



(11)

EP 1 509 583 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
04.06.2014 Patentblatt 2014/23

(51) Int Cl.:
C10G 45/58 (2006.01) C10G 73/44 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03755932.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/005236

(22) Anmeldetag: **19.05.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/102115 (11.12.2003 Gazette 2003/50)

(54) **MIKROKRISTALLINES PARAFFIN, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIKROKRISTALLINEN PARAFFINEN**

MICROCRYSTALLINE PARAFFIN, METHOD FOR PRODUCING MICROCRYSTALLINE PARAFFINS

PARAFFINES MICROCRISTALLINES, PROCEDE DE FABRICATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **31.05.2002 PCT/EP02/05970**
13.08.2002 DE 10237651
02.12.2002 DE 10256431

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.03.2005 Patentblatt 2005/09

(73) Patentinhaber: **Sasol Wax GmbH**
20457 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
• **SCHULZE-TRAUTMANN, Helmuth**
22609 Hamburg (DE)

- **MATTHÄI, Michael**
24558 Henstedt-Ulzburg (DE)
- **BUTZ, Thorsten**
D-21244 Buchholz (DE)
- **HILDEBRAND, Günter**
06729 Rehmsdorf (DE)

(74) Vertreter: **Müller, Enno et al**
Rieder & Partner
Patentanwälte - Rechtsanwalt
Corneliusstrasse 45
42329 Wuppertal (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 435 619 WO-A-01/74969
WO-A2-02/096842 DE-A- 10 126 516
US-A- 4 419 220 US-A- 5 904 834

EP 1 509 583 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft zunächst ein mikrokristallines Paraffin. Darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung eines mikrokristallinen Paraffins.

[0002] Herkömmliches, aus Erdöl gewonnenes mikrokristallines Paraffin (auch als Mikrowachse bekannt) besteht aus einem Gemisch gesättigter, bei Raumtemperatur fester Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlängenverteilung von C₂₅ bis C₈₀. Die mikrokristallinen Paraffine enthalten neben n-Alkanen vielfach verzweigte iso-Alkane und alkylsubstituierte Zykloalkane (Naphthene) sowie - wenn auch in der Regel geringe - Anteile an Aromaten. Der Gehalt an iso-Alkanen und an Naphthenen bewegt sich zwischen 40 und 70 % bestimmt nach EWF-Standard Test Method for Analysis of Hydrocarbonwax by Gaschromatography. Die mengenmäßige Dominanz der iso-Alkane (und der Naphthene) bedingt ihre mikrokristalline Struktur.

[0003] Der Erstarrungsbereich liegt zwischen 50 und 100 ° C nach DIN ISO 2207. Die Nadelpenetration weist Werte zwischen 2×10^{-1} und 160×10^{-1} mm nach DIN 51579 auf. Der Erstarrungspunkt und die Nadelpenetration werden verwendet um unter den mikrokristallinen Paraffinen zu unterscheiden zwischen plastischen und harten mikrokristallinen Paraffinen. Weichplastische mikrokristalline Paraffine (sogenannte Petrolate) sind zügig mit stark ausgeprägtem Klebvermögen, und sie weisen Erstarrungspunkte von 65 bis 70 ° C und Penetrationswerte von 45 bis 160×10^{-1} mm auf. Die Ölgehalte liegen zwischen 1 und 15 %. Plastische mikrokristalline Paraffine sind leicht formbar und knetbar und haben Erstarrungspunkte zwischen 65 und 80 ° C und Penetrationswerte von 10 bis 30×10^{-1} mm. Die Ölgehalte können bis zu 5 % betragen. Die harten mikrokristallinen Paraffine sind zähhart und schwachklebend mit Erstarrungspunkten von 80 bis 95 ° C und Penetrationswerten 2 bis 15×10^{-1} mm. Die Ölgehalte betragen maximal 2 % (siehe Ullmanns Enzyklopädie of Industrial Chemistry, VCH-Verlagsgesellschaft 1996).

[0004] Mikrokristalline Paraffine besitzen eine hohe Molmasse und damit hohe Siedepunkte. Sie werden bislang aus den Rückständen der Vakuum-Destillation von Erdöl sowie aus Ausscheidungen des Erdöls bei seiner Lagerung (bottom residue, Rückstandswachs) gewonnen, und zwar in technologisch sehr aufwändigen und kostenintensiven Verfahren mit mehreren Stufen, zum Beispiel Entasphaltierung, Lösungsmittelextraktion, Entparaffinierung, Entölung und Raffination. Die entölte mikrokristallinen Paraffine enthalten als Verunreinigung Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen. Sie sind demzufolge nicht ganz geruchlos und weisen eine dunkelgelbe bis dunkelbraune Farbe auf. Die deshalb erforderliche Raffination erfolgt in Abhängigkeit von der späteren Verwendung durch Bleichung (technische Anwendungen) oder durch Hydorraffination (Anwendungen in der Lebensmittel- sowie Pharma-Industrie).

[0005] Mikrokristalline Paraffine werden überwiegend als Mischungskomponente in Paraffin- bzw. Wachsmischungen eingesetzt. Der Einsatz erfolgt aber meist in Bereichen bis 5 %. Dabei sollen vor allem Härte und Schmelzpunkt dieser Mischungen erhöht sowie Flexibilität und Ölbindigkeit verbessert werden. Typische Anwendungen sind zum Beispiel die Herstellung von Wachsen zum Imprägnieren, Beschichten und Kaschieren für die Verpackungs- und Textilindustrie, von Heißsiegel- und Schmelzklebstoffen sowie von pharmazeutischen und kosmetischen Produkten, einschließlich Kaugummi. Weiterhin werden sie bei Verguss- und Kabel-Massen sowie allgemein bei Kunststoffen verwendet aber auch in der Kerzen-, Gummi- und Reifenindustrie sowie in Pflege-, Gleitschutz- und Korrosionsschutz-Mitteln.

[0006] Aus der WO01/74971 ist es bekannt, ein Fischer-Tropsch-Produkt mit breitem Siedebereich, das auch Flüssigproduktanteile enthält, schonend zu isomerisieren und aus dem flüssigen Hydroisomerisat ein Wachs durch Abdestillieren der leichteren Anteile zu gewinnen. Die Hydriertemperatur wird mit einer Spanne von 204 bis 343 (jedoch Beispiel: 348) °C angegeben, wobei der untere, schon gar nicht durch Beispiele unterlegte Temperaturbereich, hinsichtlich der Ausführbarkeit fraglich erscheint. Mit dem so gewonnenen Wachs werden die hochsiedenden Anteile des Ausgangsprodukts geblendet. Als Katalysator ist typischerweise ein Kobalt-Molybden-Katalysator auf Alumo-Silikat genannt. Als geeignete Zeolithe werden Zeolith Y oder ultrastabiler Zeolith Y genannt. Unvorteilhaft erscheint bei diesem Vorschlag, dass man einen zusätzlichen Verfahrensschritt, Destillation, anwenden muss, der die Herstellung des weichen mikrokristallinen Wachses verteuert.

[0007] Aus der DE 69 418 388 T2 ist eine Hydroisomerisierung von bei Raumtemperatur festen n-Paraffinen mit mehr als 15 C-Atomen unter Verwendung eines Katalysators auf der Basis eines Metalls der Gruppe VIII, insbesondere Platin, und einem mit Beta-Zeolith strukturgleichen Bor-Silikat zu flüssigen Produkten beschrieben, die zur Herstellung von Schmierölen geeignet sind.

[0008] In der DE 695 15 959 T2 wird die Hydroisomerisierung von wachshaltigen Einsatzmaterialien zu flüssigen Produkten beschrieben, die sich zur Herstellung von Schmierölen eignen. Dabei wird eine Temperatur von 270° bis 360°C und ein Druck von 500 bis 1.500 psi bzw. von 3,44 MPa bis 10,36 MPa angewendet. Der Wasserstoff wird dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 1.000 bis 10.000 SCF/bbl zugeführt und das Wachs mit 0,1 bis 10 LHSV. Der Katalysator basiert auf einer Metall-Komponente auf porösem, hitzebeständigem Metalloxyd-Träger, insbesondere auf 0,1 bis 5 Gew.-% an Platin auf Aluminiumoxid oder Zeolithen, wie z.B. Offretit, Zeolith X, Zeolith Y, ZSM -5, ZSM-2 usw.

[0009] Das zu isomerisierende Einsatzmaterial kann jedes Wachs oder wachshaltige Material sein, wie zum Beispiel Paraffin-Gatsche (slack waxes) oder Fischer-Tropsch-Wachs. Das Isomerisierungsprodukt ist flüssig und Ausgangsprodukt für die Herstellung von Schmierölkomponenten.

[0010] Ausgehend von dem genannten Stand der Technik beschäftigt sich die Erfindung mit der Aufgabe, ein neuartiges mikrokristallines Paraffin und ein Verfahren zur Herstellung von mikrokristallinem Paraffin anzugeben.

[0011] Diese Aufgabe ist durch den Gegenstand des Anspruchs 1 bzw. des Anspruchs 5 gelöst. Hierbei ist darauf abgestellt, dass das mikrokristalline Paraffin, herstellbar durch katalytische Hydroisomerisierung bei Temperaturen oberhalb von 200 °C, aus FT-Paraffinen mit einer C-Kettenlängenverteilung im Bereich von 20 bis 105, unter Verwendung eines Katalysators auf Basis eines Beta-Zeolithen, mit einer Porengröße zwischen 0,5 und 0,8 nm, wobei der Katalysator weiter eine Hydriermetallkomponente der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufweist und der Gehalt des Hydriermetalls 0,1 bis 2 MA.-% beträgt. Das hergestellte mikrokristalline Paraffin ist bei 25°C nicht flüssig, sondern zumindest pastös bis fest mit einer Nadelpenetration von weniger als 100×10^{-1} , gemessen nach DIN 51579. Gegenüber den natürlichen Mikrowachsen ist ein solches mikrokristallines Paraffin frei von Naphthenen und Aromaten. Trotz Isomerisierung ist eine Kristallinität erhalten geblieben. Eine kontinuierliche Herstellung mit definierten Eigenschaften ist ermöglicht. Die Herstellung ist sogar in einem Verfahrensschritt möglich. Es ist ein als Mikrowachs zu bezeichnendes Produkt im niedrigen und hohen Erstarrungsbereich bereitgestellt. Eine kontinuierliche oder diskontinuierliche katalytische Hydroisomerisierung von FT-Paraffinen kann durchgeführt werden. Hinsichtlich FT-Paraffinen als solchen ist insbesondere auf die Ausführungen von A. Kühnle in Fette. Seifen. Anstrichmittel, 84. Jahrgang, Seiten 156 ff. "Fischer-Tropsch-Wachse Synthese, Struktur, Eigenschaften und Anwendungen" zu verweisen. Kurzgefasst handelt es sich bei den FT-Paraffinen um Paraffine, die nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren auf bekanntem Wege aus Synthesegas (CO und H₂) in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden.

[0012] Ein Verfahren zum Weichmachen von Fischer-Tropsch Wachs wird in WO-A-0 174 969 beschrieben.

[0013] Sie stellen die am höchsten siedende Fraktion des Kohlenwasserstoff-Gemisches dar. Es entstehen dabei im Wesentlichen langkettige, wenig verzweigte Alkane, die frei von Naphthenen und Aromaten sowie von Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen sind.

[0014] Solche FT-Paraffine mit einem hohen Anteil an n-Paraffinen und einer C-Kettenlänge im Bereich von C₂₀ bis C₁₀₅ werden nach dem hier beschriebenen Verfahren zu hochschmelzenden, mikrokristallinen Paraffinen mit einem hohen Anteil an iso-Paraffinen umgewandelt.

[0015] Das mikrokristalline Paraffin ist gemäß dem Verfahrens-Aspekt der Erfindung durch katalytische Isomerisierung wie folgt herstellbar:

A. Einsatz von FT-Paraffin als Ausgangsmaterial

- a) mit einer C-Kettenlänge im Bereich von C₂₀ bis C₁₀₅,
- b) vorzugsweise mit einem Erstarrungspunkt im Bereich von 70 bis 105°C, insbesondere ca. 70, 80, 95 oder 105 ° C nach DIN ISO 2207,
- c) einer Penetration bei 25° C von 1 bis 15;
- d) einem Verhältnis von iso- zu n-Alkanen von 1 : 5 bis 1 : 11

B. Verwendung eines Katalysators, vorzugsweise in Form von Extrudaten, Kugeln, Tabletten, Granulaten oder Pulvern, zweckmäßigerweise auf der Basis von

- a) 0,1 bis 2,0, insbesondere 0,4 bis 1,0 MA.-%, bezogen auf den bei 800°C geglühten Katalysator, an hydrierendem Metall der achten Nebengruppe, insbesondere Platin, sowie
- b) eines Trägermaterials aus einem Zeolithen vom Typ Beta bis 60 bis 95 Masse%, bezogen auf die bei 800°C geglühte Kombination aller Komponenten,

C. Anwendung einer Prozess-Temperatur von mehr als 200, insbesondere von 220 bis 270°C,

D. Anwendung eines Drucks von 0,5 bis 20,0, vorzugsweise 2 bis 18, insbesondere von ca. 3 bis 8 MPa in Gegenwart von Wasserstoff und einem Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 100 : 1 bis 2000 : 1, insbesondere etwa 250 : 1 bis 600 : 1 Nm³/m³.

E. E Einer Katalysatorbelastung mit FT-Paraffin im Bereich von 0,1 bis 2,0, insbesondere mit 0,2 bis 0,8 v/v. h (Volumen FT-Paraffin pro Volumen des Katalysators innerhalb einer Stunde).

[0016] In der Regel füllt der Katalysator das Reaktorvolumen praktisch vollständig aus, so dass anstelle Katalysator-Volumen auch von Reaktorvolumen gesprochen werden kann.

[0017] Die Ausbeute an den jeweils festen Hydroisomerisaten liegt bei > 90%, in vielen Fällen zwischen 90 und 96 MA.-%, bezogen auf das jeweils eingesetzte FT-Paraffin. Die erhalten Hydroisomerisate enthalten in Bezug auf niedrig schmelzende Alkane noch Alkane in C-Kettenlängenbereich ≤ C₂₂ bis zu 5 % (in der Regel 2 bis 3 %). Diese Alkane

können problemlos durch Strippen mit Wasserdampf unter Vakuum abgetrennt werden.

[0018] Es wird ein Katalysator eingesetzt, der festes Fischer-Tropsch--Paraffin in einem einzigen Verfahrensschritt selektiv zu mikrokristallinen Paraffinen umwandeln kann.

[0019] Der Katalysator weist eine Kombination von

- 60 bis 95 Masse-% Zeolith vom Typ Beta, bezogen auf die bei 800°C geprühte Kombination aller Komponenten,
- 5 bis 39,8 Masse-% eines oberflächenreichen gamma-Aluminiumoxids, berechnet als Al_2O_3 und bezogen auf die bei 800° geprühte Kombination aller Komponenten,
- und ein oder mehrere Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (PSE), insbesondere Platin, in Mengen von 0,2 bis 2,0 Masse-%, bezogen auf die bei 800°C geprühte Kombination aller Komponenten,

auf, vorzugsweise besteht er aus dieser, wobei das eine Metall oder die mehreren Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere Platin, mit dem Aluminiumoxid verbunden ist.

[0020] Eine bevorzugte Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von mikrokristallinen Paraffinen aus Fischer-Tropsch-Paraffinen, insbesondere mit C-Zahlen von etwa 20 bis 105, umfasst

- 75 bis 90 Masse-% Zeolith vom Typ Beta, bezogen auf die bei 800°C geprühte Kombination aller Komponenten,
- 10 bis 25 Masse-% eines oberflächenreichen gamma-Aluminiumoxids, berechnet als Al_2O_3 , und bezogen auf die bei 800° geprühte Kombination aller Komponenten, und ein oder mehrere Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (PSE), insbesondere Platin in Mengen von 0,4 bis 1,0 Masse-%, bezogen auf die bei 800°C geprühte Kombination aller Komponenten,

wobei das eine oder die mehreren Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems des PSE, insbesondere Platin, mit dem Aluminiumoxid verbunden ist. Der Katalysator besteht bevorzugt aus diesen vorgenannten Komponenten in den vorgenannten Masse-Verhältnissen.

[0021] Das oberflächenreiche gamma-Aluminiumoxid hat eine spezifische Oberfläche von 15-350 m^2/g , bezogen auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

[0022] Die bei 800°C geprühte Kombination aller Katalysator-Komponenten ist wasser- und ammoniumfrei.

[0023] Der Katalysator wird bevorzugt hergestellt, indem 60 bis 95 Masse-%, insbesondere 75 bis 90 Masse-%, bezogen auf die bei 800°C geprühte Kombination aller Komponenten, vorzugsweise pulverförmiger, Zeolith vom Typ Beta (BEA-type nach W.M. einer, H.H Olson & Ch. Bärlocher: Atlas of zeolite structure types, Fourth ed., Elsevier London, Boston, Singapore, Sidney, Toronto, Wellington 1996)

- mit einem $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 19, 3:1 bis 100:1
- und einem Restalkaligehalt von max. 0,05 Masse-% (bezogen auf bei 800°C kalzinieren Zeolith)

mit 5 bis 39,8 Masse-%, insbesondere 10 bis 25 Masse-%, bezogen auf die bei 800°C geprühte Kombination aller Komponenten eines, vorzugsweise pulverförmigen, gamma-Aluminiumoxidvorläufers, insbesondere einem Aluminiumhydroxid, vorzugsweise Böhmit oder Pseudoböhmit, vermischt wird, die Mischung unter Zugabe von Wasser und Säure als Peptisationsmittel verknetet, extrudiert, bei Temperaturen von 80°C bis 200°C, insbesondere 100°C bis 200°C geprüht wird, und die erhaltenen Formlinge mit einer Verbindung eines Metalls oder mehrerer Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere Platin, in der das Edelmetall in anionischer Form enthalten ist, imprägniert und anschließend an der Luft thermisch nachbehandelt, insbesondere getrocknet und geprüht, werden, so dass 0,2 bis 2 Masse-% Edelmetall, bezogen auf die bei 800°C geprühte Kombination, enthalten sind, und das oder die Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere Platin, mittels durchströmenden Wasserstoff bei erhöhter Temperatur zum Metall reduziert wird.

[0024] Auf diese Weise werden Katalysatorformlinge erhalten, die in einem heterogenen Verfahren angewendet werden können, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett eingesetzt wird, und das verflüssigte Wachs zusammen mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen bevorzugt 200 und 270°C in trickle phase darüber geleitet wird. Diese Katalysatorkombination erreicht eine so hohe Aktivität bei der Isomerisierung, dass man ein bei normaler Umgebungstemperatur festes Fischer-Tropsch-Paraffin direkt einsetzen kann und ein mikrokristallines Wachs in einem einzigen Schritt erhält. Die Eigenschaften des mikrokristallinen Wachses können sogar im begrenzten Ausmaß durch Wahl geeigneter Reaktionsparameter variiert werden.

[0025] Beta-Zeolith ist ein kommerziell verfügbares Produkt. Er wird bevorzugt als kristallines Alumosilikat-Pulver in einer Zusammensetzung $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$ mit $n < 7$ erfindungsgemäß eingesetzt. Anstelle des Aluminiums können

auch Bor oder Gallium isomorph in die räumliche Silikatstruktur eintreten. Infolge seines hohen Gehalts an SiO_2 kann man ihn auch saurem Millieu aussetzen, ohne dass er seine kristalline Struktur verliert, wobei ein Teil der Aluminiumtetraeder aus dem kristallinen Gitter entfernt werden können. Der Beta Zeolith wird vorzugsweise als feines Pulver mit einer Teilchengröße von insbesondere 0,5 bis etwa 200 μm , gemessen durch Laser-Partikelgrößenanalysator, eingesetzt. Der Zeolith verfügt über Poren mit Durchmessern von etwa 0,5 bis 0,8 nm. Die strukturellen 12-Ring-Öffnungen haben eine Weite von 0,55 nm in [001]-Richtung und einer Weite von 0,64 beziehungsweise 0,76 nm in [100]-Richtung des Kristallgitters. Infolge dieser Ausdehnung der Öffnungen sind die langen, normalkettigen Paraffine offensichtlich in der Lage, wenigstens zum Teil in die innere Struktur des Zeoliths mit seinen aziden Zentren einzutreten.

[0026] Damit der Katalysator zur Isomerisierung besonders befähigt wird, können auch nach der Synthese noch vorhandene Alkalikationen möglichst quantitativ durch Protonen ausgetauscht werden. Der Austausch der Alkalikationen durch Protonen wird nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt, zum Beispiel durch Austausch mit wasserlöslichen Ammoniumsalzen und anschließender Kalzination bei 500°C. Die Einführung von Protonen kann auch direkt mit verdünnten Säuren ausgeführt werden. Nach dem Kalzinieren liegen die Zeolithe in der für Karboniumionenreaktionen aktiven Brönstedt- bzw. beziehungsweise Lewis-Säuren-Form (azide Zentren) vor.

[0027] Bei der Herstellung des Katalysators wird der Zeolith in bevorzugter Ausführung insbesondere als Pulver mit einem γ -Aluminiumoxid A100H, das gleichzeitig als Binder für den Zeolith und als Träger für eine Hydriermetallkomponente dient, beziehungsweise enthält diese in wesentlichen Anteilen. Beide Pulver werden miteinander vereinigt, und gleichzeitig oder danach werden verdünnte Säure, zum Beispiel Mineralsäure vorzugsweise Salpetersäure, oder organische Säure, wie Ameisen- oder Essigsäure, als Peptisationsmittel und soviel Wasser zugegeben, dass bei der intensiven Bearbeitung der Masse durch Kneten eine formungsfähige, plastifizierte Masse entsteht. Zur Steigerung der Plastizität werden in bevorzugter Ausführung Plastifizierungsmittel, insbesondere organische Hilfsstoffe, z.B. wasserlöslicher Celluloseether, in geringen Mengen bis etwa 5 Masse-%, bezogen auf die Pulversubstanzen, zugesetzt. Diese Masse wird zum Beispiel mittels einer Schneckenstrangpresse durch Düsen extrudiert, durch die Formlinge in Strangform mit einem wahlweisen Durchmesser und Profil entstehen. Die Extrudate werden anschließend bei Temperaturen von 80°C bis 200°C, insbesondere 100°C bis 200°C, getrocknet, gegebenenfalls noch auf eine bestimmte Länge gebrochen, und in einem weiteren Schritt thermisch bei Temperaturen von etwa 400°C bis 600°C behandelt, insbesondere kalziniert, so dass alle oder im Wesentlichen alle organischen Anteile, Wasser und gegebenenfalls vorhandene Nitrat- und Ammoniummionen aus den Formlingen entweichen.

[0028] Der Aluminiumoxidvorläufer geht beim Kalzinieren bei Temperaturen über etwa 350°C. in gamma-Aluminiumoxid über, das eine spezifische Oberfläche von 150 bis 350 m^2/g , bezogen auf Al_2O_3 , und ein Porenvolumen von 0,3 bis etwa 1,0 cm^3/g , bezogen auf Al_2O_3 , besitzt. Die Poren des Aluminiumoxids haben vorzugsweise Durchmesser von 3 bis 59 nm, durch die das Aluminiumoxid befähigt ist, große Moleküle aufzunehmen und zu den Zeolithkristallen transportieren.

[0029] Die kalzinierten Formlinge werden mit einer Lösung, die Verbindung des Metalls oder der Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere des Platins, enthält, imprägniert. Hierfür eignen sich besonders $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ und $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$. Aber auch andere geeignete Verbindungen, die die Edelmetalle in anionischer Form enthalten, können verwendet werden. Die Verbindungen der Edelmetalle werden vorteilhafterweise in bevorzugter Ausführung in wässriger Lösung verwendet. Vorteilhafterweise wird die Konzentration der Edelmetalle in der Lösung so eingestellt, dass ihre im Katalysator gewünschte Endkonzentration nach Aufnahme der Lösung gemäß einfacher Porenfüllung der Formlinge mit der Lösung eingestellt wird.

[0030] Nach der Tränkung der Formlinge mit der Lösung der edelmetallhaltigen Verbindungen werden die Formlinge bevorzugt in einer Vorrichtung getrocknet, um Wasser zu entfernen. Anschließend werden die Formlinge gegläht, in einem trockenen Luftstrom unter Abführung der frei werdenden flüchtigen Verbindungen im Abgas. Gegebenenfalls sind entstehende nitrose Gase zu vernichten.

[0031] Die Edelmetalle liegen danach in feiner Verteilung als Metalloxy-, insbesondere Platinoyverbindungen, vor, während die Zeolithkristalle selbst keine Hydriermetallkomponente enthalten. Der Katalysator wird vor der Inbetriebnahme im Wasserstoff enthaltendem Gasstrom reduziert, insbesondere auf Temperaturen von 100 bis 480°C erhitzt, um das Edelmetall in fein verteilter metallischer Form auf dem Aluminiumoxid abzuscheiden. Die Metallagglomerate liegen vorteilhafterweise und in bevorzugter Ausführung der Erfindung danach in einer solchen Form vor, dass mindestens 30% und höchstens etwa 70% aller Metallatome zur Adsorption eines CO-Moleküls befähigt sind.

[0032] Die Metallkomponenten fungieren als hydrierwirksame Anteile des Katalysators, die in der Lage sind, die langkettigen Paraffine zu Carboniumionen zu aktivieren. Letztere reagieren an den aziden Zentren im Katalysator unter Verlagerung von CH_3 -Gruppen an den langen Ketten. Aus den zeolithischen Porenöffnungen treten nach der Umwandlung in erster Linie in 2-, 3-, 4- und/oder 5-Beta-Zeolith ist ein kommerziell verfügbares Produkt. Er wird bevorzugt als kristallines Alumosilikat-Pulver in einer Zusammensetzung $\text{Na}[\text{AlSi}_{64-n}\text{O}_{128}]$ mit $n < 7$ erfindungsgemäß eingesetzt. Anstelle des Aluminiums können auch Bor oder Gallium isomorph in die räumliche Silikatstruktur eintreten. Infolge seines hohen Gehalts an SiO_2 kann man ihn auch saurem Millieu aussetzen, ohne dass er seine kristalline Struktur verliert, wobei ein Teil der Aluminiumtetraeder aus dem kristallinen Gitter entfernt werden können. Der Beta Zeolith wird vorzugsweise als feines Pulver mit einer Teilchengröße von insbesondere 0,5 bis etwa 200 μm , gemessen durch Laser-

Partikelgrößenanalysator, eingesetzt. Der Zeolith verfügt über Poren mit Durchmessern von etwa 0,5 bis 0,8 nm. Die strukturellen 12-Ring-Öffnungen haben eine Weite von 0,55 nm in [001]-Richtung und einer Weite von 0,64 beziehungsweise 0,76 nm in [100]-Richtung des Kristallgitters. Infolge dieser Ausdehnung der Öffnungen sind die langen, normal-kettigen Paraffine offensichtlich in der Lage, wenigstens zum Teil in die innere Struktur des Zeoliths mit seinen aziden Zentren einzutreten.

[0033] Damit der Katalysator zur Isomerisierung besonders befähigt wird, können auch nach der Synthese noch vorhandene Alkalikationen möglichst quantitativ durch Protonen ausgetauscht werden. Der Austausch der Alkalikationen durch Protonen wird nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt, zum Beispiel durch Austausch mit wasserlöslichen Ammoniumsalzen und anschließender Kalzination bei 500°C. Die Einführung von Protonen kann auch direkt mit verdünnten Säuren ausgeführt werden. Nach dem Kalzinieren liegen die Zeolithe in der für Karboniumsreaktionen aktiven Brönstedt- bzw. beziehungsweise Lewis-Säuren-Form (azide Zentren) vor.

[0034] Bei der Herstellung des Katalysators wird der Zeolith in bevorzugter Ausführung insbesondere als Pulver mit einem γ -Aluminiumoxid A100H, das gleichzeitig als Binder für den Zeolith und als Träger für eine Hydriermetallkomponente dient, beziehungsweise enthält diese in wesentlichen Anteilen. Beide Pulver werden miteinander vereinigt, und gleichzeitig oder danach werden verdünnte Säure, zum Beispiel Mineralsäure vorzugsweise Salpetersäure, oder organische Säure, wie Ameisen- oder Essigsäure, als Peotisationsmittel und soviel Wasser zugegeben, dass bei der intensiven Bearbeitung der Masse durch Kneten eine formungsfähige, plastifizierte Masse entsteht. Zur Steigerung der Plastizität werden in bevorzugter Ausführung Plastifizierungsmittel, insbesondere organische Hilfsstoffe, z.B. wasserlöslicher Celluloseether, in geringen Mengen bis etwa 5 Masse-%, bezogen auf die Pulversubstanzen, zugesetzt. Diese Masse wird zum Beispiel mittels einer Schneckenstrangpresse durch Düsen extrudiert, durch die Formlinge in Strangform mit einem wahlweisen Durchmesser und Profil entstehen. Die Extrudate werden anschließend bei Temperaturen von 80°C bis 200°C, insbesondere 100°C bis 200°C, getrocknet, gegebenenfalls noch auf eine bestimmte Länge gebrochen, und in einem weiteren Schritt thermisch bei Temperaturen von etwa 400°C bis 600°C behandelt, insbesondere kalziniert, so dass alle oder im Wesentlichen alle organischen Anteile, Wasser und gegebenenfalls vorhandene Nitrat- und Ammoniummionen aus den Formlingen entweichen.

[0035] Der Aluminiumoxidvorläufer geht beim Kalzinieren bei Temperaturen über etwa 350°C. in gamma-Aluminiumoxid über, das eine spezifische Oberfläche von 150 bis 350 m²/g, bezogen auf Al₂O₃, und ein Porenvolumen von 0,3 bis etwa 1,0 cm³/g, bezogen auf Al₂O₃, besitzt. Die Poren des Aluminiumoxids haben vorzugsweise Durchmesser von 3 bis 59 nm, durch die das Aluminiumoxid befähigt ist, große Moleküle aufzunehmen und zu den Zeolithkristallen transportieren.

[0036] Die kalzinierten Formlinge werden mit einer Lösung, die Verbindung des Metalls oder der Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere des Platins, enthält, imprägniert. Hierfür eignen sich besonders H₂[PtCl₆] und H₂[PdCl₄]. Aber auch andere geeignete Verbindungen, die die Edelmetalle in anionischer Form enthalten, können verwendet werden. Die Verbindung der Edelmetalle werden vorteilhafterweise in bevorzugter Ausführung in wässriger Lösung verwendet. Vorteilhafterweise wird die Konzentration der Edelmetalle in der Lösung so eingestellt, dass ihre im Katalysator gewünschte Endkonzentration nach Aufnahme der Lösung gemäß einfacher Porenfüllung der Formlinge mit der Lösung eingestellt wird.

[0037] Nach der Tränkung der Formlinge mit der Lösung der edelmetallhaltigen Verbindungen werden die Formlinge bevorzugt in einer Vorrichtung getrocknet, um Wasser zu entfernen. Anschließend werden die Formlinge gegläht, in einem trockenen Luftstrom unter Abführung der frei werdenden flüchtigen Verbindungen im Abgas. Gegebenenfalls sind entstehende nitrose Gase zu vernichten.

[0038] Die Edelmetalle liegen danach in feiner Verteilung als Metalloxy-, insbesondere Platinoyverbindungen, vor, während die Zeolithkristalle selbst keine Hydriermetallkomponente enthalten. Der Katalysator wird vor der Inbetriebnahme im Wasserstoff enthaltendem Gasstrom reduziert, insbesondere auf Temperaturen von 100 bis 480°C erhitzt, um das Edelmetall in fein verteilter metallischer Form auf dem Aluminiumoxid abzuscheiden. Die Metallagglomerate liegen vorteilhafterweise und in bevorzugter Ausführung der Erfindung danach in einer solchen Form vor, dass mindestens 30% und höchstens etwa 70% aller Metallaatome zur Adsorption eines CO-Moleküls befähigt sind.

[0039] Die Metallkomponenten fungieren als hydrierwirksame Anteile des Katalysators, die in der Lage sind, die langkettigen Paraffine zu Carboniumionen zu aktivieren. Letztere reagieren an den aziden Zentren im Katalysator unter Verlagerung von CH₃-Gruppen an den langen Ketten. Aus den zeolithischen Porenöffnungen treten nach der Umwandlung in erster Linie in 2-, 3-, 4- und/oder 5-Stellung an der C-Kette einfach methylgruppenverzweigte Paraffine aus. Der Katalysator kann zum Beispiel in Form von Extrudaten, Zylindern, Granulaten, Kugeln, Tabletten oder Pulver verwendet werden.

[0040] Bevorzugt kann der Katalysator in Anwesenheit von Wasserstoff bei einem H₂-Partialdruck von 5 bis 180 bar eingesetzt werden.

[0041] Weiter bevorzugt kann der Katalysator bei einem H₂: feed-Verhältnis von 100:1 bis 2000:1 Nm³/m³ feed eingesetzt werden.

[0042] Weiter bevorzugt kann der Katalysator bei einer Belastung von 0,1 bis 1 Volumen feed/Volumen Katalysator und Stunde eingesetzt werden.

[0043] Weiter bevorzugt kann der Katalysator bei einer Temperatur von 200° bis 270° eingesetzt werden.

[0044] Der Katalysator kann weiter in Form kleiner Teilchen suspendiert im feed bei Temperaturen von bevorzugt 200°C bis 270°C und erhöhtem Druck in Gegenwart von Wasserstoff eingesetzt werden, um Fischer-Tropsch-Paraffin zu mikrokristallinem Wachs umzuwandeln. Gegebenenfalls auftretende leichte Anteile können mittels Wasserdampfdestillation (Strippen) abgetrieben werden.

[0045] Vorteilhafterweise ist der Katalysator als Festbett in einen Reaktor eingebaut, durch den man das feed zusammen mit Wasserstoff unter Temperaturen von bevorzugt 200°C bis 270°C langsam strömen lässt. Der Katalysator kann in einer kontinuierlich, semi-kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahrensweise eingesetzt werden.

[0046] Der Katalysator wird anhand des folgenden Beispiels näher erläutert.

Beispiel

Herstellung eines Katalysators

[0047] 300g kommerziell verfügbarer Zeolith beta mit einem $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 23,3 in der metallkationenfreien Form (Alkaligehalt weniger als 0,05 Masse-% bezogen auf bei 800°C kalzinierten Zeolith) als Pulver mit einer Teilchengröße von 0,5 bis etwa 50 μm , 62,8g kommerziell verfügbares Aluminiumoxidhydroxid als feines Pulver und 8,4 g wasserlöslicher Celluloseether werden intensiv miteinander vermischt. Dann werden 30ml verdünnte Salpetersäure mit 128 g HNO_3/l sowie 350 ml entionisiertes Wasser zugegeben und eine Stunde intensiv verknetet. Es entsteht eine formungsfähige, knetbare Masse. Diese so erhaltene Masse wird mittels einer Schneckenstrangpresse durch Düsen mit zylindrischen Öffnungen von 1,5 mm Durchmesser gedrückt, so dass strangförmige Extrudate entstehen. Diese werden für sechs Stunden im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Die Formlinge werden auf einer Länge von 3-5 mm gebrochen und bei 550°C auf einem Blech in dünner Schicht in einem elektrischen Muffelofen mit schwachem Luftdurchgang drei Stunden kalziniert. Es werden feste Formlinge erhalten mit einer Schüttdichte von 400g/l.

[0048] Von den Formlingen wird die aufnehmbare Menge Wasser bei Raumtemperatur ermittelt, die dem Porenvolumen entspricht (=110% bezogen auf die Katalysatormasse). Eine Lösung von 1,636g H_2PcCl_6 in 242 ml Wasser wird auf 220 g der Formlinge unter Bewegung aufgesprüht. Nach einer Einwirkungszeit von 10 Minuten werden die Formlinge unter Bewegung angetrocknet, bis die Hauptmenge an Flüssigkeit verdampft ist und die einzelnen Formlinge nicht mehr aneinander kleben. Danach werden die imprägnierten Formlinge bei 120°C in einem Trockenschrank in Luft getrocknet. Die getrockneten Formlinge werden in einem Senkrechtofen mit 100°C/h auf 450°C im Strom von trockener Luft aufgeheizt und bei 450°C eine Stunde gehalten.

[0049] Anschließend werden die Formlinge im Ofen auf Umgebungstemperatur abgekühlt, der Luftstrom durch reinen Stickstoff ersetzt, bis der Sauerstoffgehalt im ausströmenden Gas unter 0,5 Vol.-% beträgt und dann von Stickstoff auf Wasserstoff umgeschaltet. Der Ofen wird wieder mit 100°C/h auf 450°C aufgeheizt, und der Katalysator wird drei Stunden bei dieser Temperatur im durchströmenden Wasserstoff behandelt, das heißt reduziert. Danach lässt man den Katalysator im Stickstoffstrom abkühlen und kann ihn ausbauen. Der erhaltene erfindungsgemäße Katalysator A ist an der Luft stabil. Der Platingehalt beträgt 0,8 Masse-%, bezogen auf die bei 800° geglühte Kombination aller Komponenten.

Katalytischer Test

[0050] Der oben hergestellte Katalysator A wurde auf eine Korngröße von 160 bis 315 μm zerkleinert und 4g dieses zerkleinerten Katalysator in 180 g eines Fischer-Tropsch-Paraffins ("feed") bei einer Temperatur von 120°C eingerührt. Das Gemenge wurde in einen Autoklaven eingefüllt. Nach Abschließen des Autoklaven wurde ein Wasserstoffdruck von 50 bar aufgedrückt und unter Rühren wurde das Gemenge auf 250°C aufgeheizt und sieben Stunden unter Rühren weiter behandelt. Danach wurde der Autoklav wieder abgekühlt auf 120°C, und das Produkt wurde dem Autoklaven entnommen, der Katalysator abgetrennt und untersucht. Die Produktkenndaten wurde mit denen des feeds verglichen (siehe Tabelle).

Tabelle: Kenndaten des feeds und des Hydroisomersats

	feed	Hydroisomerisat
C-Zahl (>90%)	30 bis 100	ca. 25 bis 100
Erstarrungspunkt in °C	97	86,5
Schmelzenthalpie ΔH	>200	125
Penetration bei 25°C	1-2	42
Viskosität bei 120°C in cSt	-12	15,4

(fortgesetzt)

	feed	Hydroisomerisat
C-Zahl (>90%)	30 bis 100	ca. 25 bis 100
Isomerenanteil in Masse-%	~12	47
<C 22 in Gew%	0	2-3

[0051] Das Hydroisomerisat zeigt deutlich vom Ausgangsstoff unterschiedliche Eigenschaften, die einem mikrokristallinen Wachs entsprechen. Der Anteil der I-Paraffine ist gegenüber dem feed erheblich erhöht.

[0052] Vorzugsweise wird die katalytische Hydroisomerisierung der FT-Paraffine kontinuierlich in einem Durchflussreaktor mit einem fest angeordneten Katalysator, insbesondere in Form von Extrudaten, Kugeln oder Tabletten durchgeführt, wobei der Reaktor, wenn er, wie bevorzugt, senkrecht ausgerichtet ist sowohl von oben nach unten als auch von unten nach oben durchströmt werden kann. Das Verfahren kann aber auch diskontinuierlich oder semi-kontinuierlich in z.B. einem Rührautoklaven in einem Batch-Verfahren durchgeführt werden, wobei der Katalysator in einem durchlässigen Netz enthalten ist oder fein verteilt als Granulat oder Pulver im FT-Paraffin eingesetzt ist. Die Prozess-Parameter des kontinuierlich sowie des diskontinuierlichen Verfahrens sind gleich.

[0053] Die erfindungsgemäß erhaltenen festen mikrokristallinen Paraffine haben folgende Eigenschaften:

[0054] Verglichen mit den eingesetzten FT-Paraffinen haben sie etwas niedrigere Erstarrungspunkte und enthalten neben n-Alkanen einen hohen, insbesondere höheren Gewichtsanteil an iso- im Vergleich zu bzw. als an n-Alkanen. Der Anteil an n- bzw. iso-Alkanen wird durch die Gaschromatografie bestimmt. Der durch die Hydroisomerisierung erreichte erhöhte Isomerisierungsgrad findet seinen Ausdruck in erhöhten Penetrationswerten, einem verringerten Kristallisationsgrad und einer abgesenkten Schmelzenthalpie. Die Produkte waren fest, weiß, pak und von klebriger Konsistenz. Die Festigkeit war jedenfalls bei Umgebungstemperatur (20°C) gegeben.

[0055] Der Kristallisationsgrad wird durch eine Röntgenbeugungsanalyse festgestellt. Er bezeichnet den kristallinen Anteil im erhaltenen Produkt im Verhältnis zu dem amorphen Anteil. Die amorphen Anteile führen zu einer anderen Beugung der Röntgenstrahlen als die kristallinen Anteile. Die Nadelpenetration bei 25 ° C bei den erfindungsgemäßen Produkten ist im Bereich von 20 bis 100, gemessen nach DIN 51579.

[0056] Der kristalline Anteil ist insbesondere wie folgt verringert: Während beim Einsatzgut ein kristalliner Anteil in einer Bandbreite von 60 bis 75 % auftritt, ist beim Hydroisomerisat ein solcher von 30 bis 45 % zu beobachten. Insbesondere im Bereich von 35 bis 40%. Dieser kristalline Anteil liegt danach in der Mitte zwischendem der mikrokristallinen Paraffine auf Erdölbasis und dem des Ausgangsprodukts, der FT-Paraffine. der kristalline Anteil dieser synthetischen Mikroparaffine schließt entsprechend auch eine Lücke in den anwendungstechnischen Eigenschaften derartiger Produkte. Denn die physikalischen und stofflichen Eigenschaften solcher Produkte sind in der Regel Ausdruck der Kristallinität.

[0057] Die kristallinen Anteile und die amorphen Anteile werden durch die genannten Röntgenbeugungsanalyse jeweils in MA.-% angegeben.

[0058] Die durch katalytische Hydroisomerisierung hergestellten mikrokristallinen Paraffine können auch mit einem Lösungsmittel entölt werden. Hiermit ist jedoch nicht ausgesagt, dass die beschriebenen Hydroisomerisierungsprodukte einen Gehalt an öligen Komponenten im herkömmlichen Sinne aufweisen. Es werden jedenfalls aber kurzkettige n- bzw. iso-Alkane entfernt. Bei Verwendung eines Lösungsmittelgemischs von Dichloräthan: Toluol von 95 : 5 Volumenteilen und einem Produkt-Lösemittelverhältnis von 1 : 3,6 Teilen bei 22 ° C wird ein entöltes mikrokristallines Paraffin in einer Ausbeute von 80 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Hydroisomerisat, erhalten. Es hat folgende Eigenschaften:

- Nadelpenetration: von 1×10^{-1} bis 7×10^{-1} , insbesondere 3×10^{-1} bis 6×10^{-1} mm, bestimmt nach DIN 51579,
- MBK-lösliches: 1,0 bis 2 Gew.-% insbesondere 1,2 bis 1,6 Gew.-%, bestimmt nach MIBK nach modifizierter ASTM D 721/87
- Erstarrungspunkt: ca. 60 bis ca. 95°C, insbesondere 70 bis 85 °C, bestimmt nach DIN ISO 2207.

[0059] Durch die Entfernung der kurzkettigen Anteile wurde also aus dem mittelharten Produkt ein sehr hartes Produkt, wenn man es mit den Typen auf Erdölbasis vergleicht. Dann ist das entölte Hydroisomerisat mit den härtesten Typen auf Erdölbasis vergleichbar.

[0060] Aufgrund seiner Eigenschaften kann das erfindungsgemäß hergestellte mikrokristalline Hydroisomerisat sowie das entsprechende entölte mikrokristalline Hydroisomerisat wie ein Mikrowachs verwendet werden (siehe Einleitung). Insbesondere kann das erhaltene Hydroisomerisat auch oxidiert werden. Es werden oxidierte Produkte erhalten, die nach Schmelzbereich und Oxidationsgrad unterschiedlich sein können und vor allem als Basisprodukte für Korrosionsschutzmittel und als Hohlraum- und Unterbodenschutzmittel für Kraftfahrzeuge eingesetzt werden. Sie werden darüber

hinaus in Emulsionen als Pflege- und Trennmittel und als Additiv für Druck- und Kohlepapierfarbmassen verwendet.

[0061] Die Säure- und Estergruppen, die statistisch über Kohlenwasserstoffketten verteilt sind, können mit anorganischen oder organischen Basen zu in Wasser dispergierfähigen Formulierungen umgesetzt werden (Emulgierwax) und führen zu Produkten mit sehr guter Metallhaftung.

[0062] Weitere Anwendungsgebiete sind die Herstellung von Imprägnierungs-, Beschichtungs- und Kaschierwachsen für die Verpackungs- und Textilindustrie Heißsiegel- und Schmelzklebstoffen als Blendkomponente in Kerzen und anderen Wachswaren in Wachsmischungen für Malkreiden, Fußboden- und Autopflegemitteln sowie für die Dentaltechnik und die Pyrochemie.

[0063] Sie sind ferner Bestandteil von Lichtschutzwachsen für die Reifenindustrie elektrischen Isoliermaterialien Gerüst- und Modellwachsen für die Feingussindustrie sowie Wachsformulierung für die Sprengstoff-, Munition- und Treibsatztechnik.

[0064] Weiterhin eignen sich derartige Produkte als Trennmittel bei der Verpressung von Holz-, Span- und Faserplatten bei der Herstellung von Keramikteilen und aufgrund ihres Retentionsvermögens zur Herstellung lösemittelhaltiger Pflegemittel, Schleif- und Polierpasten sowie als Mattierungsmittel für Lacke.

[0065] Weiterhin können diese Produkte zur Rezeptierung von Klebwachsen, Käsewachsen, kosmetischen Präparaten, Kaugummigrundlagen, Guss- und Kabelmassen, sprühfähigen Schädlingsbekämpfungsmitteln, Vaseline, künstlichen Kaminscheiten, Gleitmitteln und Schmelzklebstoffen eingesetzt werden.

[0066] Die synthetischen Mikrowachse sind lebensmittelecht. Die Prüfung erfolgt nach FDA, § 175. 250.

[0067] Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im Einzelnen erläutert.

Beispiel 1:

[0068] Ein FT-Paraffin mit einem Erstarrungspunkt bei 97 ° C wurde im Durchflussreaktor mit Wasserstoff bei einem Druck von 5 MPa (50 bar), einer Temperatur von 270 ° C und einem v/vh-Verhältnis von 0,3 katalytisch isomerisiert. Die eingetretene Hydroisomerisierung wird durch Kennzahlen in Tabelle 1 belegt.

[0069] Der Katalysator hat aufgewiesen 0,8 MA-% Platin auf β -Zeolith und ein SiO_2 zu Al_2O_3 Mol-Verhältnis von 23 : 1 und einem Aluminiumoxid mit großer Oberfläche. Der Katalysator lag in acider Form vor. Er enthielt weniger als 0,02 % Alkali-Oxid bezogen auf die Trockensubstanz.

[0070] Das erhaltene Hydroisomerisat war fest, weiß-opak, geruchlos, leicht klebrig und unterschied sich damit deutlich von dem spröde-harten Einsatzprodukt. Der Iso-Alkan-Anteil war um ca. das 5-fache erhöht, was durch den erhöhten Penetrationswert, den verringerten kristallinen Anteil und die abgesenkte Schmelzenthalpie belegt wird. Das so hergestellte synthetische, mikrokristalline Paraffin ist entsprechend seinen Kennwerten zwischen einem plastischen und einem hartem Mikrowachs auf Erdölbasis einzuordnen. Mit dem Hydroisomerisat wurde somit ein Paraffin mit ausgeprägter mikrokristalliner Struktur erhalten, dessen C-Kettenlängenverteilung anhand der Kohlenstoffatome mit 23 bis 91 in etwa der des Einsatzproduktes mit 27 bis 95, damit geringfügig verschoben zu kleineren Kettenlängen hin, entspricht. Die Kettenlänge wurden durch Gaschromatografie bestimmt. eine entsprechende Gaschromatografie ist als Figur 1 beigefügt.

Beispiel 2:

[0071] Ein FT-Paraffin mit einem Erstarrungspunkt bei 71,5 ° C wurde im Autoklaven unter einem Wasserstoffdruck von 5 MPa (50 bar) und einer Temperatur von 250 ° C katalytisch isomerisiert. Die eingetretene strukturelle Umwandlung wird durch die Kennzahlen in der Tabelle belegt.

[0072] Es wurde der gleiche Katalysator wie in Beispiel 1 eingesetzt.

[0073] Das erhaltene Hydroisomerisat war fest, weiß-opak und geruchlos sowie pastös und leicht klebrig. Der iso-Alkan-Anteil war um das ca. 5-fache erhöht. Der hohe Isomerisierungsgrad findet seinen Ausdruck in dem deutlich erhöhten Penetrationswert, dem verringertem kristallinen Anteil und der abgesenkten Schmelzenthalpie. Das so erhaltene mikrokristalline Paraffin hat eine ähnliche allerdings etwas verkleinerte C-Kettenlänge wie das FT-Paraffin, was anhand der Kohlenstoffatome deutlich wird: 23 bis 42 beim Hydroisomerisat und 25 bis 48 beim FT-Paraffin. Das so hergestellte synthetische mikrokristalline Paraffin ist entsprechend seinen Kennwerten einem auf Erdölbasis gewonnenen weichplastischen mikrokristallinen Paraffin vergleichbar.

[0074] Die Beispiele 1 und 2 zeigen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren die FT-Paraffine, die überwiegend aus n-Alkanen bestehen und eine feinkristalline Struktur sowie eine spröde-harte Konsistenz aufweisen, in nicht fließende, pastöse oder feste Paraffine umgewandelt wurden, die niedrigere Schmelztemperaturen als die Einsatzprodukte aufweisen. Diese Paraffine zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an verzweigten Alkanen aus und weisen infolgedessen eine mikrokristalline Struktur mit deutlich verringertem Kristallisationsgrad (gegenüber dem Ausgangsprodukt) sowie eine plastische bis leicht klebrige Konsistenz auf. Bei den verzweigten Alkanen handelt es sich überwiegend um Methyl-Alkane, wobei die Methyl-Gruppen vorzugsweise in der 2-, 3-, 4- oder 5-Position auftritt. Im geringen Maße wurden auch mehrfach Methylverzweigte Alkane gebildet.

[0075] Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2, verglichen auch mit dem Einsatzprodukt sind in der beigefügten Tabelle 1 zusammengestellt.

[0076] Ein Beispiel 2 entsprechendes Gaschromatogramm ist in Figur 2 dargestellt.

Beispiel 3:

[0077] Das Einsatzprodukt von Beispiel 2 wurde dann, bei wieder gleichem Katalysator, in einem Durchflussreaktor isomerisiert und es wurde ein Hydroisomerisat mit etwas abweichenden, jedoch vergleichbaren Kennwerten (vgl. auch hierzu Tabelle 1) wie im Autoklaven-Versuch (Beispiel 2) erhalten, bei einer deutliche abgesenkten Prozesstemperatur von 220°C. Ein Reaktorversuch ist einer großtechnischen Durchführung der Hydroisomerisierung deutlich näher als ein Autoklaven-Versuch. Die somit nachgewiesene mögliche Herabsetzung der Prozesstemperatur im Vergleich zu dem Autoklaven-Versuch lässt gleiches auch im Falle des Beispiels 1, jedenfalls aber bei großtechnischer Durchführung erwarten.

[0078] Die Herabsetzung der Prozesstemperatur ist auch mit dem wesentlichen Vorteil verbunden, dass die an sich bei einer solchen Hydroisomerisierung konkurrierend ablaufende crack-Reaktion entscheidend zurückgedrängt wird (siehe Figuren 1 bis 3).

[0079] Ein dem Beispiel 3 entsprechendes Gaskomatogramm ist als Figur 3 beigelegt.

[0080] Im Unterschied zu den aus Erdöl gewonnenen mikrokristallinen Paraffinen enthalten die durch die erfindungsgemäße Hydroisomerisierung hergestellten vollsynthetischen mikrokristallinen Paraffine keine stark verzweigten iso-Alkane, keine zyklischen Kohlenwasserstoffen (Naphthene) und insbesondere keine Aromaten sowie Schwefel-Verbindungen. Sie entsprechen damit höchsten Reinheitsanforderungen für mikrokristalline Paraffine und sind damit hervorragend prädestiniert für den Einsatz in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie sowie zur Verpackung und Konservierung in der Lebensmittelindustrie.

Tabelle 1: Kennwerte von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten

	Einheit	Meßmethode	Beispiel 1		Beispiel 2		Beispiel 3	
			FT-Paraffin (H8)	Hydroisomerisat (HDI-8)	FT-Paraffin (FT 70)	Hydroisomerisat (HDI 70-A)	FT-Paraffin (FT70)	Hydroisomerisat (HDI 70-R)
Erstarrungspunkt	°C	DIN ISO 2207	97,0	86,5	71,5	61,5	71,5	64,5
Penetration N bei 25 ° C	0,1 mm	DIN 51579	2	42	13	98	13	79
Schmelzenthalpie	J/g	ASTM D4419	221	127	195	120	195	142
kristalline Anteile	MA.-%	Röntgenbeugungsanalyse	70,7	43,5	62,4	38,8	62,4	41,2
iso-Alkane	%	Gaschromatografie	12	47	9	47	9	40
MIBK-lösliches	MA.-%	ASTM D721-87 (modifiziert)	0,66	14,6	0,4	23,1	0,4	15,0
Viskosität (100°C)	cSt		12 (120°C)	15,4 (120°C)	6,5	5,2	6,5	5,1

Patentansprüche

1. Mikrokristallines Paraffin als Festprodukt, herstellbar durch katalytische Hydroisomerisierung bei Temperaturen oberhalb von 200°C aus FT-Paraffinen mit C-Kettenlängenverteilung im Bereich von 20 bis 105, Verwendung eines Katalysators auf Basis eines Beta-Zeolithen, mit einer Porengröße zwischen 0,5 und 0,8 nm, wobei der Katalysator weiter eine Hydriermetallkomponente der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufweist und der Gehalt des Hydriermetalls, bezogen auf den bei 800° C geglühten Katalysator, 0,1 bis 2 MA.-% beträgt, wobei das hergestellte mikrokristalline Paraffin bei 25°C nicht flüssig ist, sondern zumindest pastös bis fest mit einer Nadelpenetration von weniger als 100×10^{-1} mm, gemessen nach DIN 51579.
2. Mikrokristallines Paraffin nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil der iso-Alkane größer als der der n-Alkane ist.
3. Verfahren zur Herstellung eines mikrokristallinen Paraffins durch katalytische Hydroisomerisierung, das bei 25°C nicht flüssig ist, sondern zumindest pastös bis fest, mit einer Nadelpenetration von weniger als 100×10^{-1} mm, gemessen nach DIN 51579, unter Einsatz von FT-Paraffin als Ausgangsmaterial mit Kohlenwasserstoffatomen im Bereich von 20 bis 105, Verwendung eines Katalysators auf der Basis eines Beta-Zeolithen, mit einer Porengröße zwischen 0,5 und 0,8 nm, wobei der Katalysator weiter eine Hydriermetallkomponente der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufweist und der Gehalt des Hydriermetalls 0,1 bis 2 MA.-% beträgt, im Falle von Platin bevorzugt 0,4 bis 1 MA.-%, bezogen auf den bei 800° C geglühten Katalysator, bei Anwendung einer Prozesstemperatur von mehr als 200° C und Einwirkung von Druck in Gegenwart von Wasserstoff.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Prozess-Temperatur von 200 bis 270 ° C beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck 2 bis 20 MPa beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck 3 bis 8 MPa beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 6, **gekennzeichnet durch** eine Prozesstemperatur von 230 bis 270 ° C.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, **gekennzeichnet durch** ein Feed-Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 100 : 1 bis 2.000 : 1 Nm³ pro m³.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, **gekennzeichnet durch** ein Feed-Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 250 : 1 bis 600 : 1 Nm³ pro m³.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** mit einer Belastung von 0,1 bis 2,0 v/vh, bevorzugt 0, 2 bis 0,8 v/vh gearbeitet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Katalysator eine Porengröße zwischen 0,55 bis 0,76 nm aufweist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das FT-Paraffin in einem Erstarrungspunkt-Bereich von 70 bis 105 ° C, bevorzugt mit Erstarrungspunkten von 70, 80, 95 oder 105 ° C eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung der mikrokristallinen Paraffine aus den FT-Paraffinen in einem einzigen Verfahrensschritt, gegebenenfalls zusätzlich mit einer Entfernung der kurzkettigen Anteile, hergestellt wird.

Claims

1. Microcrystalline paraffin as solid product, which can be prepared by catalytic hydroisomerization of FT paraffins having a carbon chain length distribution in the range from 20 to 105 at temperatures above 200°C, using a catalyst based on a β -zeolite, having a pore size between 0.50 and 0.80 nm, the catalyst further comprising a hydrogenation metal component of transition group VIII of the Periodic Table and the hydrogenation metal content of the catalyst being 0.1 to 2.0% by mass, based on the catalyst fired at 800°C, the microcrystalline paraffin produced not being liquid at 25°C, but being at least paste-like to solid with a needle penetration value of less than 100×10^{-1} mm,

measured in accordance with DIN 51579.

2. Microcrystalline paraffin according to Claim 1, **characterized in that** the proportion by weight of isoalkanes is greater than that of n-alkanes.
3. A process for preparing a microcrystalline paraffin, by catalytic hydroisomerization, which is not liquid at 25°C, but is at least paste-like to solid with a needle penetration value of less than 100×10^{-1} mm, measured in accordance with DIN 51579, using as starting material, FT paraffins having carbon atoms in the range from 20 to 105, using a catalyst based on a β -zeolite, having a pore size between 0.50 and 0.80 nm, the catalyst further comprising a hydrogenation metal component of transition group VIII of the Periodic Table and the hydrogenation metal content of the catalyst being 0.1 to 2.0% by mass, in the case of platinum preferably 0.4 to 1.0% by mass, based on the catalyst fired at 800°C, using a process temperature above 200°C, and under the action of pressure in the presence of hydrogen.
4. A process according to Claim 3, **characterized in that** the process temperature is from 200 to 270°C.
5. A process according to either of Claims 3 and 4, **characterized in that** the pressure is 2 to 20 MPa.
6. A process according to Claim 5, **characterized in that** the pressure is 3 to 8 MPa.
7. A process according to Claim 6, **characterized by** a process temperature of 230 to 270°C.
8. A process according to any of Claims 3 to 7, **characterized by** a feed ratio of hydrogen to FT paraffin from 100:1 to 2000:1 standard m^3 per m^3 .
9. A process according to any of Claims 3 to 8, **characterized by** a feed ratio of hydrogen to FT paraffin from 250:1 to 600:1 standard m^3 per m^3 .
10. A process according to any of Claims 3 to 9, **characterized in that** it is carried out at a loading from 0.1 to 2.0 v/vh, preferably 0.2 to 0.8 v/vh.
11. A process according to any of Claims 3 to 10, **characterized in that** the catalyst has a pore size between 0.55 to 0.76 nm.
12. A process according to any of Claims 3 to 11, **characterized in that** the FT paraffin is used in a solidification point range from 70 to 105°C, preferably with solidification points of 70, 80, 95 or 105°C.
13. A process according to any of Claims 3 to 12, **characterized in that** the microcrystalline paraffins are prepared from the FT paraffins in a single process step, optionally additionally with removal of the short-chain constituents.

Revendications

1. Paraffine microcristalline à l'état solide, susceptible d'être fabriquée par hydroisomérisation catalytique à des températures au-dessus de 200°C à partir de de paraffine Fischer-Tropsch en C20 à C105, sur un catalyseur basé sur une zéolithe bêta avec une taille de pores entre 0,5 et 0,8 nm, dans lequel le catalyseur présente en outre un composant métallique d'hydrogénation du sous-groupe VIII de la classification périodique des éléments et la teneur du métal d'hydrogénation est de 0,1 à 2 % en rapport massique par rapport au catalyseur calciné à 800°C, dans lequel la paraffine microcristalline fabriquée n'est pas liquide à 25°C mais au moins pâteuse à solide avec une pénétrabilité à l'aiguille inférieure à 100×10^{-1} mm mesurée selon DIN 51579.
2. Paraffine microcristalline selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la fraction massique d'isoalcanes est plus grande que celle des n-alcanes.
3. Procédé de fabrication d'une paraffine microcristalline par hydroisomérisation catalytique, qui n'est pas liquide à 25°C, mais au moins pâteuse à solide, avec une pénétrabilité à l'aiguille inférieure à 100×10^{-1} mm mesurée selon DIN 51579, en utilisant, comme produit de départ, de la paraffine Fischer-Tropsch sur un catalyseur, basé sur une zéolithe bêta, avec une taille de pores entre 0,5 et 0,8 nm, dans lequel le catalyseur présente en outre un composant

métallique d'hydrogénation du sous-groupe VIII de la classification périodique des éléments et la teneur du métal d'hydrogénation est de 0,1 à 2 % en rapport massique, dans le cas du platine préférentiellement 0,4 à 1 % en rapport massique, par rapport au catalyseur calciné à 800°C, avec utilisation d'une température de procédé de plus de 200°C et par application d'une pression en présence d'hydrogène.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la température de procédé est de 200 à 270°C.
5. Procédé selon une des revendications 2 et 4, **caractérisé en ce que** la pression est de 2 à 20 MPa.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la pression est de 3 à 8 MPa.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la température de procédé est de 230 à 270 °C.
8. Procédé selon une des revendications 3 à 7, **caractérisé en ce que** le rapport d'alimentation en hydrogène par rapport à la paraffine Fischer-Tropsch est 100 :1 à 2000 :1 Nm³ par m³.
9. Procédé selon une des revendications 3 à 8, **caractérisé en ce que** le rapport d'alimentation en hydrogène par rapport à la paraffine Fischer-Tropsch est 250 :1 à 600 :1 Nm³ par m³.
10. Procédé selon une des revendications 3 à 9, **caractérisé en ce que** l'on travaille avec une vitesse volumétrique horaire de 0,1, à 2,0 v / vh, préférentiellement 0,2 à 0,8 v / vh.
11. Procédé selon une des revendications 3 à 10, **caractérisé en ce que** le catalyseur à une taille de pores entre 0,55 à 0,76 nm.
12. Procédé selon une des revendications 3 à 11, **caractérisé en ce qu'on** fait intervenir la paraffine Fischer-Tropsch dans un point de ramollissement allant de 70 à 105°C, préférentiellement avec des points de ramollissement à 70, 80, 95 ou 105°C.
13. Procédé selon une des revendications 3 à 12, **caractérisé en ce que** paraffine microcristalline est fabriquée à partir de la paraffine Fischer-Tropsch en une seule étape, éventuellement avec élimination des parties à chaînes courtes.

Fig. 1

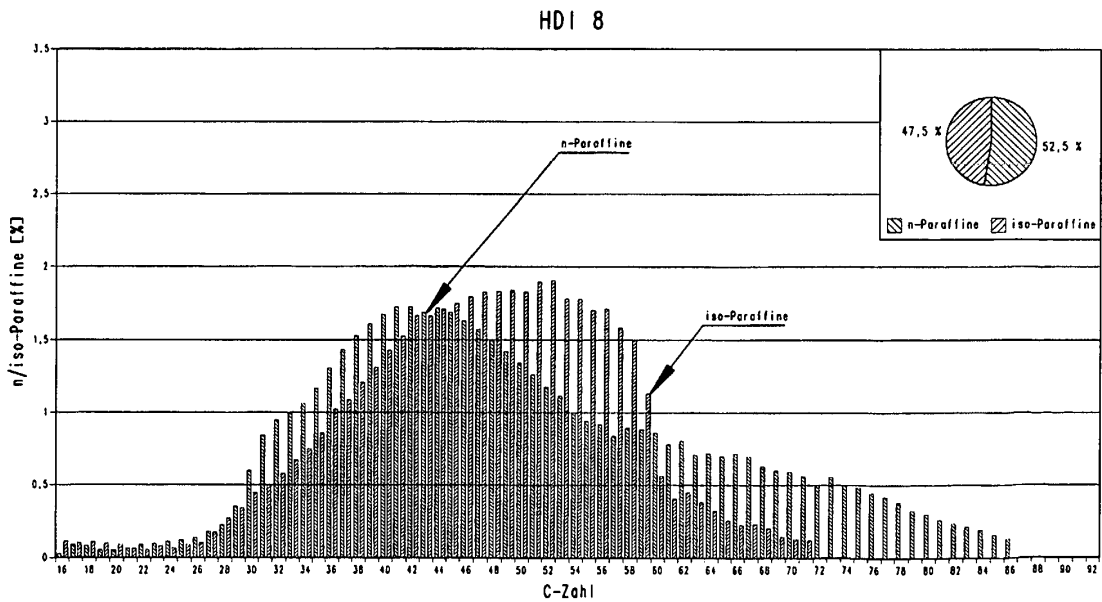
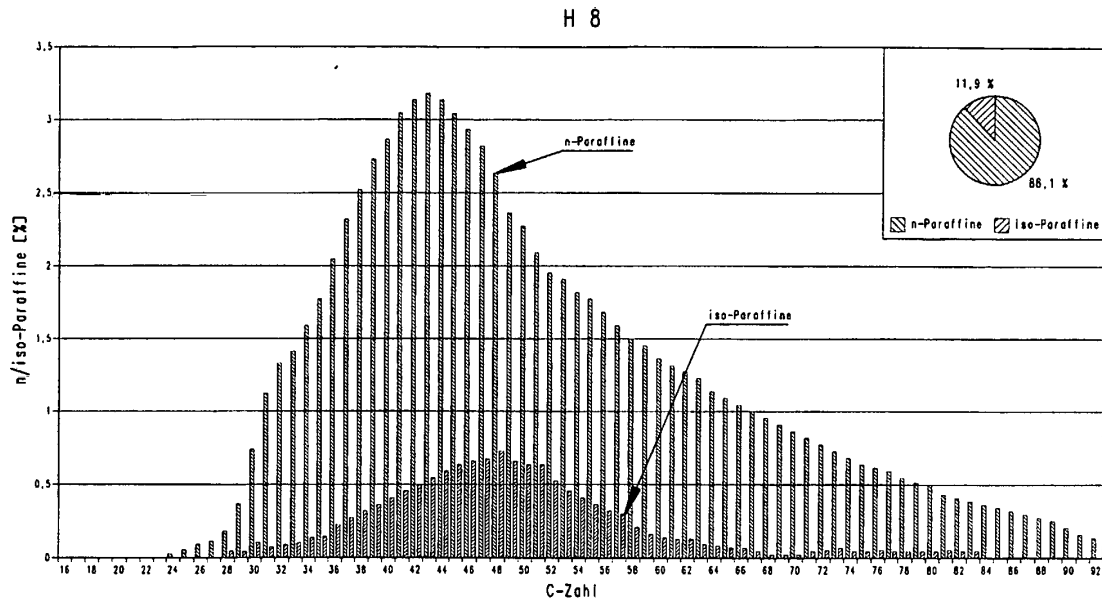
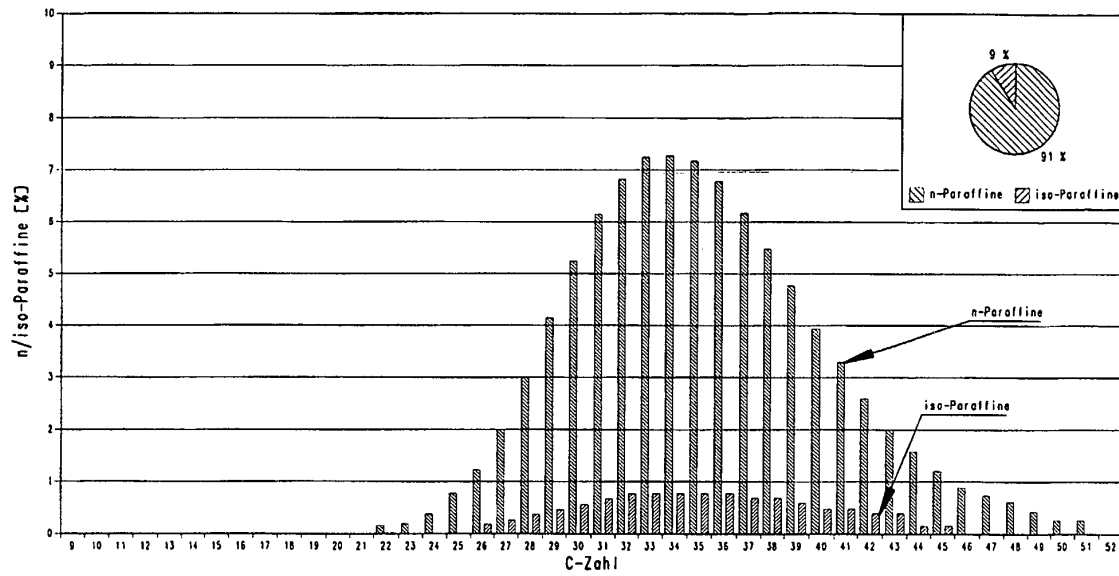


Fig. 2

FT 70



HDI 70-A

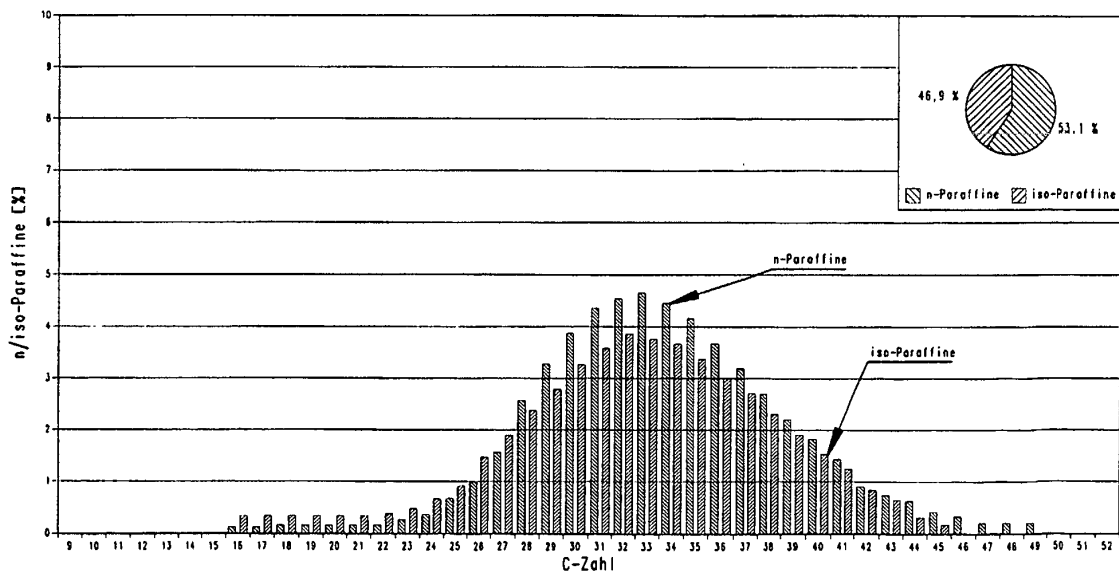
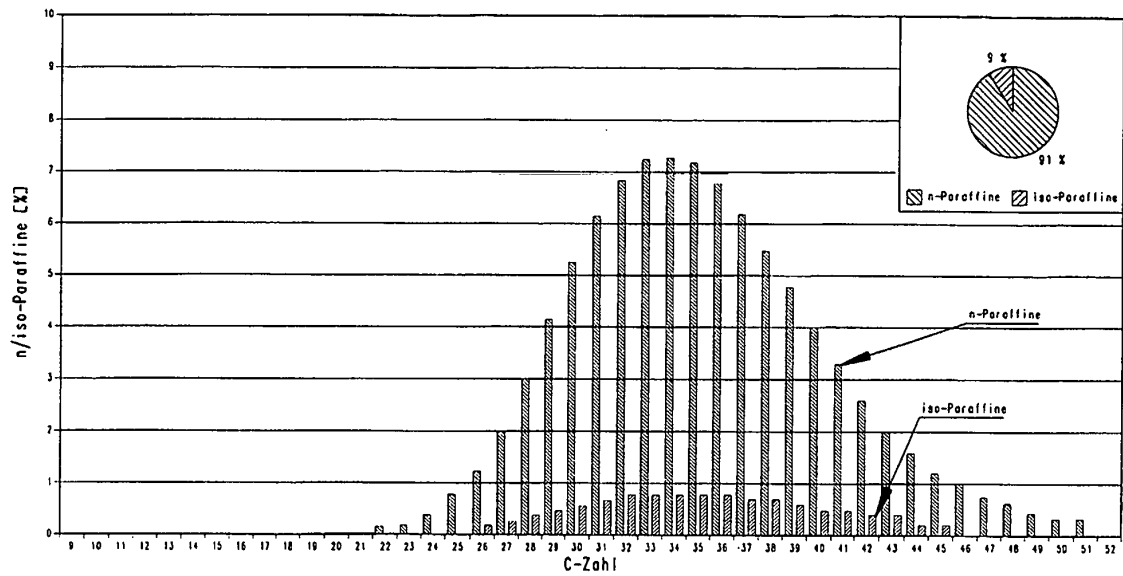
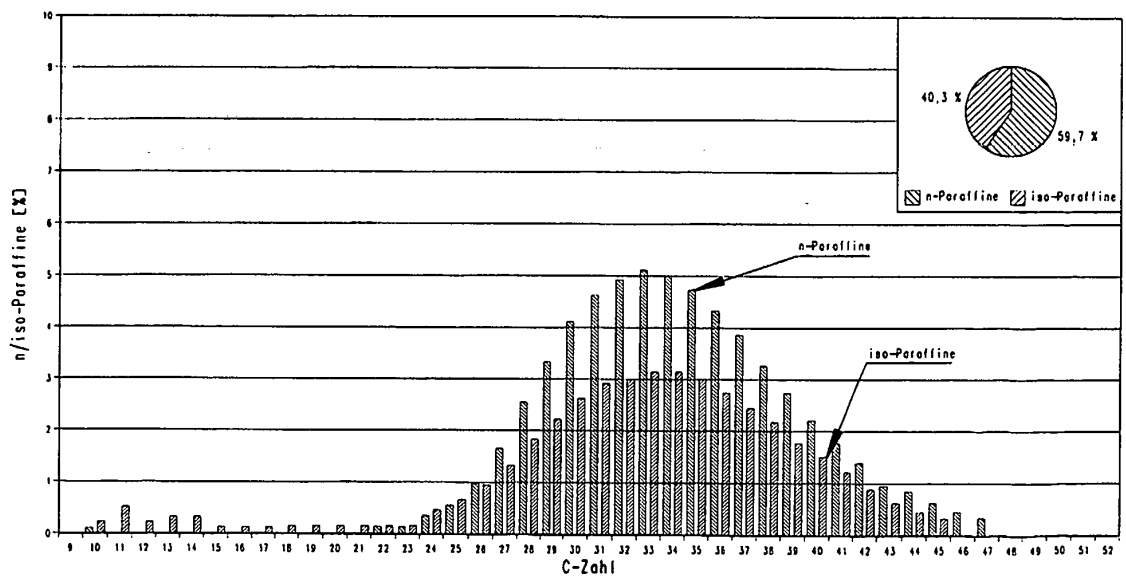


Fig. 3

FT 70



HDI 70-R



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0174971 A [0006]
- DE 69418388 T2 [0007]
- DE 69515959 T2 [0008]
- WO 0174969 A [0012]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Ullmanns Enzyklopädia of Industrial Chemistry. VCH-Verlagsgesellschaft, 1996 [0003]
- W.M. EINER ; H.H OLSON ; CH. BÄRLOCHER. Atlas aof zeolite structure types. elsevier, 1996 [0023]