LHSV vielversprechend optimistisch. Wenn bei 0,5 LHSV gearbeitet wird, wurde die Alterung des Katalysators auf einen akzeptablen Wert von 0,017°C (0,03°F)/Tag verringert, die erforderliche Betriebstemperatur, um einen Pourpoint des Produktes von -12°C (10°F) zu erreichen, war jedoch mit etwa 354°C (670°F) ziemlich hoch (gegenüber dem Beginn des Zyklus bei weniger als 316°C (600°F)). Während der Katalysator zu Beginn des Zyklus einen Ausbeutevorteil gegenüber dem Lösungsmittelentparaffinieren von 3% zeigte, ergab er während des Zeitraums der langsamen Alterung gegenüber dem Lösungsmittelentparaffinieren ein Minus von 4 bis 5%, was das nichtselektive Cracken bei den hohen Temperaturen des Katalysators widerspiegelt (Tabelle 3).

[0056] Der gleiche frische Katalysator Pt/ZSM-23 wurde zum Entparaffinieren des gleichen hochsiedenden Crackproduktes verwendet, das mit etwa 0,25% unbehandelten HVGO verunreinigt worden war (Beschickung B), um die Widerstandsfähigkeit des Katalysators bei der Behandlung von Beschickungen mit mäßigen Stickstoff- und Schwefelwerten zu testen. Bei der geforderten Temperatur zu Beginn des Zyklus, um einen Pourpoint des Produktes zu erreichen, der -12°C (10°F) höher als 354°C (670°F) war, war die Alterung des Katalysators bei 1 LHSV anfangs mit 2,5°C (4,5°F)/Tag ziemlich hoch. Eine Verringerung der Raumgeschwindigkeit auf 0,6 h⁻¹ nach 7 Betriebstagen verringerte die erforderliche Temperatur nur wenig, um den zu erzielenden Pourpoint zu erreichen, und während des gesamten frühen Teils des Katalysatorzyklus war die Schmiermittelausbeute 4% niedriger als beim Lösungsmittelentparaffinieren (Tabelle 3). Es wird deutlich, daß der Pt/ZSM-23 eine begrenzte Fähigkeit für die Behandlung eines Beschickungsmaterials aufwies, das selbst einen maßvoll verringerten Stickstoffgehalt (4 ppm) aufwies.

Beispiel 2

[0057] Mit einem 0,5%Pt/ZSM-23 wurde ein 200-tägiger Versuch zur Alterung mit einigen hydrogecrackten HVGO durchgeführt. Platin wurde durch Ionenaustausch zugesetzt. Das zusätzliche Platin verbessert die Fähigkeit des Katalysators von Beispiel 2 zur Wasserstoffbehandlung im Vergleich mit dem 0,2%Pt/ZSM-23 von Beispiel 1. Der Alterungsversuch wurde bei einer Raumgeschwindigkeit von 0,5 h⁻¹ über dem Pt/ZSM-23, einem Partialdruck von Wasserstoff von 137,9 bar (2000 psig) und einer Zirkulationsrate von Wasserstoff von 445 Nl/h (2500 scf/bbl) durchgeführt.

[0058] Der Katalysator alterte während der ersten 140 Betriebstage mit etwa 0,36°C (0,64°F)/Tag, bevor ein Zeitraum mit einer langsameren Alterung von 0,044°C (0,08°F)/Tag erreicht wurde. Die geringere anfängliche Alterungsrate und der längere Zeitraum zum Erreichen des Zustands der "Endaktivität" stimmen mit der Beobachtung von Chen (US-Patent 4,749,467) überein, und die Katalysatorformulierung ist deutlich selektiver als die in Beispiel 1 verwendete (siehe Tabelle 3). Die Temperatur für das Erreichen der Endaktivität lag jedoch noch über 349°C (660°F) und zeigte in diesem Zusammenhang keine Verbesserung gegenüber dem Katalysator von Beispiel 1. Es kann festgestellt werden, daß beide Katalysatoren etwa die gleiche Haltbarkeit haben, wenn mit der gleichen Raumgeschwindigkeit gearbeitet wird.

[0059] Pt/ZSM-23 weist eine signifikante Aktivität für die Sättigung von Aromaten auf. Ein guter relativer Indikator für den Aromatengehalt eines Grundschnierstoffs, der in der Industrie in großem Umfang angewendet wird, ist das UV-Absorptionsvermögen bei 226 nm. Tabelle 2 zeigt, daß das Absorptionsvermögen bei 226 nm

durch das Entparaffinieren über Pt/ZSM-23 um mindestens 85% und in einigen Fällen mehr als 95% verringert wird.

Beispiel 3

[0060] Der gleiche frische Katalysator ZSM-23, der im ersten Versuch verwendet worden war, diente dem Entparaffinieren der Hydrocrackproduktbeschickungen D und F mit einem stromaufwärtigen Wasserstoffbehandlungsbett. Das Einfüllverhältnis zwischen dem Katalysator für die Wasserstoffbehandlung und dem Katalysator für das Entparaffinieren betrug 1. Der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung, ein Pt-Pd/SiO₂Al₂O₃ mit einem Pt/Pd-Verhältnis von 1 : 3,3 wurde für die Dauer der Untersuchung von 58 Tagen bei 316°C (600°F) gehalten. Der Alterungsversuch wurde bei einem Partialdruck von Wasserstoff von 137,9 bar (2000 psi) und einer Beschickungsrate von 445 N1/1 (2500 scf/bbl) durchgeführt. Die Flüssigkeit wurde mit einer Raumgeschwindigkeit der Flüssigkeit pro Stunde von 1 h⁻¹ über jeden Katalysator geschickt (LHSV insgesamt 0,5 h⁻¹). Der Katalysator für das Entparaffinieren erreichte in nur 10 Tagen nahezu den Gleichgewichtszustand und alterte bei den beiden ausgewerteten Beschickungen mit weniger als 0,056°C (0,1°F) pro Tag. Das Erreichen der Endaktivität des Katalysators trat bei einer Temperatur auf, die deutlich geringer als die beim allein arbeitenden Pt/ZSM-23 war, wenn die Systeme bei konstanter Raumgeschwindigkeit über dem Katalysator zum Entparaffinieren verglichen werden. Noch unerwarteter ist jedoch, daß die Temperatur für das Erreichen der Endaktivität von 338°C (640°F) bis 352°C (665°F) den Vergleich mit Pt/ZSM-23 nicht zu scheuen braucht, der bei der gleichen Raumgeschwindigkeit über dem gesamten Reaktionssystem allein arbeitet. Mit anderen Worten führt bei einem festgelegten Reaktorvolumen der Austausch der Hälfte des Katalysatorvolumens durch einen Katalysator für die Wasserstoffbehandlung mit hoher Aktivität zur gleichen Temperatur, bei der der Katalysator schließlich seine Endaktivität erreicht, als wenn der Reaktor vollständig mit dem Katalysator für das Entparaffinieren gefüllt wäre, jedoch mit dem Vorteil eines weit kürzeren Zeitraums bis zum Erreichen der Endaktivität. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß der Schritt der vorherigen Wasserstoffbehandlung anscheinend die Entparaffinierungselektivität für ausgeglichene Systeme begünstigt (ein Vorteil bei der Ausbeute von 1 gegenüber dem Lösungsmittelentparaffinieren, verglichen mit einem Ausbeuteminus von 4 bis 5% gegenüber dem Lösungsmittelentparaffinieren für allein arbeitenden Pt/ZSM-23).

[0061] Eine Analyse des UV-Absorptionsvermögens von Beschickungsmaterial und flüssigem Produkt zeigte eine Verringerung des Absorptionsvermögens bei 226 nm von mehr als 90% gegenüber dem Edelmetallkatalysator für die Wasserstoffbehandlung mit hoher Aktivität. Daraus kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung eine etwas bessere Leistungsfähigkeit bei der Verminderung von Aromaten als der Katalysator Pt/ZSM-23 für das Entparaffinieren aufwies. Der Schwefel des Beschickungsmaterials wurde über dem Katalysator für die Wasserstoffbehandlung um 80% verringert, wohingegen die Stickstoffspezies nicht meßbar umgewandelt worden waren.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Selektivitäten der ausgeglichenen Katalysatoren

Versuch	Beschickungs- material	LHSV über Pt/ZSM-23, h ⁻¹	Gesamte LHSV, h ⁻¹	Vorteil gegenüber dem Lösungsmittelentparaffin.		
				<u>Ungefähre Betriebstemperatur beim Erreichen der Endaktivität, °F</u>	<u>Ausbeute, Gew.-%</u>	<u>VI</u>
0,2%Pt/ZSM-23 allein (Figur 1)	Beschickung A	1,0	1,0	710	-5	2
		0,5	0,5	670	-4	2
0,2%Pt/ZSM-23 allein (Figur 2)	Beschickung B	0,5; 1,0	0,5; 1,0	Nicht ausgeglichen	-4	2
0,5%Pt/ZSM-23 allein (Figur 3)	Beschickungen C-F	0,5	0,5	660	6	7
0,2%Pt/ZSM-23 mit vorherigem HDT*-Bett (Figur 4)	Beschickungen D, G	1,0	0,5	640-665	1	
0,5%Pt/ZSM-23 mit vorherigem HDT-Bett (Figur 5)	Beschickungen E, F	0,5	0,35	615-635	3	8
	Beschickung H			635	7	9
	Beschickung I			595	4	5
	Beschickung J			675	0	8
	Beschickung K			680	-5	3

* HDT = Wasserstoffbehandlung

[0062] Ein Alterungsversuch von 330 Tagen wurde mit dem Katalysator 0,5%Pt/ZSM-23 von Beispiel 3 und dem Katalysator für die Wasserstoffbehandlung von Beispiel 3 durchgeführt, der stromaufwärts des Katalysators für das Entparaffinieren mit einem Einfüllverhältnis von 3 : 7 eingebracht worden war. Der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung wurde bei der gleichen Temperatur wie der Katalysator Pt/ZSM-23 gehalten, was mit dem bevorzugten Betrieb eines einzigen Reaktorgefäßes in Übereinstimmung stand. Kein Katalysator wurde vorher sulfidiert. Beide Katalysatoren wurden vor dem Einführen der flüssigen Beschickung bei 260°C (500°F) in H₂ reduziert. Die Strömungsrate der Flüssigkeit wurde über dem Katalysator für das Entparaffinieren bei 0,5 LHSV gehalten. Mit diesem Katalysatorsystem wurden einige Beschickungsmaterialien entparaffiniert, dazu gehören Hydrocrackprodukte, der Wasserstoffbehandlung unterzogene Raffinate und unbehandeltes Raffinat. Für den größten Teil der Versuche wurde der Partialdruck von Wasserstoff bei 137,9 bar (2000 psig) gehalten, und die Wasserstoffströmung betrug 445 N1/1 (2500 scf/bbl).

[0063] Während der ersten 120 Betriebstage behandelte das Katalysatorsystem Beschickungsmaterialien, die auch bei dem Alterungsversuch von Beispiel 2 mit 0,5%Pt/ZSM-23 verwendet worden waren. Während der allein arbeitende Katalysator für das Entparaffinieren 140 Tage benötigte, um bei 349°C (660°F) einen pseudo-ausgeglichene Betriebszustand zu erreichen, erreichte das Katalysatorsystem aus HDT/Pt/ZSM-23 bei beiden ausgewerteten Beschickungsmaterialien bei Temperaturen von 327 bis 332°C (620 bis 630°F) in nur 40 Tagen seine Endaktivität. Neben dem kürzeren Zeitraum für das Erreichen der Endaktivität und der niedrigeren Ausgleichs-Temperatur zeigte das Katalysatorsystem HDT/Pt/ZSM-23 einen Vorteil gegenüber dem allein arbeitenden Pt/ZSM-23 von 1 VI und 1% Ausbeute (Tabelle 3). Wenn die Ergebnisse von Beispiel 2 und 4 bei einer äquivalenten Raumgeschwindigkeit über dem gesamten Reaktionssystem verglichen werden, indem die Ergebnisse von Beispiel 2 auf eine LHSV von 0,35 h⁻¹ eingestellt werden, zeigt das System HDT/Pt/ZSM-23 gegenüber dem allein arbeitenden Pt/ZSM-23 noch einen Vorteil bei der Temperatur, bei der Katalysator schließlich seine Endaktivität erreicht, von 5,56 bis 11,1°C (10 bis 20°F). Wenn eine ausgeglichene Alterungsrate von 0,0556°C (0,1°F)/Tag angenommen wird, tritt dieser Vorteil in bezug auf die Aktivität als ein weiteres halbes Jahr Haltbarkeit des Katalysators auf.

[0064] Bei einer Betriebszeit von etwa 120 Tagen wurde ein hochsiedendes Hydrocrackprodukt mit geringer Umwandlung, das einen Stickstoffgehalt von 6,3 ppm Stickstoff aufwies (Beschickung H), entparaffiniert, und nach einem anfänglichen Ausgleichszeitraum erreichte das Katalysatorsystem seine Endaktivität bei 335°C (635°F). Bei diesem katalytischen Entparaffinierungsverfahren zeigten die Schmiermittelausbeute und der Viskositätsindex deutliche Vorteile gegenüber dem Lösungsmittelentparaffinieren (Tabelle 3). Bei diesem Alterungsversuch wurde später für etwa 20 Tage ein Hydrocrackprodukt entparaffiniert, das mit 1% unbehandeltem HVGO verunreinigt worden war und 470 ppm Schwefel und 39 ppm N enthielt (Beschickung J). Nach einem Ausgleichszeitraum erreichte das Katalysatorsystem seine Endaktivität bei 357°C (675°F) und bot eine Schmiermittelausbeute, die dem Lösungsmittelentparaffinieren äquivalent ist, und einen deutliche höheren Viskositätsindex. Diese Ergebnisse zeigen die Widerstandsfähigkeit des synergistischen Katalysators im Vergleich mit Beispiel 2, bei dem der allein arbeitende Pt/ZSM-23 eine geringe Aktivität und Selektivität aufwies, als ein Beschickungsmaterial entparaffiniert wurde, das viel geringere Verunreinigungsmengen enthielt.

[0065] Bei einer Betriebszeit von etwa 200 Tagen wurde ein niedrigsiedendes Hydrocrackprodukt (Beschickung 1) bei einer vernachlässigbaren Alterung und einer hohen Selektivität im Vergleich zum Lösungsmittelentparaffinieren entparaffiniert, wobei sich zeigte, daß die Vorteile des synergistischen Katalysatorsystems in bezug auf Alterung und Selektivität nicht auf hochsiedende Beschickungsmaterialien begrenzt sind. Es wurde auch ein niedrigsiedendes neutrales Furfuralaffinat (Beschickung H) mit 2300 ppm Schwefel und 16 ppm Stickstoff über mehr als einen Monat entparaffiniert – wiederum ohne meßbare Alterung, was die Widerstandsfähigkeit des Katalysatorsystems bei der Behandlung von Beschickungsmaterialien zeigt, die sogar maßvoll hohe Mengen von Verunreinigungen enthalten.

[0066] Der Versuch zeigte, daß der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung für diese Erfindung nur einen ziemlich kleinen Anteil des Entparaffinierungsreaktors füllen muß, damit er gegenüber dem Füllen des Reaktors allein mit dem Katalysator für das Entparaffinieren Vorteile hat. Das Katalysatorsystem, das einen Katalysator für die Wasserstoffbehandlung, gefolgt von Pt/ZSM-23 verwendet (Einfüllverhältnis 1 : 2), erreichte nach nur 30 Tagen seine Endaktivität und zeigte danach eine vernachlässigbare Alterung. Dieses Katalysatorsystem erreichte seine Endaktivität bei 335°C (635°F), wenn die Beschickung F hindurchlief; der allein arbeitende Pt/ZSM-23 erreichte bei 349°C (660°F) seine Endaktivität. Wenn in Übereinstimmung mit den Entparaffinierungswerten für ZSM-23 von Versuchen mit einer variablen Strömungsrate eine scheinbare Aktivierungsenergie für das Entparaffinieren von 188 kJ/Mol (45 kcal/Mol) angenommen wird, wird erwartet, daß der allein ar-

beitende Pt/ZSM-23, der die Beschickung F behandelt, bei einer LHSV von 0,33 seine Endaktivität bei 343°C (650°F) erreicht. Folglich zeigt der Versuch mit HDT/ZSM-23 bei einer äquivalenten gesamten Raumgeschwindigkeit einen Vorteil in bezug auf die Aktivität von 8,3°C (15°F) gegenüber dem allein arbeitenden ZSM-23. Der Versuch zeigt auch die Widerstandsfähigkeit des Katalysatorsystems HDT/ZSM-23 bei der Behandlung von mehr Stickstoff enthaltenden Beschickungsmaterialien. Es wurden ein leichtes Aktivitätsminus, ein schneller Ausgleich und eine unbedeutende Alterung beobachtet, wenn dieses kombinierte Katalysatorsystem zum Entparaffinieren einer Beschickung verwendet wurde, die mehr als 6 ppm Stickstoff enthielt (Beschickung G, Tabelle 1). Diese Verbesserung ist doppelt unerwartet, da ein Edelmetallkatalysator für die Wasserstoffbehandlung nur eine bescheidene Umwandlung von Stickstoff und Schwefel in der Beschickung ergibt, die beide als wirksame Gifte für Edelmetall enthaltende bifunktionelle Katalysatoren allgemein bekannt sind.

Beispiel 5

[0067] Es wurde ein Folgeversuch durchgeführt, wobei der gleiche frische Katalysator für die Wasserstoffbehandlung wie in den Beispielen 3 und 4 verwendet wurde und ein anderer 0,5%Pt/ZSM-23 in einem auf das Volumen bezogenen Einfüllverhältnis von 2 : 3 eingefüllt wurde. Ein Hydrocrackprodukt mit ähnlichen Eigenschaften wie die Beschickung F in Tabelle 2 wurde für einen Zeitraum von 140 Tagen bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten entparaffiniert. Das gesamte System arbeitete mit Raten von bis zu 2 LHSV über dem ZSM-23, beträchtlich über den bisherigen Werten. Selbst bei diesen hohen Beschickungsraten gab es bei Inbetriebnahme des Katalysators nach einem 20-tägigen Zeitraum zum Erreichen der Endaktivität keine feststellbaren Anzeichen einer Alterung. Während des gesamten Versuchs wurde unabhängig von der Raumgeschwindigkeit sowohl bei der Schmiermittelausbeute als auch dem VI ein wesentlicher Vorteil gegenüber dem Lösungsmittelentparaffinieren erreicht.

Beispiel 6

[0068] Ein frischer Katalysator für die Wasserstoffbehandlung und der Katalysator Pt/ZSM-23, beide wie in Beispiel 5, wurden in einem Einfüllverhältnis von 3 : 7 eingefüllt und zum Entparaffinieren eines hydrogecrackten schweren Vakuumgasöls (Beschickung F in Tabelle 2) verwendet. Um die Leistung der Erfindung bei einer vorherigen Wasserstoffbehandlung mit geringerer Aktivität zu bestimmen, wurde der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung vor der Einführung der flüssigen Beschickung bis zu einer Temperatur von 371°C (700°F) in einem Gemisch aus 98% H₂/2% H₂S vorsulfidiert. Die Wirksamkeit des Katalysators für die Wasserstoffbehandlung war deutlich geringer, da die Verminderung bei 226 nm gegenüber dem HDT-Katalysator nur 61% betrug. Das Katalysatorsystem zeigte jedoch einen ähnlichen Ausgleichszeitraum wie das nicht vergiftete System von Beispiel 4 von etwa 40 Tagen. Das Katalysatorsystem erlangte bei einer konstanten Raumgeschwindigkeit über dem Katalysator für das Entparaffinieren das Gleichgewicht bei einer Temperatur von 337°C (638°F), was einen Vorteil von 12,2°C (22°F) gegenüber dem Fall darstellt, bei dem der Katalysator für das Entparaffinieren ohne den Vorteil des stromaufwärtigen Katalysators für die Wasserstoffbehandlung arbeitete (Beispiel 2). Nach einer 55-tägigen Behandlung des hydrogecrackten HVGO wurde das Katalysatorsystem für einen Zeitraum von 90 Tagen bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten zum Entparaffinieren eines einer schonenden Wasserstoffbehandlung unterzogenen, mit NMP extrahierten Raffinats (Beschickung L) verwendet.

[0069] Die Beschickung L hatte Schwefel- und Stickstoffwerte, die denen des Furfuralraffinats vergleichbar waren, das in Beispiel 5 entparaffiniert worden war (Beschickung K). Das Katalysatorsystem arbeitete bei Raumgeschwindigkeiten von bis zu 1,9 h⁻¹ über dem Pt/ZSM-23 konstant, womit folglich nachgewiesen wird, daß sich der Vorteil des synergistischen Katalysatorsystems für ein Verfahren mit hoher Raumgeschwindigkeit von Hydrocrackprodukten sogar bis zu Beschickungen mit maßvoll hohen Werten der Schwefel- und Stickstoffverunreinigungen erstreckt.

Beispiel 7

[0070] ZSM-48 wurde gemäß US-Patent 5,075,269 her gestellt und dem Ionenaustausch unterzogen, so daß er eine Platinbeladung von 0,5 Gew.-% aufwies. Das Alterungsverhalten des Pt/ZSM-48 wurde in zwei getrennten Versuchen beim Entparaffinieren eines hochsiedenden Hydrocrackproduktes (Beschickung M) ausgewertet. Im ersten Versuch wurde der Pt/ZSM-48 allein verwendet, um die Beschickung zu entparaffinieren, während im zweiten Versuch der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung von Beispiel 3 in einem Einfüllverhältnis von 3 : 7 stromaufwärts des Pt/ZSM-48 eingefüllt wurde. Bei beiden Versuchen wurde der Katalysator vor der Einführung der flüssigen Beschickung bei 200°C (500°F) in H₂ reduziert. Der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung wurde bei der gleichen Temperatur gehalten wie der Katalysator für das Entparaffinieren. Es

wurde festgestellt, daß der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung des zweiten Versuchs das Absorptionsvermögen der Flüssigkeit bei 226 nm um 90% verringert.

[0071] In beiden Versuchen erreichte der Katalysator für das Entparaffinieren in einem Zeitraum von 30 bis 40 Tagen seine Endaktivität. Das synergistische Katalysatorsystem für Wasserstoffbehandlung/Entparaffinieren zeigte jedoch gegenüber dem allein arbeitenden Katalysator für das Entparaffinieren bei einer konstanten LHSV über dem Katalysator für das Entparaffinieren einen Vorteil in Bezug auf die Aktivität von 8,3°C (15°F) und durch Intrapolation von 3,3°C (6°F), wenn der Vergleich bei einer konstanten Gesamtstromgeschwindigkeit vorgenommen wird.

Beispiel 8

[0072] Der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung von Beispiel 3 wurde auf seine Aktivität bei der Hydrierung von Benzol (BHA) getestet. Die Tests erfolgten bei 100°C, Atmosphärendruck (1 atm). Benzol-Partialdruck = 57 mbar (43 Torr). Wasserstoff-Partialdruck = 956 mbar (717 Torr). Das Molverhältnis von H₂/Benzol betrug 17 : 1. Die Raumgeschwindigkeit lautet WHSV = 5 h⁻¹. Die Geschwindigkeitskonstante von BHA beträgt bei 100°C 0,024 Mol Benzol/g Katalysator/Stunde.

Patentansprüche

1. Verfahren zum katalytischen Entparaffinieren einer Schmiermittel-Kohlenwasserstoffbeschickung, die weniger als 50 ppmw Stickstoff enthält, in Gegenwart von Kohlenwasserstoff unter Verwendung eines synergistischen Katalysatorsystems, das folgendes umfaßt:

a) einen Katalysator für die Wasserstoffbehandlung mit hoher Aktivität, der mindestens ein Edelmetall umfaßt, der auf einem porösen amorphen Träger aus einem Metalloxid getragen wird, der wirksam ist, um den Aromatengehalt der wachsartigen Beschickung, der durch das UV-Absorptionsvermögen bei 226 nm gemessen wird, um mindestens 60% zu verringern, wenn bei den gleichen Bedingungen wie beim anschließenden Katalysator für das Entparaffinieren gearbeitet wird; wobei das Ausmaß der Umwandlung in Produkte mit 343°C– (650°F–) weniger als 10 Gew.-% der Beschickung beträgt;

b) ein Molekularsieb mit eingeschränkten mittleren Poren, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41 und Kombinationen davon besteht und ferner ein Edelmetall umfaßt, wobei der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung dem Katalysator für das Entparaffinieren vorausgeht und das Reaktionsgemisch ohne Abtrennung des leichtersiedenden Nebenproduktes zwischen den beiden Katalysatoren direkt vom Katalysator für die Wasserstoffbehandlung zum Katalysator für das Entparaffinieren strömt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung eine Aktivität für die Hydrierung von Benzol aufweist, die bei 100°C größer als 0,0024 Mol Benzol pro Gramm Katalysator pro Stunde ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Beschickungsmaterial in einem einzigen Festbett innerhalb eines einzigen Gefäßes mit dem Katalysatorsystem in Kontakt kommt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Katalysatorsystem einen Katalysator für die Wasserstoffbehandlung und einen Katalysator für das Entparaffinieren in einem Verhältnis von 3 : 1 bis 1 : 10 umfaßt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Katalysator für die Wasserstoffbehandlung sowohl mit Pt als auch Pd in einem Verhältnis von Pt : Pd von 2 : 1 bis 1 : 5 beladen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die auf dem Katalysator für das Entparaffinieren vorhandene Edelmetallmenge 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Beschickungsmaterial für die Vorrichtung für das katalytische Entparaffinieren ein Vakuumgasöl oder eine andere Erdölfraktion darstellt, die von einem atmosphärischen Rückstand abgeleitet ist, der einem Hydrocrackschritt unterzogen wurde, bei dem die Umwandlung der Beschickung in Produkte, die unter 343°C (650°F) siedend, 10 Gew.-% übersteigt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Kohlenwasserstoffbeschickung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Hydrocrackprodukten, mit Lösungsmitteln extrahierten Raffinaten und der Wasserstoffbehandlung un-

terzogenen Raffinaten besteht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen