



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 441 195 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91100942.1**

51 Int. Cl.⁵: **C10G 65/12**

22 Anmeldetag: **25.01.91**

30 Priorität: **03.02.90 DE 4003175**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.08.91 Patentblatt 91/33

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Thomas, Juergen, Dr.
Merowinger Strasse 5
W-6701 Fussgoenheim(DE)**

Erfinder: **Spahl, Roland, Dr.
Am Schanzenbuckel 19
W-6143 Lorsch(DE)**

Erfinder: **Anstock, Thomas, Dr.
Konrad-Adenauer-Strasse 9
W-6714 Weisenheim(DE)**

Erfinder: **Eisenbeis, Ansgar, Dr.
Birkhahnweg 17
W-4504 Georgsmarienhütte(DE)**

Erfinder: **Schmid, Wolfgang, Dr.
Am Forsthaus 1
W-4501 Wallenhorst(DE)**

54 Verfahren zur Herstellung von oxidationsstabilen und kältestabilen Grundölen und Mitteldestillaten.

57 Verfahren zur Herstellung von oxidationsstabilen und kältestabilen Grundölen und Mitteldestillaten aus Mineralölfractionen mit einem Siedebereich oberhalb von 350 °C, indem man in einer ersten Stufe die Mineralölfraction an einem Hydrocrackkatalysator unter Hydrocrackbedingungen zu 20 bis 80 Gew.-% in Anteile konvertiert, die unterhalb 360 °C sieden, den Reaktorausstrag gegebenenfalls in einem Hochdruckabscheider in Flüssig- und Gasphase auftrennt, den gesamten Reaktorausstrag oder nur die Flüssigphase, direkt, oder nach Abdestillation der unterhalb 360 °C siedenden Anteile in einer zweiten Stufe mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators bei 200 bis 450 °C und 20 bis 150 bar behandelt, der einen kristallinen Borosilikatzeolith vom Pentasiltyp, Aluminiumoxid und/oder amorphes Alumosilikat als Trägermaterial und ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe VIb und/oder Gruppe VIII des Periodensystems und Phosphor enthält, und nach Destillation des Hydrierproduktes ein Mitteldestillat im Siedebereich von 180 bis 360 °C mit einem Pourpoint unter -30 °C und einen oxidationsstabilen Rückstand mit einem Siedepunkt >360 °C, einem Viskositätsindex zwischen 110 und 135 und einem Pourpoint von unter -12 °C gewinnt.

EP 0 441 195 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OXIDATIONSSTABILEN UND KÄLTESTABILEN GRUNDÖLEN UND MITTELDESTILLATEN

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Mitteldestillaten im Siedebereich von 180 bis 360 °C einerseits und einem als Grundöl für Schmieröle geeigneten oxydationsstabilen Rückstands andererseits durch Behandlung von Mineralölfractionen mit einem Siedebereich oberhalb von 350 °C in einer ersten Stufe durch Hydrocracking und in einer zweiten Stufe durch Hydrierung mit einem Katalysator auf der Grundlage eines Borsilikatzeoliths.

Durch die stetige Weiterentwicklung von Motorenölen werden auch immer höhere Anforderungen an die Grundöle, die die Basis für diese Motorenöle bilden, gestellt. Die Herstellung von kraftstoffsparenden Leichtlaufmotorenölen bedingt die Bereitstellung von niedrigviskosen Grundölen, die bei tiefen Temperaturen dünnflüssig sind und somit den Kaltstartverschleiß vermindern, und die bei hohen Temperaturen genügend viskos bleiben, um eine ausreichende Schmierung zu gewährleisten. Eine geringe Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur und damit ein hoher Viskositätsindex (VI) ist daher erforderlich. Weitere wichtige Qualitätsanforderungen an Grundöle stellen die Oxidationsstabilität und eine ausreichende Fluidität bei tiefen Temperaturen dar.

Grundöle mit sehr hohen Viskositätsindices (VHVI [very high viscosity index]-Öle) können durch Hydrocracken von Vakuumgasölen erhalten werden. Hierbei werden Komponenten mit niedrigem VI entweder in leicht siedende Komponenten gespalten oder durch Hydrierung, Ringspaltung sowie Isomerisierung in Verbindungen mit hohem VI umgewandelt.

Die anschließende Entparaffinierung dient dazu, die Fluidität bei tiefen Temperaturen zu verbessern. Hierbei werden langkettige, unverzweigte und wenig verzweigte Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Diese Abtrennung kann zum einen auf physikalischem Wege durch Ausscheiden der paraffinkristalle bei tiefen Temperaturen unter Verwendung eines Gemisches von Lösungsmitteln oder durch hydrierende Spaltung dieser Verbindungen an formselektiven Katalysatoren erfolgen. Zur Beurteilung der Fluidität wird z.B. die Bestimmung des Pourpoints nach DIN 51 597 angewendet.

Die Oxidationsstabilität kann durch eine hydrierende Nachbehandlung des Grundöls oder durch Zugabe von Stabilisatoren eingestellt werden. Die Prüfung kann z.B. nach DIN 51 352 durch die Zunahme des Koksrückstandes nach Conradson nach Alterung mit Durchleiten von Luft erfolgen.

In der US-PS 4 347 121 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem nacheinander durch Hydrocracken, Hydrofinishing und katalytischem Entparaffinieren Grundöle zur Schmierölherstellung gewonnen werden mit Viskositätsindices von etwa 100, die oxidationsstabil und ausreichend fließfähig bei tiefen Temperaturen sind.

Gegenstand der US-PS 4 561 967 ist ein einstufiges, katalytisches Verfahren zur Herstellung von leichten Neutralölen mit guter UV-Stabilität, unter Einsatz von Hydrocrack-Produkten.

Die DE-PS 2 613 877 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schmieröl, bei dem über zwei Hydrocrackstufen und eine katalytische Entparaffinierungsstufe Schmieröle mit niedrigem Pourpoint und einem VI von 95 erhalten werden.

Der Viskositätsindex des erhaltenen Grundöls bei all diesen Verfahren ist als nicht ausreichend anzusehen, um aus diesen Grundölen hochwertige Schmieröle herzustellen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren vorzuschlagen, mit dem es gelingt, oxydationsstabile VHVI-Öle herzustellen.

Diese Aufgabe wurde gelöst mit einem zweistufigen Verfahren zur Herstellung von oxidationsstabilen Grundölen mit einem VI (Viskositätsindex) 110 bis 135 (VHVI-Öle) und sehr guter Fluidität bei tiefer Temperatur, indem man schwere Mineralölfractionen mit einem Siedebereich oberhalb von 350 °C an einem Hydrocrackkatalysator unter Hydrocrackbedingungen zu 20 bis 80 Gew.% in Anteile konvertiert, die unterhalb 360 °C sieden, den Reaktorausstrag gegebenenfalls in einem Hochdruckabscheider in Flüssig- und Gasphase auftrennt, den gesamten Reaktorausstrag oder nur die Flüssigphase, direkt, oder nach Abdestillation der unterhalb 360 °C siedenden Anteile in einer zweiten Stufe mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators bei 200 bis 450 °C und 20 bis 150 bar behandelt, der einen kristallinen Borsilikatzeolith vom Pentasiltyp, Aluminiumoxid und/oder amorphes Alumosilikat als Trägermaterial und ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe VIb und/oder Gruppe VIII des Periodensystems und Phosphor enthält, und nach Destillation der Hydrierprodukte ein Mitteldestillat im Siedebereich von 180 bis 360 °C mit einem Pourpoint unter -30 °C und einen oxidationsstabilen Rückstand mit einem Siedepunkt >360 °C, einem Viskositätsindex zwischen 110 und 135 und einem Pourpoint von unter -12 °C gewinnt.

Die erste Stufe führt man in der Regel bei Drucken von 40 bis 150 bar, Temperaturen von 300 bis 450 °C und spezifischen Katalysatorbelastungen von 0,1 bis 4 kg/l x h mit Wasserstoff in Gegenwart eines

Katalysators durch, dessen Träger vorzugsweise aus Aluminiumoxid, einem amorphen Alumosilikat und/oder einem dealuminierten Y-Zeolithen zusammengesetzt ist, und der als Hydrierkomponenten ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe VI b und/oder VIII des Periodensystems und Phosphor enthält. Der gesamte flüssige Ablauf aus der ersten Stufe wird direkt, ohne Zwischenentspannung, der zweiten Stufe
 5 zugeführt oder nach Abdestillieren der unterhalb 360°C siedenden Anteile, bei Drucken von z.B. 20 bis 150 bar, Temperaturen von z.B. 200 bis 450°C und spezifischen Katalysatorbelastungen von 0,1 bis 4 kg/l x h mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators behandelt, der einen Borosilikatzeolith vom Pentasiltyp neben Aluminiumoxid und/oder Alumosilikat bzw. Siliciumdioxid enthält. Zur hydrierenden Stabilisierung der Öle sind auf dem Katalysator ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe VI b und/oder Gruppe VIII des
 10 Periodensystems aufgebracht.

Der VI von 110 bis 135 im Grundöl mit einem Siedepunkt $>360^{\circ}\text{C}$ wird mittels unterschiedlicher Konversionsgrade in der ersten Stufe eingestellt. Der Konversionsgrad ist der Quotient aus dem unterhalb 360°C siedenden Anteil und dem gesamten Kohlenwasserstoffanteil. In der 2. Stufe werden die Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur und spezifische Katalysatorbelastung) so gewählt, daß das resultierende
 15 Grundöl mit einem Siedebeginn oberhalb von 360°C , oxidationsstabil ist und einen Pourpoint von unter -12°C aufweist.

Ein weiterer überraschender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Befund, daß die verfahrensgemäßen Grundöle besser als Grundöle, die mit Lösungsmitteln entparaffiniert wurden, auf Pourpointverbesserer ansprechen.

20 Daneben besitzen die bei diesem Verfahren anfallenden Mitteldestillate mit einem im Siedebereich von 180 bis 360°C , hervorragende Kälteeigenschaften. Der Pourpoint liegt stets unterhalb von -30°C . Solche Mitteldestillate sind wertvolle Mischkomponenten zur Herstellung von kältestabilen Dieselkraftstoffen.

Die Herstellung von Katalysatoren für die Hydrocrackstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann durch Mischen einer Aluminiumoxidkomponente mit einer Siliciumoxidkomponente oder einem Alumosilikat,
 25 gegebenenfalls unter Zusatz eines dealuminierten Zeolithen vom Y-Typ mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis im Bereich von 7 bis 150 und einem Peptisierungsmittel, wie z.B. Ameisensäure, erfolgen. Als SiO_2 -Komponente eignet sich besonders ein Hydrogel mit einem SiO_2 -Gehalt von 10 bis 20 Gew.-%, charakteristischen Banden im IR-Spektrum bei Wellenzahlen von 1 630 und 960 cm^{-1} , einem Na-Gehalt von unter 0,01 Gew.-% und einer BET-Oberfläche von oberhalb $400\text{ m}^2/\text{g}$. Die Dealuminierung des Y-Zeolithen kann
 30 durch Säurebehandlung z.B. nach der DE-PS 2 435 716 erfolgen. An amorphen Trägeranteilen können 20 bis 95 Gew.-% Aluminiumoxid, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% sowie 5 bis 50 Gew.-% Siliciumdioxid, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% eingesetzt werden. Der Gewichtsanteil an dealuminiertem Y-Zeolith im Träger kann im Bereich 0 bis 30 variiert werden. Nach intensivem Mischen wird die Paste durch eine Matrize mit einem Durchmesser zwischen 1 und 3 mm extrudiert und anschließend getrocknet und bei erhöhten
 35 Temperaturen calciniert.

Die Trägerzusammensetzung des in der 2. Stufe, der Entparaffinierungs- und Stabilisierungsstufe, des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Katalysators kann zweckmäßig variieren im Bereich 10 bis 90 Gew.-% Borzeolith vom Pentasiltyp, 10 bis 90 Gew.-% Aluminiumoxid und 20 bis 40 Gew.-% Siliciumoxid.

Die verwendeten Borosilikatzeolithe vom Pentasiltyp sind durch ein hohes $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis gekennzeichnet sowie durch Porengrößen, die zwischen denen der Zeolithe vom Typ A und denen vom Typ x oder Y liegen. Sie werden z.B. bei 90 bis 200°C unter autogenem Druck synthetisiert, indem man eine Borverbindung z.B. H_3BO_3 mit einer Siliciumverbindung, vorzugsweise hochdisperses Siliciumdioxid in wäßriger Aminlösung, insbesondere in 1,6-Hexandiamin- oder 1,3-Propandiamin- oder Triethylentetramin-
 40 Lösung mit und insbesondere ohne Alkali- oder Erdalkalizusatz zur Reaktion bringt. Hierzu gehören auch die isotaktischen Zeolithe nach EP 34 727 und EP 46 504. Solche Borosilikatzeolithe können ebenfalls hergestellt werden, wenn man die Reaktion statt in wäßriger Aminlösung in etherischer Lösung, z.B. Diethylenglykoldimethylether oder in alkoholischer Lösung, z.B. 1,6-Hexandiol durchführt. Wesentlich und besonders vorteilhaft ist die Synthese der Borosilikatzeolithe in wäßriger Polyamin-Lösung ohne Zusatz von Alkali. Die so hergestellten Zeolithe können nach ihrer Isolierung, Trocknung bei 100°C bis 160°C ,
 45 vorzugsweise 110°C und Calciniierung bei 450 bis 550°C , vorzugsweise 500°C , zusammen mit den anderen Trägermaterialien verformt werden.

Die Hydrierkomponenten für die Katalysatoren in beiden Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens können in das feuchte Trägergemisch eingearbeitet und/oder durch Auftränken auf den Katalysatorträger aufgebracht werden. Die Katalysatorteilchen werden hierzu z.B. mit einer Lösung, die die gewünschten
 55 Hydrierkomponenten enthält, ein- oder mehrmals in Berührung gebracht. Die Lösungsmenge entspricht der zuvor bestimmten Wasseraufnahme der Katalysatorteilchen. An Hydriermetallkomponenten werden bevorzugt Co, Ni, Mo, und W, z.B. in Form von Ammoniumheptamolybdat, Nickelnitrat, Ammoniummetawolframat, Cobaltnitrat eingesetzt. Der fertige Katalysator wird nach erneuter Trocknung und Calciniierung erhalten

und kann 2 bis 10 Gew.-% Nickel- bzw. Cobaltoxid und 10 bis 25 Gew.-% Molybdän bzw. Wolfram, berechnet als MoO₃ und WO₃ enthalten. Den Katalysatoren können auch Phosphorkomponenten und zwar sowohl beim Mischen der Trägerkomponenten als auch als Bestandteil der Tränklösung beigemischt werden. Gewöhnlich werden hierbei Mengen im Bereich 1 bis 12 Gew.-% P₂O₅ bezogen auf den fertigen Katalysator zugesetzt.

Vor der Verwendung der Katalysatoren werden diese durch Schwefelung von der oxidischen in die aktivere sulfidische Form, z.B. durch Überleiten eines Gemisches aus Wasserstoff und H₂S, umgewandelt.

Geeignete Einsatzstoffe für das Verfahren sind schwere Gasöle, Vakuumgasöle, entasphaltierte Rückstandöle und Mischungen davon im Siedebereich oberhalb 350 °C. Ein vorheriger Abbau der organischen Schwefel- und Stickstoffverbindungen ist nicht erforderlich, jedoch in bestimmten Fällen von Vorteil.

Im einzelnen geht man zweckmäßig so vor, daß der Einsatzstoff zusammen mit Wasserstoff auf den Hydrocrackreaktor gegeben und auf Reaktionstemperatur gebracht wird. Die Konversionsrate für eine Siedetemperatur <360 °C wird zwischen 20 und 80 % eingestellt. Das Effluent aus dem Hydrocrackreaktor wird in einem Hochdruckabscheider in Flüssig- und Gasphase aufgetrennt. Ammoniak und Schwefelwasserstoff, die in der Gasphase enthalten sind, werden gegebenenfalls in einer nachgeschalteten Wäsche abgetrennt, und der Wasserstoff in die Reaktionszone zurückgeführt. Der Flüssiganteil wird auf gleichem Druckniveau dem zweiten Reaktor zugeführt, wo die Entparaffinierung sowie die hydrierende Stabilisierung erfolgt. Liegt der Schwefelgehalt im Flüssiganteil unterhalb von 100 mg/kg, so ist vor dem Eintritt in den zweiten Reaktor die Zugabe einer Schwefelkomponenten, z.B. Dimethyldisulfid (DMDS), erforderlich, um eine Entschwefelung des Katalysators zu verhindern. Das Effluent aus dem zweiten Reaktor wird nach der Abtrennung der Gasphase in einem weiteren Hochdruckabscheider in einer nachgeschalteten Destillation aufgetrennt in Flüssiggas, Naphtha, Mitteldestillat und einen Rückstand mit einem Siedepunkt >360 °C. Dieser Rückstand eignet sich aufgrund seines Viskositätsindex zwischen 110 bis 135, seiner Oxidationsstabilität und seines Pourpoints unterhalb -12 °C, hervorragend als Grundöl zur Herstellung von hochwertigen Schmierölen. Weiter wurde festgestellt, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Grundöle sehr viel besser als z.B. mit Lösungsmitteln entparaffinierte Grundöle auf Pourpointsverbesserer ansprechen. Es werden nicht nur geringere Mengen an Pourpointsverbesserer benötigt, um einen vorgegebenen Pourpoint einzustellen, sondern auch tiefer liegende Pourpoints erreicht, als sie nach herkömmlichen Verfahren möglich waren.

Da nach dem vorliegenden Verfahren die Mitteldestillate im Siedebereich 180 bis 360 °C, erst nach der Entparaffinierungsstufe abgetrennt werden, resultieren hieraus hervorragende Kälteeigenschaften für diese Mitteldestillate. Mit einem Pourpoint von < -30 °C erfüllen die Destillate auch extreme Anforderungen, z.B. für Dieselkraftstoff im Winterbetrieb.

Die Verfahrensbedingungen für beide katalytische Stufen können in der Regel innerhalb folgender Bereiche variiert werden:

	Hydrocracken (1. Stufe)	Entparaffinieren (2. Stufe)
H₂-Druck (bar)	40 - 150	20 - 150
WHSV (kg/lxh)	0,1 - 4,0	0,1 - 4,0
Temperatur (°C)	300 - 450	200 - 450
Gas/öl (Nl/l)	100 - 2 000	50 - 1 000

45

Beispiel 1

Herstellung des Katalysators für die Hydrocrackstufe:

Ein feuchtes Trägergemisch wird durch Mischen von 227 g Hydrogel (SiO₂-Gehalt 15 %) mit 102 g Aluminiumoxid und 10 g Ameisensäure unter Zusatz von 18 g Phosphorsäure, 16,2 g Nickelnitrat und 309 g Ammoniumheptamolybdat gelöst in 150 ml Wasser, hergestellt. Das Trägergemisch wird durch eine 1,5 mm Matrize extrudiert, anschließend bei 150 °C getrocknet und 5 Stunden bei 500 °C calciniert. Die Formkörper werden mit einer Lösung, bestehend aus Nickelnitrat und Ammoniumheptamolybdat imprägniert und erneut getrocknet und calciniert. Der fertige Katalysator weist folgende Zusammensetzung auf (Gew.-%): Al₂O₃ 51, SiO₂ 17, MoO₃ 18, NiO 5, [PO₄]³⁻9.

55

Beispiel 2

Herstellung des Katalysators für die Entparaffinierung und hydrierende Stabilisierung:

Synthese des Borosilikatzeolithen:

Ein Borosilikatzeolith des Pentasil-Typs wird in einer hydrothermalen Synthese aus 640 g hochdisperssem SiO₂, 122 g H₃BO₃, 8000 g einer wäßrigen 1,6-Hexandiamin-Lösung (Mischung 50:50 Gew.-%) bei 170 °C unter autogenem Druck in einem Rührautoklaven ohne Alkalizusatz hergestellt. Nach Abfiltrieren und Auswaschen wird das kristalline Reaktionsprodukt bei 100 °C/24 h getrocknet und bei 500 °C/24 h calciniert. Dieser Borosilikatzeolith setzt sich zusammen aus 94,2 Gew.-% SiO₂ und 2,3 Gew.-% B₂O₃ (Glühverlust: 3,5 Gew.-%).

Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben unter Zusatz des Borosilikatzeolithen. Der fertige Katalysator wies folgende Zusammensetzung auf (Gew.-%): Al₂O₃ = 18, Borpentasilzeolith = 60, MoO₃ = 18, NiO = 4

Für das hier angeführte Beispiel wurde ein Vakuumgasöl aus Amna/Sahara mit folgenden Eigenschaften eingesetzt:

15

Dichte 15°C	0,894 g/ml
Viskosität 70°C	14,6 mm ² /s
Pourpoint	40°C
Schwefelgehalt	0,34 Gew.-%
Stickstoffgehalt	0,081 Gew.-%
C aromatisch n. Brandes	16,5 Gew.-%

20

25

Siedeverlauf ASTM D 1160	
SB	260°C
10 Vol.-%	373°C
30 Vol.-%	432°C
50 Vol.-%	455°C
70 Vol.-%	480°C
90 Vol.-%	516°C
SE	548°C

35

Reaktionsbedingungen:

40

	Hydrocracken (1. Stufe)	Entparaffinieren (2. Stufe)
H ₂ -Druck (bar)	100	70
WHSV (kg/lxh)	0,4	0,7
Temperatur (°C)	405	320
Gas/öl (Nl/l)	1 000	500

45

Nach der Hydrocrackstufe wurden in einem Hochdruckabscheider die gasförmigen Bestandteile abgetrennt und die gesamten flüssigen Anteile der Entparaffinierungsstufe zugeführt.

55

Produktausbeuten (Gew.-%):

5	H ₂ S + NH ₃	0,5
	C ₁ + C ₂	1,0
	C ₃ + C ₄	12,2
	C ₅ - 80°C	15,7
10	80 - 180°C	11,2
	180 - 360°C	26,3
	> 360°C	35,2

Produkteigenschaften:

15

Mitteldestillat 180 - 360°C

20	Dichte 15°C	0,842 g/ml
	Cetanindex	51
	Pourpoint	- 42°C
	C aromatisch n. Brandes	9,5 Gew.-%

25

Fraktion > 360°C

30	Dichte 15°C	0,846 g/ml
	Pourpoint	- 13 °C
	Viskosität 100°C	4,8 mm ² /s
	Viskositätsindex	119
	Zunahme des Koksrückstands nach DIN 51 352	< 1,2 %

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von oxidationsstabilen und kältestabilen Grundölen und Mitteldestillaten aus Mineralölfractionen mit einem Siedebereich oberhalb von 350 °C, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Stufe die Mineralölfraction an einem Hydrocrackkatalysator unter Hydrocrackbedingungen zu 20 bis 80 Gew.-% in Anteile konvertiert, die unterhalb 360 °C sieden, den Reaktoraustrag gegebenenfalls in einem Hochdruckabscheider in Flüssig- und Gasphase auftrennt, den gesamten Reaktoraustrag oder nur die Flüssigphase, direkt, oder nach Abdestillation der unterhalb 360 °C siedenden Anteile in einer zweiten Stufe mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators bei 200 bis 450 °C und 20 bis 150 bar behandelt, der einen kristallinen Borosilikatzeolith vom Pentasiltyp, Aluminiumoxid und/oder amorphes Alumosilikat als Trägermaterial und ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe VI b und/oder Gruppe VIII des Periodensystems und Phosphor enthält, und nach Destillation des Hydrierproduktes ein Mitteldestillat im Siedebereich von 180 bis 360 °C mit einem Pourpoint unter -30 °C und einen oxidationsstabilen Rückstand mit einem Siedepunkt >360 °C, einem Viskositätsindex zwischen 110 und 135 und einem Pourpoint von unter -12 °C gewinnt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrocrackkatalysator 1 bis 40 Gew.-% dealuminierten Y-Zeolith mit SiO₂/Al₂O₃-Molverhältnis im Bereich 7 bis 150, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Katalysator der zweiten Stufe der Anteil des kristallinen Borosilikatzeolithen 1 bis 90 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die SiO₂-Komponente im Borosilikatzeolithen

ein Hydrogel mit einem SiO₂-Gehalt von 10 bis 20 Gew.-% charakteristischen Banden im IR-Spektrum bei Wellenzahlen von 1 630 und 960 cm⁻¹, einem Na-Gehalt von unter 0,01 Gew.-% und einer BET-Oberfläche von >400 m²/g ist.

- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gesamte Reaktoreffluent aus der Hydrocrackstufe, bestehend aus Flüssig- und Gasphase, in die 2. Stufe überführt wird.
6. Verwendung des nach Anspruch 1 erhaltenen Rückstands mit einem Siedepunkt >360 ° C als Grundöl zur Herstellung hochwertiger Schmieröle.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 279 180 (BASF) * Patentansprüche 1-3; Seite 4, Zeilen 18-21,28-33; Seite 6, Tabelle *	1,3	C 10 G 65/12
A	WO-A-8 901 506 (CHEVRON) * Patentansprüche 1,7; Seite 6, Zeilen 15-35; Seite 7, Zeilen 30-38 *		
D,A	US-A-4 347 121 (MAYER et al.) * Patentanspruch 1 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		25 März 91	DE HERDT O.C.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	