



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 14 040 T2 2005.10.06**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 157 083 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 14 040.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/01004**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 909 912.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/42128**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.01.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **20.07.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.10.2005**

(51) Int Cl.7: **C10G 47/02**

**C10G 47/24, C10G 47/04, C10G 11/00,
C10G 11/02, C10G 11/04**

(30) Unionspriorität:

231156 15.01.1999 US

(73) Patentinhaber:

**ExxonMobil Research and Engineering Co.,
Florham Park, N.J., US**

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**SOLED, Leon, Stuart, Pittstown, US; RILEY, Lloyd,
Kenneth, Baton Rouge, US; SCHLEICHER, P.,
Gary, Baton Rouge, US; DEMMIN, A., Richard,
Highland Park, US; SCHUETTE, Lee, William, New
Falls, US; CODY, Alfred, Ian, Baton Rouge, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HYDROCRACKUNG MIT KATALYSATOREN DER GRUPPEN VIII UND VIB IN
SCHÜTTGUTFORM**

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

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft die Wasserstoffverarbeitung von Erdöl und chemischen Einsatzmaterialien unter Verwendung von Massenkatalysatoren der Gruppe VIII/Gruppe VIb. Bevorzugte Katalysatoren schließen jene ein, die aus Ni-Mo-W zusammengesetzt sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Da die Vorräte schwefelarmer stickstoffarmer Rohöle zurückgehen, verarbeiten Raffinerien Rohöle mit höheren Schwefel- und Stickstoffgehalten zu dem selben Zeitpunkt, an dem die Umweltgesetzgebungen niedrigere Gehalte dieser Heteroatome in Produkten vorschreiben. Daher besteht ein Bedarf an zunehmend effizienten Katalysatoren zur Desulfurierung und Stickstoffentfernung.

[0003] In einem Ansatz ist eine Familie von Verbindungen hergestellt worden, die mit Hydrotalkiten verwandt ist, z. B. Ammoniumnickelmolybdate. Während Röntgenbeugungsanalyse gezeigt hat, dass Hydrotalkite aus geschichteten Phasen mit positiv geladenen Lagen und austauschbaren Anionen zusammengesetzt sind, die sich in den Gallerien zwischen den Lagen befinden, hat die verwandte Ammoniumnickelmolybdatphase Molybdatanionen in Zwischenschichtgallerien, die an Nickeloxyhydroxidlagen gebunden sind. Siehe beispielsweise D. Levin, S. L. Soled und J. Y. Ying, Crystal Structure of an Ammonium Nickel Molybdate prepared by Chemical Precipitation, Inorganic Chemistry, Band 35, Nr. 14, Seiten 4191 bis 4197 (1996). Über die Herstellung dieser Materialien ist auch von Teichner und Astier, Appl. Catal. 72, 321 bis 29, (1991); Ann. Chim. Fr. 12, 337 bis 43 (1987) und C. R. Acad. Sci. 304 (II), Nr. 11, 563 bis 6 (1987) und Mazzocchia, Solid State Ionics 63 bis 65 (1993), 731 bis 35 berichtet worden.

[0004] Die Anmelderin hat gefunden, dass, wenn Molybdän teilweise durch Wolfram ersetzt wird, eine amorphe Phase produziert wird, die nach Zersetzung und vorzugsweise Sulfidierung verbesserte Katalysatoraktivität zur hydrierenden Entfernung von Stickstoff (HDN) liefert, verglichen mit der unsubstituierten (Ni-Mo)-Phase.

[0005] EP-A-0 590 672 beansprucht und beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Schmierbasisöl mit niedriger Viskosität und hohem Viskositätsindex, bei dem (a) Hydrocracken von Basismaterialöl von mindestens einer aus einer schweren Gasölfraction und einer leichten Vakuumgasölfraction, wobei das Basismaterialöl etwa 60 Vol.% oder mehr Destillatkomponenten innerhalb eines Destillationstemperaturbereichs von etwa 370 bis etwa 480°C und etwa 50 Massen% oder mehr gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, in Gegenwart von Hydrocrackkatalysator bewirkt wird, der amorphen Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Träger umfasst, der mindestens eines der Metalle der Gruppe VIb des Periodensystems und mindestens eines der Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, um ein gecracktes Produkt zu erhalten; (b) das gecrackte Produkt durch atmosphärische Destillation in eine Brennstoffölfraction und eine Schmierölfraction getrennt wird, wodurch hochwertiges Brennstofföl produziert wird; (c) nachfolgend die Schmierölfraction Entparaffinierungsbehandlung unterzogen wird, für die mindestens eine von Lösungsmittelraffinerungsbehandlung und Hydrofinishingbehandlung optional verwendet wird, wodurch Schmierbasisöl mit niedriger Viskosität und hohem Viskositätsindex produziert wird, das eine kinematische Viskosität von etwa 3,0 bis 5,0 mm²/s bei 100°C, einen Viskositätsindex von 120 oder mehr und einen Stockpunkt von -10°C oder weniger hat.

[0006] EP-A-0 590 673 beansprucht und beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Schmierbasisöl mit niedriger Viskosität und hohem Viskositätsindex, bei dem (A) eine Mischung aus mindestens einer von schwerer Gasölfraction und Vakuumgasölfraction von Rohöl und (b) Rohparaffin Hydrocracken in Gegenwart von Hydrocrackkatalysator unterzogen wird, der amorphen Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Träger umfasst, der mindestens eines der Metalle der Gruppe VIb des Periodensystems und mindestens eines der Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, um ein gecracktes Produkt zu erhalten; (B) das gecrackte Produkt durch atmosphärische Destillation in eine Brennstoffölfraction und eine Schmierölfraction getrennt wird, wodurch hochwertiges Brennstofföl produziert wird; und (C) nachfolgend die Schmierölfraction einer Entparaffinierungsbehandlung unterzogen wird, für die mindestens eine von Lösungsmittelraffinerungsbehandlung und Hydrofinishingbehandlung optional verwendet wird, wodurch Schmierbasisöl mit niedriger Viskosität und hohem Viskositätsindex produziert wird, das eine kinematische Viskosität von etwa 3,0 bis 7,5 mm²/s bei 100°C, einen Viskositätsindex von 120 oder mehr und einen Stockpunkt von -10°C oder weniger hat.

[0007] JP-A-09 000 929 (zusammengefasst im Patent Abstracts of Japan, Band 997, Nr. 5) offenbart einen Katalysator zur Desulfurierung von Leichtöl. Der Katalysator umfasst 1 bis 10 Gew.-% Kobalt (als Oxid)

und/oder 10 bis 25 Gew.-% Molybdän (als Oxid) auf anorganischem Oxidträger, wobei das Gewichtsverhältnis von Wolfram zu Molybdän (ausgedrückt als Oxide) 0,01 bis 0,2 beträgt. Der Katalysator hat Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser in einem spezifizierten Bereich.

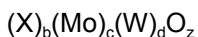
[0008] Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Herstellung von Schmierölbasismaterialien, das in Anspruch 1 des Satzes der Ansprüche definiert ist, der der vorliegenden Beschreibung der Erfindung folgt. Bevorzugte und optionale Merkmale der Erfindung sind in den von Anspruch 1 abhängigen Ansprüchen des Satzes der Ansprüche definiert.

[0009] Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schmierölbasismaterialien, bei dem

- (a) Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial, das von mindestens einer von thermischer Behandlung, katalytischer Behandlung, Extraktion, Entparaffinierung oder Fraktionierung von Roherdöl oder Fraktion davon, Schieferöl, Teersänden oder synthetischem Rohöl abgeleitet ist, in eine erste Hydrocrackzone eingespeist wird, die Hydrocrackkatalysator enthält, wobei der Hydrocrackkatalysator Massenmetallkatalysator wie hier definiert ist, der Molybdät von Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII umfasst, bei dem mindestens ein Teil, jedoch weniger als alles Molybdän durch Wolfram ersetzt ist, um wasserstoffbehandeltes Einsatzmaterial herzustellen;
- (b) das Einsatzmaterial unter Hydrocrackbedingungen hydrierend gecrackt wird, um ein hydrierend gecracktes Einsatzmaterial herzustellen;
- (c) das hydrierend gecrackte Einsatzmaterial zu einer zweiten Hydrocrackzone geführt wird, die zweiten Hydrocrackkatalysator enthält, und das erste hydrierend gecrackte Einsatzmaterial unter Hydrocrackbedingungen hydrierend gecrackt wird, um ein zweites hydrierend gecracktes Einsatzmaterial zu produzieren; und
- (d) das zweite hydrierend gecrackte Einsatzmaterial fraktioniert wird, um eine Destillatschmierölfraction zu produzieren.

[0010] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Katalysatorzusammensetzung nach einem Verfahren hergestellt, bei dem mindestens eine Nicht-Edelmetallkomponente der Gruppe VIII in Gegenwart einer protischen Flüssigkeit mit der Metallkomponente der Gruppe VIB kontaktiert wird, wobei sich während des Kontaktierens nicht alle der Nicht-Edelmetalle der Gruppe VIB und/oder Gruppe VIII in Lösung befinden.

[0011] Die bevorzugte Katalysatorzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann ferner als gemischtes Massenmetalloxid beschrieben werden, das vorzugsweise vor Gebrauch sulfidiert wird, und das durch die Formel

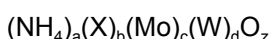


wiedergegeben wird, wobei X Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII ist, das Molverhältnis von b : (c+d) 0,5/1 bis 3/1, vorzugsweise 0,75/1 bis 1,5/1, insbesondere 0,75/1 bis 1,25/1 ist.

[0012] Das Molverhältnis von c:d ist vorzugsweise > 0,01/1, insbesondere > 0,1/1, bevorzugter 1/10 bis 10/1, bevorzugter 1/3 bis 3/1, am meisten bevorzugt im Wesentlichen äquimolare Mengen an Mo und W, z. B. 2/3 bis 3/2, und z = [2b+6(c+d)]/2.

[0013] Das im Wesentlichen amorphe Material hat ein unverwechselbares Röntgenbeugungsspektrum, das Kristallpeaks bei d = 0,253 nm (2,53 Å) und 0,170 nm (1,70 Å) zeigt.

[0014] Das gemischte Metalloxid wird leicht durch die Zersetzung eines Vorläufers mit der Formel



hergestellt, wobei das Molverhältnis von a:b ≤ 1,0/1, vorzugsweise 0-1 ist; und X, b, c und d wie oben definiert sind, und z = [a+2b+6(c+d)]/2 ist. Der Vorläufer hat ähnliche Peaks bei d = 0,253 nm (2,53 Å) und 0,170 nm (1,70 Å).

[0015] Die Zersetzung des Vorläufers kann bei erhöhten Temperaturen bewirkt werden, z. B. Temperaturen von mindestens etwa 300°C, vorzugsweise etwa 300 bis 450°C in einer geeigneten Atmosphäre, z. B. Inertmaterialien wie Stickstoff, Argon oder Wasserdampf, bis die Zersetzung im Wesentlichen vollständig ist, d. h.

das Ammoniak im Wesentlichen vollständig ausgetrieben ist. Im Wesentlichen vollständige Zersetzung kann leicht durch thermogravimetrische Analyse (TGA) festgestellt werden, d. h. Abflachen der Gewichtsveränderungskurve.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0016] [Fig. 1](#) ist das Röntgenbeugungsspektrum einer $\text{NH}_4\text{Ni}_{1,5}\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}$ -Verbindung, die durch Siedeaufällung vor der Calcinierung (Kurve A) und nach Calcinieren bei 400°C (Kurve B) hergestellt ist. Es sei darauf hingewiesen, dass die Muster für sowohl den Vorläufer als auch das Zersetzungsprodukt des Vorläufers recht ähnlich sind, wobei sich die beiden Peaks im Wesentlichen an der gleichen Stelle befinden. Die Ordinate ist relative Intensität, die Abszisse ist zwei θ (Grad).

[0017] [Fig. 2](#) zeigt die Röntgenbeugungsspektren durch $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,15405$ (1,5405 Å)) von $\text{NH}_4\text{-Ni-Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{-O}$ -Vorläufern, wobei Kurve A $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}$ ist, Kurve B $\text{Mo}_{0,7}\text{W}_{0,3}$ ist, Kurve C $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}$ ist, Kurve D $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}$ ist, Kurve E $\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,9}$ ist und Kurve F Mo_0W_1 ist. Die Ordinate und Abszisse sind wie für [Fig. 1](#) beschrieben.

BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0018] Die Katalysatorzusammensetzung wird in erfindungsgemäßen Hydrocrackverfahren zur Behandlung einer Vielzahl von Einsatzmaterialien unter einem weiten Bereich von Reaktionsbedingungen verwendet, wie Temperaturen von 200 bis 450°C , Wasserstoffdrücke von 5 bis 300 bar, stündliche Flüssigkeitsdurchsätze von $0,05$ bis 10 h^{-1} und Wasserstoffbehandlungsgasraten von 35 , 6 bis 1780 m^3/m^3 (200 bis 10000 SCF/B). In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können die Produkte verbesserte Viskositäten, Viskositätsindizes, Gehalt an gesättigten Materialien, Tieftemperatureigenschaften, Flüchtigkeiten und Depolarisierung zeigen. Einsatzmaterialien schließen getoppte Rohöle, Hydrocrackate, Raffinate, wasserstoffbehandelte Öle, atmosphärische und Vakuumgasöle, Kokergasöle, atmosphärische und Vakuumrückstände, entasphaltierte Öle, entparaffinierte Öle, Rohparaffine, Fischer-Tropsch-Wachse und Mischungen davon ein. Es sei darauf hingewiesen, dass die erfindungsgemäße Verarbeitung in einer oder mehreren Reaktionszonen durchgeführt und entweder im Gegenstrom- oder im Gleichstrommodus durchgeführt werden kann. Mit Gegenstrommodus meinen wir einen Verfahrensmodus, bei dem der Einsatzmaterialstrom im Gegenstrom zu dem Fluss des wasserstoffhaltigen Behandlungsgases fließt.

[0019] Konventionelle Verfahrensbedingungen können Temperaturen von 250° bis 450°C , Wasserstoffdrücke von 5 bis 250 bar, stündlichen Flüssigkeitsdurchsatz von $0,1$ bis 10 h^{-1} und Wasserstoffbehandlungsgasraten von 90 bis 1780 m^3/m^3 (500 bis 10000 SCF/B) einschließen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders geeignet zur Herstellung von Schmierölbasismaterialien sein, die die Anforderungen an Basisöl der Gruppe II oder Gruppe III erfüllen.

[0020] Ein weiterer Bereich von Erdöl- und chemischen Einsatzmaterialien kann erfindungsgemäß verarbeitet werden. Geeignete Einsatzmaterialien liegen im Bereich von relativ leichten Destillatfraktionen bis zu hoch siedenden Materialien wie vollständigem Roherdöl, getoppten Rohölen, Vakuumturmrückständen, mit Propan entasphaltierten Rückständen, z. B. Brightstock, Zyklusölen, FCC-Turmsumpffprodukten, Gasölen einschließlich Kokergasölen und Vakuumgasölen, entasphaltierten Rückständen und anderen Schwerölen. Das Einsatzmaterial ist normalerweise ein C_{10} +-Einsatzmaterial, da leichte Öle üblicherweise frei von erheblichen Mengen wachsartiger oder wachshaltiger Komponenten sind. Das Verfahren ist jedoch auch besonders brauchbar mit wachsartigen oder wachshaltigen Destillatmaterialien, wie Gasölen, Kerosinen, Düsentreibstoffen, Schmierölmaterien, Heizölen, wasserstoffbehandeltem Ölmaterial, mit Furfural extrahierten Schmierölmaterien und anderen Destillatfraktionen, deren Stockpunkt und Viskositätseigenschaften innerhalb bestimmter Spezifikationsgrenzwerte gehalten werden müssen. Schmierölmaterien sieden im Allgemeinen oberhalb von 230°C und üblicherweise oberhalb von 315°C . Für erfindungsgemäße Zwecke ist Schmieröl oder schmierendes Öl jener Teil des Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials mit einem Siedepunkt von mindestens 315°C , bestimmt gemäß dem Testverfahren ASTM D-1160.

[0021] Die Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien, die in der Regel hier Hydrocracken unterzogen werden, sieden in der Regel bei einer Temperatur oberhalb von 150°C . Die Einsatzmaterialien können eine wesentliche Menge Stickstoff enthalten, z. B. mindestens 10 Gew.ppm Stickstoff und sogar mehr als 500 Gew.ppm in Form von organischen Stickstoffverbindungen. Die Einsatzmaterialien können auch einen erheblichen Schwefelgehalt im Bereich von etwa $0,1$ Gew.-% bis 3 Gew.-% oder höher haben. Gewünschtenfalls können die Einsatzmaterialien in bekannter oder konventioneller Weise zur Verringerung ihres Schwefel- und/oder Stickstoffge-

halts behandelt werden. Beispiele für Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien sind jene, die von mindestens einem von thermischer Behandlung, katalytischer Behandlung, Extraktion, Entparaffinierung oder Fraktionierung von Erdölrohöl oder Fraktion davon, Schieferöl, Teersänden oder synthetischem Rohöl abgeleitet sind.

[0022] In dem vorliegenden Kohlenwasserstoffverfahren wird ein Einsatzmaterial hydrierendem Cracken (Hydrocracken) in einer ersten Zone in Gegenwart des Massenmetallkatalysators unterzogen. Hydrocrackbedingungen schließen Temperaturen von 300 bis 480°C, Wasserstoffdrücke von 6995 bis 24234 kPa (1000 bis 3500 psig), stündliche Flüssigkeitsdurchsätze von 0,2 bis 4,0 und Wasserstoffbehandlungsgasraten von 17,8 bis 2670 m³/m³ (1000 bis 15000 scf/b) ein. Das Produkt aus der ersten Hydrocrackzone kann fraktioniert werden, um eine Schmierölfraction zu isolieren.

[0023] Das Produkt, d. h. Hydrocrackat, aus der ersten Hydrocrackzone kann in einer zweiten Hydrocrackzone weiter hydrierend gecrackt werden. Die Hydrocrackbedingungen in der zweiten Hydrocrackzone sind dieselben wie jene in der ersten Hydrocrackzone. Der Hydrocrackkatalysator in der zweiten Hydrocrackzone kann der Massenmetallkatalysator der ersten Hydrocrackzone, kristalline oder amorphe Metalloxide oder Mischungen davon sein. Bevorzugte kristalline Metalloxide sind Molekularsiebe einschließlich Zeolithen und Siliciumaluminiumphosphaten. Bevorzugte Zeolithe schließen Zeolith X und Y ein, die auf einen Träger aus hitzebeständigem Metalloxid aufgebracht worden sein können. Bevorzugte amorphe Metalloxide schließen Siliciumdioxid-Aluminiumoxid ein.

[0024] Das Hydrocrackat aus der ersten oder zweiten Hydrocrackzone kann durch Fraktionierung weiterverarbeitet werden, um eine Destillatschmierölfraction zu erhalten. Diese Destillatfraction kann dann mit konventionellen Lösungsmitteln lösungsmittlextrahiert werden, wie Furfural, Phenol oder N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Lösungsmittlextraktionsbedingungen. Raffinat aus Lösungsmittlextraktion kann dann durch eine Kombination von Entparaffinierung und/oder Hydrofinishing weiterverarbeitet werden. Entparaffinierung kann durch Lösungsmittel- oder katalytisches Entparaffinieren erfolgen. Bevorzugtes Lösungsmittelentparaffinieren verwendet konventionelle Lösungsmittel einschließlich Ketonen wie Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Mischungen davon. Katalytisches Entparaffinieren erfolgt durch 8-, 10- oder 12-Ringmolekularsiebe, vorzugsweise 10-Ringmolekularsiebe unter katalytischen Entparaffinierungsbedingungen. Bevorzugte 10-Ringmolekularsiebe sind Zeolithe oder SAPOs. Bevorzugte Zeolithe schließen ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48 und ZSM-57 ein. Bevorzugte SAPOs schließen SAPO-11 und SAPO-41 ein. Alternativ kann die Destillatfraction ohne dazwischen befindliche Lösungsmittlextraktionsstufe katalytisch entparaffiniert werden.

[0025] Das mit Lösungsmittel oder katalytisch entparaffinierte Produkt kann dann in einer Hydrofinishing-Zone unter Hydrofinishing-Bedingungen Hydrofinishing unterzogen werden. Hydrofinishing-Bedingungen schließen eine Temperatur von 200 bis 370°C, Druck von 1136 bis 20786 kPa (150 bis 3000 psig), einen stündlichen Flüssigkeitsdurchsatz von 0,2 bis 5,0 und eine Wasserstoffbehandlungsrate von 17,8 bis 890 m³/m³ (100 bis 5000 scf/B) ein. Hydrofinishing-Katalysatoren können der in der Hydrocrackzone verwendete Massenmetallkatalysator oder konventionelle Hydrofinishing-Katalysatoren sein, wie jene, die mindestens ein Metall der Gruppe VIII auf hitzebeständigem Metalloxidträger enthalten, der Promotor enthalten kann. Das Metall der Gruppe VIII kann mit Metall der Gruppe VIB kombiniert sein. Falls das Metall der Gruppe VIII Nicht-Edelmetall ist, ist es vorzugsweise mit Metall der Gruppe VIB kombiniert.

[0026] Produkte aus dem erfindungsgemäßen Verfahren schließen Schmierölbasismaterialien der Gruppe II und Gruppe III ein. Basismaterialien der Gruppe II haben einen Gehalt an gesättigten Materialien von mindestens 90 %, einen Schwefelgehalt von weniger als 0,03 Gew.-% und einen VI von weniger als 120. Basismaterialien der Gruppe III haben einen Gehalt an gesättigten Materialien von mindestens 90 %, einen Schwefelgehalt von weniger als 0,03 Gew.-% und einen VI von mehr als 120.

[0027] Für erfindungsgemäße Zwecke, wo Schmierbasismaterial hergestellt werden soll, kann das Einsatzmaterial eine weite Vielfalt wachshaltiger Einsatzmaterialien sein, einschließlich Einsatzmaterialien, die von Rohölen, Schieferölen und Teersänden abgeleitet sind, sowie synthetische Einsatzmaterialien wie jene, die aus dem Fischer-Tropsch-Verfahren stammen. Typische wachshaltige Einsatzmaterialien für die Herstellung von Schmierbasisölen haben Anfangssiedepunkte von etwa 315°C oder höher und schließen Einsatzmaterialien wie reduzierte Rohöle, Hydrocrackate, Raffinate, wasserstoffbehandelte Öle, atmosphärische Gasöle, Vakuumgasöle, Kokergasöle, atmosphärische und Vakuumrückstände, entasphaltierte Öle, Rohparaffine und Fischer-Tropsch-Wachs ein. Solche Einsatzmaterialien können aus Destillationstürmen (atmosphärisch und Vakuum), Hydrocrackern, Hydrotreatern und Lösungsmittlextraktionsanlagen stammen und können Wachsgehalte von bis zu 50 % oder mehr haben.

[0028] Die vorliegende Erfindung kann auch zur Herstellung von Weißölen verwendet werden. Weiße Mineralöle, als Weißöle bezeichnet, sind farblose, transparente, ölige Flüssigkeiten, die durch Raffinieren von Roherdöleinsatzmaterialien erhalten werden. Bei der Produktion von Weißölen wird geeignetes Erdöleinsatzmaterial raffiniert, um so vollständig wie möglich Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen, reaktive Kohlenwasserstoffe einschließlich Aromaten und jegliche andere Verunreinigung zu eliminieren, die die Verwendung des resultierenden Weißöls in der pharmazeutischen oder Nahrungsmittelindustrie verhindern würden.

[0029] Der Einsatzmaterialstrom wird unter Wasserstoffverarbeitungsbedingungen mit Massenkatalysator kontaktiert, der zwei Metalle der Gruppe VIB und mindestens ein Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII enthält, vorzugsweise zwei Metalle der Gruppe VIB und ein Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII, insbesondere Ni-Mo-W. Die erfindungsgemäßen Massenkatalysatorzusammensetzungen können nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem sich alle der Metallvorläuferkomponenten in Lösung befinden, oder bei dem sich nicht alle der Metallkomponenten in Lösung befinden. Das bedeutet ein Verfahren, bei dem mindestens eine Nicht-Edelmetallkomponente der Gruppe VIII mit mindestens einer Metallkomponente der Gruppe VIB in Gegenwart von protischer Flüssigkeit kontaktiert wird, wobei während des Kontaktierens nicht alle der Metalle der Gruppe VIB und/oder Nicht-Edelmetalle der Gruppe VIII in Lösung sind.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KATALYSATOR, WOBEI NICHT ALLE DER METALLE IN LÖSUNG SIND

[0030] Im Allgemeinen umfasst das Kontaktieren der Metallkomponenten in Gegenwart der protischen Flüssigkeit das Mischen der Metallkomponenten und nachfolgendes Umsetzen der resultierenden Mischung. Es ist für den Feststoffweg wesentlich, dass mindestens eine Metallkomponente während der Mischstufe mindestens teilweise im festen Zustand zugefügt wird und dass das Metall von mindestens einer der Metallkomponenten, die mindestens teilweise im festen Zustand zugefügt worden ist, mindestens teilweise während der Misch- und Reaktionsstufen im festen Zustand verbleibt. "Metall" bedeutet in diesem Kontext nicht das Metall in seiner metallischen Form, sondern als Metallverbindung vorliegend, so wie die Metallkomponente, wie sie anfangs verwendet wird oder in der Massenkatalysatorzusammensetzung vorhanden ist.

[0031] Im Allgemeinen wird während der Mischstufe entweder mindestens eine Metallkomponente mindestens teilweise im festen Zustand zugefügt, und mindestens eine Metallkomponente wird im gelösten Zustand zugefügt, oder alle Metallkomponenten werden mindestens teilweise im festen Zustand zugefügt, wobei mindestens eines der Metalle der Metallkomponenten, die mindestens teilweise im festen Zustand zugegeben werden, mindestens teilweise während des gesamten Verfahrens des Feststoffwegs im festen Zustand verbleibt. Dass eine Metallkomponente "im gelösten Zustand" zugefügt wird, bedeutet, dass die gesamte Menge dieser Metallkomponente als Lösung dieser Metallkomponente in der protischen Flüssigkeit zugefügt wird. Dass eine Metallkomponente "mindestens teilweise im festen Zustand" zugefügt wird, bedeutet, dass mindestens ein Teil der Metallkomponente als feste Metallkomponente zugegeben und gegebenenfalls ein weiterer Teil der Metallkomponente als Lösung dieser Metallkomponente in der protischen Flüssigkeit zugegeben wird. Ein typisches Beispiel ist eine Suspension einer Metallkomponente in einer protischen Flüssigkeit, wobei das Metall mindestens teilweise als Feststoff und gegebenenfalls teilweise in der protischen Flüssigkeit gelöst vorliegt.

[0032] Wenn während der Mischstufe mindestens eine Metallkomponente mindestens teilweise in dem festen Zustand zugefügt und mindestens eine Metallkomponente in dem gelösten Zustand zugefügt wird, können die folgenden Verfahrensalternativen verwendet werden: es ist möglich, zuerst eine Suspension von Metallkomponente in der protischen Flüssigkeit herzustellen und gleichzeitig oder nacheinander Lösungen und/oder weitere Suspensionen zuzugeben, die in der protischen Flüssigkeit gelöste und/oder suspendierte Metallkomponenten umfassen. Es ist auch möglich, zuerst Lösungen entweder simultan oder nacheinander zu kombinieren und nachfolgend weitere Suspensionen und gegebenenfalls Lösungen entweder simultan oder nacheinander zuzugeben. Falls während der Mischstufe jede Metallkomponente mindestens teilweise im festen Zustand zugegeben wird, ist es möglich, Suspensionen herzustellen, die die Metallkomponenten umfassen, und diese Suspensionen nacheinander oder simultan zu kombinieren. Es ist auch möglich, die Metallkomponenten als solche zu einer Suspension oder Lösung von mindestens einer der Metallkomponenten zuzufügen.

[0033] In allen der oben beschriebenen Fälle kann die Metallkomponente umfassende Suspension hergestellt werden, indem vorgebildete Metallkomponente in der protischen Flüssigkeit suspendiert wird. Es ist jedoch auch möglich, die Suspension durch (Co)-Präzipitation von einer oder mehreren Metallkomponenten in der protischen Flüssigkeit herzustellen. Die resultierende Suspension kann entweder als solche in dem Verfahren

des Feststoffwegs verwendet werden, d. h. weitere Metallkomponenten werden in Lösung, Aufschlammung oder als solche zu der resultierenden Suspension gegeben, oder kann nach Feststoff-Flüssigkeits-Trennung und gegebenenfalls erneuter Aufschlammung der erhaltenen festen Metallkomponente in der protischen Flüssigkeit verwendet werden.

[0034] In allen obigen Fällen kann anstelle einer Suspension einer Metallkomponente auch Metallkomponente im angefeuchteten oder trockenen Zustand verwendet werden. Angefeuchtete oder trockene Metallkomponenten können aus vorgebildeten Metallkomponenten oder durch Präzipitation (Ausfällung) wie oben beschrieben und nachfolgendes teilweises oder vollständiges Entfernen der protischen Flüssigkeit hergestellt werden. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass während des Kontaktierens beliebige protische Flüssigkeit vorhanden ist.

[0035] Es sei darauf hingewiesen, dass die obigen Verfahrensalternativen nur einige Beispiele zum Illustrieren der Mischstufe sind. Unabhängig von der Anzahl der Metallkomponenten, die in dem Feststoffweg verwendet werden, ist die Reihenfolge der Zugabe für das erfindungsgemäße Verfahren im Allgemeinen nicht entscheidend.

[0036] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung (Feststoffweg) wird eine der Metallkomponenten mindestens teilweise im festen Zustand zugegeben und weitere Metallkomponenten werden im gelösten Zustand zugegeben. Beispielsweise wird eine Metallkomponente mindestens teilweise im festen Zustand zugegeben, und zwei Metallkomponenten werden im gelösten Zustand zugegeben. In einer anderen Ausführungsform werden zwei Metallkomponenten mindestens teilweise im festen Zustand zugegeben, und eine Metallkomponente wird im gelösten Zustand zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform werden drei oder mehr Metallkomponenten mindestens teilweise im festen Zustand zugegeben, und keine weiteren Metallkomponenten werden im gelösten Zustand zugegeben. Im Allgemeinen ist die Anzahl der Metallkomponenten, die mindestens teilweise im festen Zustand zugegeben werden und die im gelösten Zustand zugegeben werden, erfindungsgemäß nicht entscheidend.

[0037] Es ist offensichtlich, dass es z. B. nicht geeignet ist, erst eine Lösung herzustellen, die alle für die Herstellung einer bestimmten Katalysatorzusammensetzung erforderlichen Metallkomponenten umfasst, und nachfolgend diese Komponenten miteinander auszufällen (zu co-präzipitieren). Es ist auch für das erfindungsgemäße Verfahren nicht geeignet, Metallkomponenten mindestens teilweise im festen Zustand zuzugeben und die Verfahrensbedingungen wie Temperatur, pH oder Menge an protischer Flüssigkeit in einer solchen Weise zu wählen, dass alle zugefügten Metallkomponenten mindestens in irgendeiner Stufe vollständig im gelösten Zustand vorliegen. Es ist im Gegenteil wie zuvor beschrieben für den Feststoffweg so, dass mindestens das Metall von einer der Metallkomponenten, die mindestens teilweise im festen Zustand zugegeben werden, mindestens teilweise während des gesamten erfindungsgemäßen Verfahrens mindestens teilweise im festen Zustand bleiben muss.

[0038] Vorzugsweise liegen mindestens 1 Gew.-%, bevorzugter mindestens 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 15 Gew.-% der Metallkomponenten während des Mischens im festen Zustand vor, bezogen auf das Gesamtgewicht aller zugefügten Metallkomponenten, d. h. von allen Metallkomponenten, die anfangs in dem Feststoffweg verwendet werden, berechnet als Metalloxide. Wenn eine hohe Ausbeute, d. h. große Menge der Massenkatalysatorzusammensetzung, erhalten werden soll, wird die Verwendung von Metallkomponenten empfohlen, von denen eine große Menge während des Kontaktierens im festen Zustand verbleibt. Wie in diesem Fall bleiben geringe Mengen an Metallkomponenten in der Mutterlauge gelöst, die Menge der Metallkomponenten, die während der nachfolgenden Feststoff-Flüssigkeits-Trennung im Abwasser endet, verringert sich.

[0039] Falls die Metalle, die mindestens teilweise im festen Zustand zugefügt werden, als Suspension zugefügt werden, kann die Menge an festen Metallen in dieser Suspension durch Filtration der Suspension unter den Bedingungen, die während der Mischstufe verwendet werden (Temperatur, pH, Druck, Flüssigkeitsmenge), in einer solchen Weise bestimmt werden, dass alles in der Suspension enthaltene feste Material als fester Filterkuchen aufgefangen wird. Aus dem Gewicht des festen und getrockneten Filterkuchens kann das Gewicht der festen Metalle durch Standardtechniken ermittelt werden. Wenn mehrere Suspensionen verwendet werden, muss das Gewicht der in diesen Suspensionen enthaltenen festen Metallkomponenten jeweils miteinander addiert werden, um die Gesamtmenge der festen Metallkomponenten zu ergeben, berechnet als Metalloxide. Falls natürlich weitere feste Komponenten, wie festes Bindemittel, neben festen Metallkomponenten in dem Filterkuchen vorliegen, muss das Gewicht dieses festen und getrockneten Bindemittels von dem Gewicht der Metallkomponenten in dem festen und getrockneten Filterkuchen abgezogen werden. In diesem Fall kön-

nen Standardtechniken wie Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), XRF, nasschemische Analyse oder ICP die Menge an festen Metallen in dem Filterkuchen bestimmen.

[0040] Falls die Metallkomponente, die mindestens teilweise im festen Zustand zugefügt wird, im angefeuchteten oder trockenen Zustand zugefügt wird, ist im Allgemeinen keine Filtration möglich. In diesem Fall wird das Gewicht der festen Metallkomponente als gleich dem Gewicht der entsprechenden, anfangs verwendeten Metallkomponente angesehen. Das Gesamtgewicht aller Metallkomponenten ist die Menge aller Metalle, die anfangs als Metallkomponenten verwendet werden, berechnet als Metalloxide.

[0041] Es ist gefunden worden, dass die Morphologie und Textur der Metallkomponente, die mindestens teilweise während des Kontaktierens im festen Zustand verbleibt, die Morphologie und Textur der Massenkatalysatorzusammensetzung bestimmen können. Durch z. B. Verwenden von Metallkomponentenpartikeln mit bestimmter Morphologie und Textur können so die Morphologie und Textur der resultierenden Massenkatalysatorpartikel gesteuert werden. "Morphologie und Textur" beziehen sich im Sinne der vorliegenden Erfindung auf Porenvolumen, Porengrößenverteilung, Oberfläche, Partikelform und Partikelgröße.

[0042] Um eine Massenkatalysatorzusammensetzung mit hoher katalytischer Aktivität zu erhalten, ist es daher bevorzugt, dass die Metallkomponenten, die sich während des Kontaktierens mindestens teilweise im festen Zustand befinden, poröse Metallkomponenten sind. Es ist erwünscht, dass das Gesamtporenvolumen und die Porengrößenverteilung dieser Metallkomponenten ungefähr dieselben wie jene konventioneller Hydrotreating-Katalysatoren sind. Konventionelle Hydrotreating-Katalysatoren haben im Allgemeinen ein Porenvolumen von 0,05 bis 5 ml/g, vorzugsweise 0,1 bis 4 ml/g, insbesondere 0,1 bis 3 ml/g und am meisten bevorzugt 0,1 bis 2 ml/g, bestimmt durch Stickstoffadsorption. Poren mit einem Durchmesser kleiner als 1 nm sind im Allgemeinen in konventionellen Hydrotreating-Katalysatoren nicht vorhanden. Zudem haben konventionelle Hydrotreating-Katalysatoren im Allgemeinen eine Oberfläche von mindestens 10 m²/g und insbesondere mindestens 50 m²/g und am meisten bevorzugt mindestens 100 m²/g, bestimmt nach dem BET-Verfahren. Es kann beispielsweise Nickelcarbonat gewählt werden, das ein Gesamtporenvolumen von 0,19 bis 0,39 ml/g und vorzugsweise 0,24 bis 0,35 ml/g hat, bestimmt durch Stickstoffadsorption, und eine Oberfläche von 150 bis 400 m²/g und insbesondere 200 bis 370 m²/g hat, bestimmt nach dem BET-Verfahren. Diese Metallkomponenten sollten zudem einen Medianwert des Partikeldurchmessers von mindestens 50 nm, insbesondere mindestens 100 nm und vorzugsweise nicht mehr als 5000 µm und insbesondere nicht mehr als 3000 µm haben. Besonders bevorzugt liegt der Medianwert des Partikeldurchmessers im Bereich von 0,1 bis 50 µm und am meisten bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 µm. Durch Auswahl einer Metallkomponente, die mindestens teilweise im festen Zustand zugefügt wird und einen großen Medianwert des Partikeldurchmessers hat, reagieren beispielsweise die anderen Metallkomponenten nur mit der äußeren Schicht des großen Metallkomponentenpartikels. In diesem Fall werden sogenannte "Kern-Mantel"-strukturierte Massenkatalysatorpartikel erhalten.

[0043] Eine geeignete Morphologie und Textur der Metallkomponente können entweder durch Verwenden geeignet vorgebildeter Metallkomponenten oder durch Herstellen dieser Metallkomponenten nach der oben beschriebenen Präzipitation unter solchen Bedingungen erreicht werden, dass geeignete Morphologie und Textur erhalten werden. Eine geeignete Auswahl zweckmäßiger Präzipitationsbedingungen kann durch Routineexperimente erfolgen.

[0044] Wie bereits gesagt wurde, ist es zum Aufrechterhalten der Morphologie und Textur der Metallkomponenten, die mindestens teilweise im festen Zustand zugegeben werden, wesentlich, dass das Metall der Metallkomponente mindestens teilweise während des gesamten Verfahrens dieses Feststoffwegs im festen Zustand bleibt. Es sei abermals darauf hingewiesen, dass es wesentlich ist, dass in keinem Fa11 die Menge der festen Metalle während des Verfahrens des Feststoffwegs gleich Null wird. Die Anwesenheit von festen, Metall umfassenden Partikeln kann leicht durch visuelle Untersuchung erkannt werden, mindestens wenn der Durchmesser der festen Partikeln, in denen die Metalle enthalten sind, größer als die Wellenlänge von sichtbarem Licht ist. Verfahren wie quasiolektrische Lichtstreuung (QUELS) oder nahe Vorwärtsstreuung, die Fachleuten bekannt sind, können auch verwendet werden, um zu gewährleisten, dass zu keinem Zeitpunkt des Verfahrens des Feststoffwegs alle Metalle im gelösten Zustand vorliegen.

[0045] Ohne sich auf eine Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass während des Verfahrens des Feststoffwegs die Metallkomponenten, die während der Mischstufe zugegeben werden, mindestens teilweise miteinander reagieren. Die protische Flüssigkeit ist für den Transport gelöster Metallkomponenten verantwortlich. Wegen dieses Transports kommen die Metallkomponenten in Kontakt miteinander und können reagieren. Es wird angenommen, dass diese Reaktion selbst dann stattfinden kann, falls alle Metallkomponenten praktisch vollständig im festen Zustand vorliegen. Wegen der Anwesenheit der protischen Flüssigkeit kann sich

noch eine kleine Fraktion der Metallkomponenten auflösen und demzufolge wie oben beschrieben reagieren. Die Anwesenheit einer protischen Flüssigkeit während des Verfahrens des Feststoffwegs wird daher als wesentlich angesehen. Die Reaktion kann durch jede konventionelle Technik überwacht werden, wie IR-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie, oder durch Überwachung des pH-Werts der Reaktionsmischung.

[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform des Feststoffwegs werden während des Mischens nicht alle Metallkomponenten vollständig in dem festen Zustand zugegeben. Vorzugsweise werden mindestens 0,1 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,5 Gew.-% und bevorzugter mindestens 1 Gew.-% der anfangs in dem Feststoffweg verwendeten Metallkomponenten als Lösung während der Mischstufe zugefügt, berechnet als Metalloxide. Auf diese Weise ist richtiges Kontaktieren der Metallkomponenten gewährleistet.

[0047] Die in dem Feststoff- oder Lösungsweg dieser Erfindung zur Herstellung von Katalysator zu verwendende protische Flüssigkeit kann jede protische Flüssigkeit sein. Beispiele schließen Wasser, Carbonsäuren und Alkohole wie Methanol oder Ethanol ein. Vorzugsweise wird Flüssigkeit, die Wasser umfasst, wie Mischungen von einem Alkohol und Wasser, und insbesondere Wasser als protische Flüssigkeit in diesem Feststoffweg verwendet. Es können auch andere protische Flüssigkeiten simultan in dem Feststoffweg verwendet werden. Es ist beispielsweise möglich, eine Suspension einer Metallkomponente in Ethanol zu einer wässrigen Lösung einer anderen Metallkomponente zu geben. In einigen Fällen kann eine Metallkomponente verwendet werden, die sich in ihrem eigenen Kristallwasser löst. In diesem Fall dient das Kristallwasser als protische Flüssigkeit.

[0048] Das Molverhältnis von Metallen der Gruppe VIB zu Nicht-Edelmetallen der Gruppe VIII, das in dem Feststoffweg verwendet wird, liegt im Allgemeinen im Bereich von 10:1 bis 1:10 und vorzugsweise 3:1 bis 1:3. Im Fall der Kern-Mantel-strukturierten Partikel können diese Verhältnisse außerhalb der obigen Bereiche liegen. Wird mehr als ein Metall der Gruppe VIB verwendet, ist das Verhältnis der verschiedenen Metalle der Gruppe VIB im Allgemeinen nicht entscheidend. Das gilt auch, wenn mehr als ein Nicht-Edelmetall der Gruppe VII verwendet wird. Wenn Molybdän und Wolfram als Metalle der Gruppe VIB verwendet werden, liegt das Verhältnis von Molybdän:Wolfram vorzugsweise im Bereich von 9:1 bis 1:9.

[0049] Das Metall der Gruppe VIB umfasst im Allgemeinen Chrom, Molybdän, Wolfram oder Mischungen davon. Geeignete Nicht-Edelmetalle der Gruppe VIII sind z. B. Eisen, Kobalt, Nickel oder Mischungen davon. Vorzugsweise wird in dem Verfahren des Feststoffwegs eine Kombination von Metallkomponenten verwendet, die Nickel, Molybdän und Wolfram oder Nickel, Kobalt, Molybdän und Wolfram umfassen. Falls die protische Flüssigkeit Wasser ist, umfassen geeignete Nickelkomponenten, die während des Kontaktierens mindestens teilweise in dem festen Zustand vorliegen, wasserunlösliche Nickelkomponenten wie Nickelcarbonat, Nickelhydroxid, Nickelphosphat, Nickelphosphat, Nickelformiat, Nickelsulfid, Nickelmolybdat, Nickelwolframat, Nickeloxid, Nickellegierungen wie Nickel-Molybdän-Legierungen, Raney-Nickel oder Mischungen davon. Geeignete Molybdänkomponenten, die während des Kontaktierens mindestens teilweise im festen Zustand vorliegen, umfassen wasserunlösliche Molybdänkomponenten wie Molybdän(di- und tri-)oxid, Molybdän-carbid, Molybdännitrid, Aluminiummolybdat, Molybdänsäure (z. B. H_2MoO_4), Molybdänsulfid oder Mischungen davon. Geeignete Wolframkomponenten, die während des Kontaktierens mindestens teilweise im festen Zustand vorliegen, umfassen Wolframdi- und -trioxid, Wolframsulfid (WS_2 und WS_3), Wolframcarbid, Wolframsäure (z. B. $H_2WO_4 \cdot H_2O$, $H_2W_4O_{13} \cdot 9H_2O$), Wolframnitril, Aluminiumwolframat (auch -meta- oder -polywolframat) oder Mischungen davon. Diese Komponenten sind im Allgemeinen kommerziell erhältlich oder können durch z. B. Präzipitation hergestellt werden. Nickelcarbonat kann beispielsweise aus Nickelchlorid-, -sulfat- oder -nitratlösung durch Zugabe einer geeigneten Menge Natriumcarbonat hergestellt werden. Dem Fachmann ist allgemein bekannt, die Präzipitationsbedingungen in einer solchen Weise zu wählen, dass die gewünschte Morphologie und Textur erhalten werden.

[0050] Metallkomponenten, die neben dem Metall hauptsächlich C, O und/oder H enthalten, sind im Allgemeinen bevorzugt, weil sie für die Umwelt weniger schädlich sind. Nickelcarbonat ist eine bevorzugte Metallkomponente zur mindestens teilweise im festen Zustand erfolgenden Zugabe, weil sich CO_2 entwickelt, wenn Nickelcarbonat verwendet wird, und dies den pH-Wert der Reaktionsmischung günstig beeinflusst. Infolge der Umwandlung von Carbonat in CO_2 endet das Carbonat zudem nicht im Abwasser.

[0051] Bevorzugte Nickelkomponenten, die im gelösten Zustand zugegeben werden, sind wasserlösliche Nickelkomponenten, z. B. Nickelnitrat, Nickelsulfat, Nickelacetat, Nickelchlorid oder Mischungen davon. Bevorzugte Molybdän- und Wolframkomponenten, die im gelösten Zustand zugegeben werden, sind wasserlösliche Molybdän- und Wolframkomponenten wie Alkalimetall- oder Ammoniummolybdat (auch Peroxo-, -di-, -tri-, -tetra-, -hepta-, -octa- oder -tetradecamolybdat), Mo-P-Heteropolyanionverbindungen, Mo-Si-Heteropolyanionverbindungen, W-P-Heteropolyanionverbindungen, W-Si-Heteropolyanionverbindungen, Ni-Mo-W-Heteropo-

lyanionverbindungen, Co-Mo-W-Heteropolyanionverbindungen, Alkalimetall- oder Ammoniumwolframate (auch -meta-, -para-, -hexa- oder -polywolframat) oder Mischungen davon.

[0052] Bevorzugte Kombinationen von Metallkomponenten sind Nickelcarbonat, Wolframsäure und Molybdänoxid. Eine weitere bevorzugte Kombination ist Nickelcarbonat, Ammoniumdimolybdat und Ammoniummetawolframat. Es liegt innerhalb des Fachwissens von Fachleuten, weitere geeignete Kombinationen von Metallkomponenten zu wählen. Es sei darauf hingewiesen, dass Nickelcarbonat immer eine gewisse Menge Hydroxygruppen umfasst. Es ist bevorzugt, dass die Menge der in dem Nickelcarbonat vorhandenen Hydroxygruppen hoch ist.

[0053] Nachfolgend werden bevorzugte Verfahrensbedingungen während der Misch- und nachfolgenden Reaktionsstufe beschrieben:

a) Mischstufe:

[0054] Die Verfahrensbedingungen während der Mischstufe sind im Allgemeinen nicht kritisch. Es ist z. B. möglich, alle Komponenten bei Umgebungstemperatur mit ihrem natürlichen pH-Wert zuzugeben (wenn eine Suspension oder Lösung verwendet wird). Allgemein ist es natürlich bevorzugt, die Temperatur unter dem Siedepunkt der protischen Flüssigkeit, d. h. 100°C im Fall von Wasser, zu halten, um leichte Handhabung der Komponenten während der Mischstufe zu gewährleisten. Gewünschtenfalls können jedoch auch Temperaturen über dem Siedepunkt der protischen Flüssigkeit oder andere pH-Werte verwendet werden. Falls die Reaktionsstufe bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird, werden die Suspensionen und Lösungen, die während der Mischstufe zugegeben werden, im Allgemeinen auf eine erhöhte Temperatur vorgeheizt, die der Reaktionstemperatur entsprechen kann.

b) Reaktionsstufe

[0055] Nachdem alle Metallkomponenten gemischt worden sind, werden sie im Allgemeinen bei einer bestimmten Temperatur für einen bestimmten Zeitraum bewegt, damit die Reaktion stattfinden kann. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 0° bis 300°C, insbesondere 50°C bis 300°C, bevorzugter 70° bis 200°C und am meisten bevorzugt im Bereich von 70° bis 180°C. Falls die Temperatur unter dem Siedepunkt der protischen Flüssigkeit liegt, wie 100°C im Fall von Wasser, wird das Verfahren im Allgemeinen bei atmosphärischem Druck durchgeführt. Oberhalb dieser Temperatur wird die Reaktion im Allgemeinen bei erhöhtem Druck durchgeführt, vorzugsweise in einem Autoklaven. Die Mischung wird im Allgemeinen während der Reaktionsstufe auf ihrem natürlichen pH-Wert gehalten. Der pH-Wert liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 12, insbesondere 1 bis 10 und bevorzugter im Bereich von 3 bis 8. Wie bereits beschrieben wurde, muss darauf geachtet werden, dass der pH-Wert und die Temperatur in einer solchen Weise gewählt werden, dass nicht alle Metalle während der Reaktionsstufe aufgelöst werden.

[0056] Die Reaktionszeit liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 Minute bis mehreren Tagen, insbesondere 1 Minute bis 24 Stunden und am meisten bevorzugt im Bereich von 5 Minuten bis 10 Stunden. Wie bereits gesagt hängt die Reaktionszeit von der Temperatur ab.

VERARBEITUNGSSCHRITT (I) GEMÄß DEM LÖSUNGSWEG

[0057] Wie bereits gesagt ist es alternativ zu dem oben beschriebenen Feststoffweg für Stufe (i) auch möglich, die Massenkatalysatorzusammensetzung nach einem Verfahren herzustellen, bei dem in einer Reaktionsmischung Nicht-Edelmetallkomponente der Gruppe VIII in Lösung und Metallkomponente der Gruppe VIB in Lösung umgesetzt werden, um einen Niederschlag zu erhalten. Wie im Fall des Feststoffwegs wird vorzugsweise eine Nicht-Edelmetallkomponente der Gruppe VIII mit zwei Metallkomponenten der Gruppe VIB umgesetzt. Das Molverhältnis der Metalle der Gruppe VIB zu Nicht-Edelmetallen der Gruppe VIII, das in dem Verfahren des Lösungswegs verwendet wird, ist vorzugsweise das gleiche wie für den Feststoffweg beschrieben. Geeignete Metallkomponenten der Gruppe VIB und Nicht-Edelmetallkomponenten der Gruppe VIII sind z. B. jene wasserlöslichen Nickel-, Molybdän- und Wolframkomponenten, die oben für den Feststoffweg beschrieben wurden. Weitere Nicht-Edelmetallkomponenten der Gruppe VIII sind z. B. Kobalt- oder Eisenkomponenten. Weitere Metallkomponenten der Gruppe VIB sind z. B. Chromkomponenten. Die Metallkomponenten können der Reaktionsmischung in Lösung, Suspension oder als solche zugegeben werden. Falls lösliche Salze als solche zugegeben werden, lösen sie sich in der Reaktionsmischung und werden nachfolgend ausgefällt.

[0058] Die Reaktionsmischung wird umgesetzt, um einen Niederschlag zu erhalten. Präzipitation wird be-

wirkt, indem eine Salzlösung von Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII bei einer Temperatur und einem pH-Wert zugegeben wird, bei denen das Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII und Metall der Gruppe VIB ausfällt, eine Verbindung zugegeben wird, die die Metalle komplexiert und die Metalle zur Präzipitation nach Temperaturanstieg oder pH-Änderung freigibt, oder eine Salzlösung von Metall der Gruppe VIB bei einer Temperatur und einem pH-Wert zugegeben wird, bei der bzw. dem das Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII und Metall der Gruppe VIB ausfallen, die Temperatur geändert wird, der pH-Wert geändert wird oder die Menge des Lösungsmittels verringert wird. Der mit diesem Verfahren erhaltenen Niederschlag scheint hohe katalytische Aktivität zu haben. Im Unterschied zu den konventionellen Wasserstoffverarbeitungskatalysatoren, die üblicherweise mit Nicht-Edelmetallen der Gruppe VIII und Metallen der Gruppe VIB imprägnierten Träger umfassen, kann der Niederschlag ohne Träger verwendet werden. Trägerlose Katalysatorzusammensetzungen werden üblicherweise als Massenkatalysatoren bezeichnet. Die Änderung des pH-Werts kann durch Zugabe von Base oder Säure zu der Reaktionsmischung oder Zugabe von Verbindungen erfolgen, die sich bei der Temperatur zersetzen, was Hydroxidionen oder H⁺-Ionen erhöht, die entsprechend den pH-Wert erhöhen oder absenken. Beispiele für Verbindungen, die sich nach Temperaturanstieg zersetzen und dadurch den pH-Wert erhöhen oder absenken, sind Harnstoff, Nitrite, Ammoniumcyanat, Ammoniumhydroxid und Ammoniumcarbonat.

[0059] In einem veranschaulichenden Verfahren gemäß dem Lösungsweg werden Lösungen von Ammoniumsalzen eines Metalls der Gruppe VIB hergestellt und eine Lösung eines Nitrats von Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII wird hergestellt. Beide Lösungen werden auf eine Temperatur von ungefähr 90°C erhitzt. Ammoniumhydroxid wird zu der Lösung des Metalls der Gruppe VIB gegeben. Die Lösung des Nicht-Edelmetalls der Gruppe VIII wird zu der Lösung des Metalls der Gruppe VIB gegeben, und direkte Präzipitation der Metallkomponenten der Gruppe VIB und Nicht-Edelmetallkomponenten der Gruppe VIII erfolgt. Dieses Verfahren kann auch bei niedrigerer Temperatur und/oder vermindertem Druck oder höherer Temperatur und/oder erhöhtem Druck durchgeführt werden.

[0060] In einem anderen veranschaulichenden Verfahren gemäß dem Lösungsweg werden Salz von Metall der Gruppe VIB, Salz von Metall der Gruppe VIII und Ammoniumhydroxid in Lösung miteinander vermischt und erhitzt, so dass Ammoniak ausgetrieben wird, und der pH-Wert wird auf einen pH-Wert abgesenkt, bei dem Präzipitation erfolgt. Wenn Nickel-, Molybdän- und Wolframkomponenten verwendet werden, erfolgt die Präzipitation in der Regel bei einem pH-Wert unter 7.

[0061] Unabhängig davon, ob in Stufe (i) der Feststoff- oder Lösungsweg gewählt wird, umfasst die resultierende Massenkatalysatorzusammensetzung vorzugsweise Massenkatalysatorpartikel mit den Charakteristika der Massenkatalysatorpartikel, die unter der Überschrift "Erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzungen" beschrieben sind, und besteht insbesondere im Wesentlichen daraus.

[0062] Die Massenkatalysatorzusammensetzung von Stufe (i) kann im Allgemeinen direkt zu Wasserstoffverarbeitungspartikeln geformt werden. Falls die Flüssigkeitsmenge der aus Stufe (i) resultierenden Massenkatalysatorzusammensetzung so hoch ist, dass sie nicht direkt einer Formungsstufe unterzogen werden kann, kann eine Feststoff/Flüssigkeits-Trennung vor der Formgebung erfolgen. Gegebenenfalls kann die Massenkatalysatorzusammensetzung entweder als solche oder nach der Feststoff/Flüssigkeits-Trennung vor der Formgebung calciniert werden.

VERFAHRENSSTUFE (II)

[0063] Es ist bevorzugt, während des erfindungsgemäßen Verfahrens Bindemittelmaterial zuzugeben. Insbesondere kann Bindemittelmaterial während der Herstellung der Massenkatalysatorzusammensetzung zugefügt werden, und/oder die Massenkatalysatorzusammensetzung kann vor der Formungsstufe mit Bindemittelmaterial vermischt werden. Die letztere Alternative ist allgemein bevorzugt. Das Bindemittelmaterial kann im Trockenzustand entweder calciniert oder nicht, im angefeuchteten und/oder suspendierten Zustand und/oder als Lösung zugefügt werden. Wie bereits gesagt bezieht sich "Bindemittelmaterial" im Sinne der vorliegenden Erfindung auf Bindemittel und/oder Vorläufer davon.

[0064] Falls das Bindemittelmaterial während der Herstellung der Massenkatalysatorzusammensetzung zugefügt wird, sind die folgenden Optionen möglich: Falls z. B. die Massenkatalysatorzusammensetzung in Stufe (i) gemäß dem Feststoffweg hergestellt wird, können die Metallkomponenten dem Bindemittelmaterial entweder gleichzeitig oder nacheinander zugefügt werden. Alternativ können die Metallkomponenten wie oben beschrieben kombiniert werden, und nachfolgend kann Bindemittelmaterial zu den kombinierten Metallkomponenten gegeben werden. Es ist zudem möglich, einen Teil der Metallkomponenten entweder simultan oder nacheinander zu kombinieren, nachfolgend das Bindemittelmaterial zuzugeben und schließlich den Rest der

Metallkomponenten entweder simultan oder nacheinander zuzugeben. Die Metallkomponente, die mindestens teilweise während des Kontaktierens im festen Zustand vorliegt, kann beispielsweise zuerst gemischt und gewünschtenfalls mit dem Bindemittelmaterial geformt werden, und nachfolgend können weitere Metallkomponenten zu der gegebenenfalls geformten Mischung gegeben werden. Es ist jedoch auch möglich, das Bindemittel mit Metallkomponenten im gelösten Zustand zu kombinieren und nachfolgend Metallkomponente zuzugeben, die mindestens teilweise im festen Zustand ist. Schließlich ist die simultane Zugabe der Metallkomponenten und des Bindemittelmaterials möglich. Das Bindemittelmaterial kann zudem während der Reaktionsstufe des Feststoffwegs in Stufe (i) zugegeben werden.

[0065] Falls in Stufe (i) der Lösungsweg verwendet wird, kann das Bindemittelmaterial der Reaktionsmischung, entweder in Kombination mit einem oder mehreren der Metallkomponenten oder nicht, vor oder nach der Präzipitation zugesetzt werden.

[0066] Falls das Bindemittelmaterial als Lösung zugesetzt wird, muss darauf geachtet werden, dass das Bindemittel während des erfindungsgemäßen Verfahrens in den festen Zustand umgewandelt wird. Dies kann durch Einstellen der pH-Bedingungen während Stufe (i) in einer solchen Weise erfolgen, dass Präzipitation des Bindemittels erfolgt. Geeignete Bedingungen für die Präzipitation des Bindemittels sind Fachleuten bekannt und brauchen nicht weiter erläutert zu werden. Falls die Menge der Flüssigkeit der resultierenden Massenkatalysator-Bindemittelzusammensetzung zu hoch ist, kann gegebenenfalls eine Feststoff/Flüssigkeits-Trennung durchgeführt werden. Nach der Herstellung der Massenkatalysator-Bindemittelzusammensetzung und gegebenenfalls Feststoff/Flüssigkeits-Trennung kann die Massenkatalysator-Bindemittelzusammensetzung direkt geformt werden. Die Massenkatalysator-Bindemittelzusammensetzung kann gegebenenfalls calciniert und nachfolgend vor der Formgebung erneut angefeuchtet werden. Dies ist in dem Fall besonders bevorzugt, in dem die Massenkatalysatorzusammensetzung nach dem Lösungsweg unter Verwendung von Nitrat und/oder Ammoniumsalzen hergestellt worden ist. Überdies kann zusätzliches Bindemittelmaterial nach der Herstellung der obigen Massenkatalysatorbindemittelzusammensetzung zugefügt werden.

[0067] Wie bereits beschrieben worden ist, ist es bevorzugt, zuerst die Massenkatalysatorzusammensetzung herzustellen und nachfolgend die resultierende Massenkatalysatorzusammensetzung mit dem Bindematerial zu mischen. Die Massenkatalysatorzusammensetzung kann gegebenenfalls einer Feststoff-Flüssigkeits-Trennung unterzogen werden, bevor sie mit dem Bindemittelmaterial gemischt wird. Nach der Feststoff-Flüssigkeits-Trennung kann gegebenenfalls eine Waschstufe eingeschlossen werden. Es ist zudem möglich, die Massenkatalysatorzusammensetzung nach einer optionalen Feststoff/Flüssigkeits-Trennungs- und Trocknungsstufe und vor dem Vermischen derselben mit dem Bindemittelmaterial zu calcinieren.

[0068] In allen oben beschriebenen Verfahrensalternativen bedeutet der Begriff "Vermischen der Massenkatalysatorzusammensetzung mit Bindemittelmaterial", dass das Bindemittelmaterial zu der Massenkatalysatorzusammensetzung gegeben wird, oder andersherum, und die resultierende Zusammensetzung gemischt wird.

[0069] Wie bereits beschrieben wurde, beträgt der Medianwert des Durchmessers der Massenkatalysatorpartikel mindestens 50 nm, insbesondere mindestens 100 nm und vorzugsweise nicht mehr als 5000 µm und insbesondere nicht mehr als 3000 µm. Besonders bevorzugt liegt der Medianwert des Partikeldurchmessers im Bereich von 0,1 bis 50 µm und am meisten bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 µm.

[0070] In dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende Bindemittel können beliebige Materialien sein, die konventionell als Bindemittel in Wasserstoffverarbeitungskatalysatoren verwendet werden. Beispiele schließen Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, wie konventionelles Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-beschichtetes Aluminiumoxid und Aluminiumoxid-beschichtetes Siliciumdioxid, Aluminiumoxid wie (Pseudo)böhmit oder Gibbsit, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, kationische Tone oder anionische Tone wie Saponit, Bentonit, Kaolin, Sepiolit oder Hydrotalkit oder Mischungen davon ein. Bevorzugte Bindemittel sind Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid oder Mischungen davon. Diese Bindemittel können als solche oder nach Peptisation verwendet werden. Es können auch Vorläufer dieser Bindemittel verwendet werden, die während des erfindungsgemäßen Verfahrens in irgendeiner der oben beschriebenen Bindemittel überführt werden. Geeignete Vorläufer sind z. B. Alkalimetallaluminat (um Aluminiumoxidbindemittel zu erhalten), Wasserglas (um Siliciumdioxidbindemittel zu erhalten), eine Mischung von Alkalimetallaluminaten und Wasserglas (um Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Bindemittel zu erhalten), Mischung von Quellen für zwei-, drei- und/oder vierwertiges Metall, wie eine Mischung wasserlöslicher Salze von Magnesium, Aluminium und/oder Silicium (um kationischen Ton und/oder anionischen Ton herzustellen), Chlorhydrol, Aluminiumsulfat oder Mischungen davon.

[0071] Gewünschtenfalls kann das Bindemittelmaterial mit Metall der Gruppe VIB und/oder Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII vermischt werden, bevor es mit der Massenkatalysatorzusammensetzung vermischt wird, und/oder bevor es während der Herstellung davon zugegeben wird. Vermischen des Bindemittelmaterials mit beliebigen dieser Metalle kann durch Imprägnierung des festen Bindemittelmaterials mit diesen Materialien durchgeführt werden. Fachleute kennen geeignete Imprägnierungstechniken. Falls das Bindemittel peptisiert ist, ist es auch möglich, die Peptisation in Gegenwart von Metallkomponenten der Gruppe VIB und/oder Nicht-Edelmetallkomponenten der Gruppe VIII durchzuführen.

[0072] Falls Aluminiumoxid als Bindemittel verwendet wird, liegt die Oberfläche vorzugsweise im Bereich von 100 bis 400 m²/g und insbesondere 150 bis 350 m²/g, gemessen nach dem BET-Verfahren. Das Porenvolumen des Aluminiumoxids liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,5 ml/g, gemessen durch Stickstoffadsorption.

[0073] Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren zuzugebende Bindemittelmaterial hat im Allgemeinen geringere katalytische Aktivität als die Massenkatalysatorzusammensetzung oder gar keine katalytische Aktivität. Durch Zugabe von Bindemittelmaterial kann daher die Aktivität der Massenkatalysatorzusammensetzung verringert werden. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zuzusetzende Menge an Bindemittelmaterial hängt daher im Allgemeinen von der gewünschten Aktivität der fertigen Katalysatorzusammensetzung ab. Bindemittelmengen von 0 bis 95 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung können in Abhängigkeit von der angestrebten katalytischen Anwendung geeignet sein. Um jedoch die resultierende ungewöhnlich hohe Aktivität der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorteilhaft zu nutzen, liegen zuzusetzende Bindemittelmengen im Allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 75 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

[0074] Falls in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Bindemittelmaterial verwendet wird, umfasst die resultierende Katalysatorzusammensetzung die in Schritt (i) erhaltenen Massenkatalysatorpartikel eingebettet in das Bindemittelmaterial. In anderen Worten zerfallen die Massenkatalysator während des erfindungsgemäßen Verfahrens im Allgemeinen nicht, sondern normalerweise bleibt die Morphologie der Massenkatalysatorpartikel in der resultierenden Katalysatorzusammensetzung im Wesentlichen erhalten.

VERFAHRENSSTUFE (III)

[0075] Die aus den oben beschriebenen Verfahrensalternativen resultierende Katalysatorzusammensetzung kann direkt geformt werden. Formung umfasst Extrusion, Pelletieren, Perlieren und/oder Sprühtrocknen. Es sei darauf hingewiesen, dass, falls die Katalysatorzusammensetzung in Reaktoren vom Aufschlammungstyp, Wirbelbetten, Bewegtbetten, expandierten Betten oder Sprudelbetten verwendet werden sollen, die Katalysatorzusammensetzung im Allgemeinen extrudiert, pelletiert und/oder perliert wird. Im letzteren Fall können vor oder während der Formungsstufe beliebige Additive zugesetzt werden, die konventionellerweise zur Erleichterung der Formung verwendet werden. Diese Additive können Aluminiumstearat, Tenside, Graphit oder Mischungen davon umfassen. Diese Additive können in jeder Stufe vor der Formungsstufe zugesetzt werden. Wenn Aluminiumoxid als Bindemittel verwendet wird, mag es zudem erwünscht sein, vor der Formung Säuren wie Salpetersäure zuzusetzen, um die mechanische Festigkeit der Extrudate zu erhöhen.

[0076] Es ist bevorzugt, dass vor der Formungsstufe Bindemittelmaterial zugesetzt wird. Es ist zudem bevorzugt, dass die Formungsstufe in Gegenwart einer Flüssigkeit wie Wasser durchgeführt wird. Die Flüssigkeitsmenge in der Extrusionsmischung, ausgedrückt als Glühverlust (LOI), liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 80 %.

[0077] Die resultierende geformte Katalysatorzusammensetzung kann nach optionaler Trocknungsstufe gegebenenfalls calciniert werden. Calciniierung ist jedoch für das erfindungsgemäße Verfahren nicht wesentlich. Falls in dem erfindungsgemäßen Verfahren Calciniierung durchgeführt wird, kann sie bei einer Temperatur von z. B. 100° bis 600°C und vorzugsweise 350° bis 500°C für eine Zeit erfolgen, die von 0,5 bis 48 Stunden variiert. Das Trocknen der geformten Partikel wird im Allgemeinen bei Temperaturen über 100°C durchgeführt.

Weitere Verfahrensstufen:

[0078] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Katalysatorzusammensetzung vor der Formung Sprühtrocknen, (Flash)-Trocknen, Mahlen, Kneten oder Kombinationen davon unterzogen. Diese weiteren Verfahrensstufen können entweder vor oder nach der Zugabe von Bindemittel, nach Feststoff-Flüssigkeits-Trennung, vor oder nach Calciniierung und nach dem erneuten Anfeuchten durchgeführt werden. Es wird angenommen, dass durch Verwenden beliebiger der oben beschriebenen Techniken des Sprühtrocknens, (Flash)-Trocknens, Mahlens, Knetens oder Kombinationen davon der Mischgrad zwischen der Massenkataly-

satorzusammensetzung und dem Bindemittelmaterial verbessert wird. Dies trifft auf beide Fälle zu, wo das Bindemittelmaterial vor oder nach der Anwendung von beliebigen der oben beschriebenen Verfahren verwendet wird. Es ist im Allgemeinen jedoch bevorzugt, das Bindemittelmaterial vor dem Sprühtrocknen und/oder jeglicher alternativen Technik zuzufügen. Falls das Bindemittel nach dem Sprühtrocknen und/oder jeglicher alternativer Technik zugegeben wird, wird die resultierende Zusammensetzung vorzugsweise nach jeder konventionellen Technik vor der Formung gründlich gemischt. Ein Vorteil von z. B. Sprühtrocknen ist, dass keine Abwasserströme erhalten werden, wenn diese Technik angewendet wird.

[0079] Es sei darauf hingewiesen, dass Kombinationen der oben beschriebenen Verfahren in Bezug auf die Bindemittelzugabe verwendet werden können. Beispielsweise kann ein Teil des Bindemittelmaterials während der Herstellung der Massenkatalysatorzusammensetzung zugegeben werden, und ein Teil des Bindemittelmaterials kann in jeder beliebigen nachfolgenden Stufe vor der Formung zugefügt werden. Es ist zudem auch möglich, mehr als eine der beschriebenen Techniken zu verwenden.

[0080] In allen der obigen Verfahrensstufen muss die Flüssigkeitsmenge gesteuert werden. Falls die Flüssigkeitsmenge zu niedrig ist, z. B. bevor die Katalysatorzusammensetzung Sprühtrocknen unterzogen wird, muss weitere Flüssigkeit zugefügt werden. Falls andererseits z. B. vor der Extrusion der Katalysatorzusammensetzung die Flüssigkeitsmenge zu hoch ist, muss die Flüssigkeitsmenge verringert werden, z. B. durch Feststoff-Flüssigkeits-Trennung durch z. B. Filtration, Dekantieren oder Eindampfen, und das resultierende Material kann, falls erforderlich, getrocknet und nachfolgend zu einer bestimmten Menge wieder angefeuchtet werden. Es liegt bei allen obigen Verfahrensstufen innerhalb des Wissens von Fachleuten, die Menge der Flüssigkeit geeignet zu steuern. Es mag im Allgemeinen bevorzugt sein, die Flüssigkeitsmenge während der Verfahrensstufen (i) und (ii) in einer solchen Weise zu wählen, dass keine weitere Trocknungsstufe vor Anwenden von Sprühtrocknen und/oder alternativer Technik oder Formung erforderlich ist. Es ist zudem bevorzugt, beliebige der obigen Techniken in einer solchen Weise durchzuführen, dass die resultierende, z. B. sprühgetrocknete und/oder geknetete Zusammensetzung eine Flüssigkeitsmenge enthält, die das direkte Formen der Zusammensetzung erlaubt. Sprühtrocknen wird vorzugsweise bei einer Auslasstemperatur im Bereich von 100° bis 200°C und insbesondere 120° bis 180°C durchgeführt.

[0081] Neben den oben beschriebenen Bindemittelmaterialien ist es auch möglich, konventionelle Katalysatoren zur hydrierenden Entfernung von Stickstoff zuzufügen. Diese Katalysatoren können im verbrauchten, regenerierten oder frischen Zustand zugegeben werden. Prinzipiell sind es Wasserstoffverarbeitungskatalysatoren, wie konventionelle Hydrodesulfurierung, und diese Katalysatoren können anstelle von Bindemittelmaterial oder Vorläufern davon zugefügt werden. Es ist in anderen Worten möglich, alle der oben beschriebenen Verfahrensalternativen durchzuführen, wobei das Bindemittelmaterial oder dessen Vorläufer vollständig oder teilweise durch konventionellen Wasserstoffverarbeitungskatalysator ersetzt wird. Prinzipiell kann der konventionelle Wasserstoffverarbeitungskatalysator in jeder beliebigen Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens vor der Formungsstufe zugesetzt werden. Im Kontext dieser Beschreibung bedeutet "in jeder beliebigen Stufe des Verfahrens vor der Formungsstufe", dass es während der Herstellung der Massenkatalysatorzusammensetzung und/oder nach der Herstellung der Massenkatalysatorzusammensetzung, jedoch vor der Zugabe des Bindemittelmaterials, und/oder während und/oder nach der Zugabe des Bindemittelmaterials, jedoch vor dem Sprühtrocknen oder jedem beliebigen alternativen Verfahren, und/oder während und/oder nach Sprühtrocknen oder jedem beliebigen alternativen Verfahren, jedoch vor der Formungsstufe möglich ist, konventionellen Wasserstoffverarbeitungskatalysator während der Mischstufe (ii) mit dem Bindemittel zuzufügen. Gewünschtenfalls kann der konventionelle Wasserstoffverarbeitungskatalysator gemahlen werden, bevor er in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird.

[0082] Überdies kann während des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Crackkomponente zugefügt werden. Eine Crackkomponente ist im erfindungsgemäßen Sinne jede konventionelle Crackkomponente wie kationische Tone, anionische Tone, Zeolithe wie ZSM-5, (ultrastabiler) Zeolith Y, Zeolith X, ALPOs, SAPOs, amorphe Crackkomponenten wie Siliciumdioxid-Aluminiumoxid oder Mischungen davon. Es ist klar, dass einige Materialien gleichzeitig als Bindemittel und Crackkomponente wirken können. Beispielsweise kann Siliciumdioxid-Aluminiumoxid gleichzeitig eine Crack- und eine Bindenfunktion haben.

[0083] Gewünschtenfalls kann die Crackkomponente mit Metall der Gruppe VIB und/oder Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII gemischt werden, bevor sie mit der Massenkatalysatorzusammensetzung vermischt und/oder bevor sie während deren Herstellung zugesetzt wird. Das Mischen der Crackkomponente mit beliebigen dieser Metalle kann durch Imprägnierung der Crackkomponente mit diesen Materialien durchgeführt werden.

[0084] Die Crackkomponente kann in jeder Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens vor der Formungsstufe

zugesetzt werden. Es ist jedoch bevorzugt, die Crackkomponente während der Mischstufe (ii) mit dem Bindemittel zuzugeben.

[0085] Im Allgemeinen hängt es von der vorgesehenen katalytischen Anwendung der fertigen Katalysatorzusammensetzung ab, welche der oben beschriebenen Crackkomponenten zugesetzt wird. Zeolith wird vorzugsweise zugesetzt, wenn die resultierende Zusammensetzung beim hydrierenden Cracken oder katalytischen Wirbelschichtcracken verwendet werden soll. Andere Crackkomponenten wie Siliciumdioxid-Aluminiumoxid oder kationische Tone werden vorzugsweise zugesetzt, wenn die fertige Katalysatorzusammensetzung in Hydrotreating-Anwendungen verwendet werden soll. Die zugesetzte Menge an Crackmaterial hängt von der gewünschten Aktivität der fertigen Zusammensetzung und der vorgesehenen Anwendung ab und kann daher von 0 bis 80 Gew.-% variieren, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorzusammensetzung.

[0086] Gewünschtenfalls können zusätzlich zu den bereits in Stufe (i) zugefügten Metallkomponenten weitere Materialien zugegeben werden. Diese Materialien schließen beliebiges Material ein, das während konventioneller Herstellung von Wasserstoffverarbeitungskatalysator zugefügt wird. Geeignete Beispiele sind Phosphorverbindungen, Borverbindungen, fluorhaltige Verbindungen, weitere Übergangsmetalle, Seltenerdmetalle, Füllstoffe und Mischungen davon

[0087] Geeignete Phosphorverbindungen schließen Ammoniumphosphat, Phosphorsäure oder organische Phosphorverbindungen ein. Phosphorverbindungen können in jeder Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens vor der Formungsstufe und/oder nach der Formungsstufe zugesetzt werden. Falls das Bindemittelmaterial peptisiert wird, können auch Phosphorverbindungen zur Peptisation verwendet werden. Das Bindemittel kann beispielsweise durch Kontaktieren des Bindemittels mit Phosphorsäure oder mit einer Mischung aus Phosphorsäure und Salpetersäure peptisiert werden.

[0088] Geeignete weitere Übergangsmetalle sind z. B. Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Chrom, Vanadium, Eisen, Kobalt, Platin, Palladium, Nickel, Molybdän oder Wolfram. Nickel, Molybdän und Wolfram können in Form beliebiger der wasserunlöslichen Nickel-, Molybdän- und/oder Wolframkomponenten verwendet werden, die oben für den Feststoffweg beschrieben sind. Diese Metalle können in jeder beliebigen Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens vor der Formungsstufe zugesetzt werden. Neben der Zugabe dieser Metalle während des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es auch möglich, die fertige Katalysatorzusammensetzung damit zu mischen. Es ist z. B. möglich, die fertige Katalysatorzusammensetzung mit einer Imprägnierungslösung zu imprägnieren, die beliebige dieser Metalle umfasst.

[0089] Die erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Massenkatalysatorzusammensetzungen können ferner eine Sulfidierungsstufe umfassen. Sulfidierung wird im Allgemeinen durchgeführt, indem die Katalysatorzusammensetzung oder Vorläufer davon mit schwefelhaltiger Verbindung kontaktiert wird, wie elementarem Schwefel, Schwefelwasserstoff oder Polysulfiden. Die Sulfidierung kann im Allgemeinen nach der Herstellung der Massenkatalysatorzusammensetzung, jedoch vor der Zugabe von Bindemittelmaterial und/oder nach der Zugabe von Bindemittelmaterial, jedoch bevor die Katalysatorzusammensetzung Sprühtrocknen und/oder beliebigem alternativen Verfahren unterzogen wird, und nachdem die Katalysatorzusammensetzung Sprühtrocknen und/oder beliebigem alternativen Verfahren unterzogen worden ist, jedoch vor der Formung, und/oder nach der Formung der Katalysatorzusammensetzung erfolgen. Es ist bevorzugt, dass die Sulfidierung nicht vor irgendeiner Verfahrensstufe durchgeführt wird, die die erhaltenen Metallsulfide wieder in ihre Oxide überführt. Solche Verfahrensstufen sind z. B. Calcinierung oder Sprühtrocknen oder beliebige andere Hochtemperaturbehandlung in Gegenwart von Sauerstoff. Falls die Katalysatorzusammensetzung Sprühtrocknen und/oder beliebiger alternativer Technik unterzogen wird, sollte demzufolge die Sulfidierung nach der Anwendung beliebiger dieser Verfahren durchgeführt werden.

[0090] Zusätzlich zu oder anstelle einer Sulfidierungsstufe kann die Massenkatalysatorzusammensetzung aus mindestens einem Metallsulfid hergestellt werden. Falls z. B. in Stufe (i) der Feststoffweg verwendet wird, kann die Massenkatalysatorkomponente aus Nickelsulfid und/oder Molybdänsulfid und/oder Wolframsulfid hergestellt sein.

[0091] Falls die Katalysatorzusammensetzung in Festbettverfahren verwendet wird, wird die Sulfidierung vorzugsweise nach der Formungsstufe und, falls verwendet, nach der letzten Calcinierungsstufe durchgeführt. Die Sulfidierung wird vorzugsweise ex situ durchgeführt, d. h. die Sulfidierung wird in einem separaten Reaktor vor dem Laden der sulfidierten Katalysatorzusammensetzung in die Wasserstoffverarbeitungsanlage durchgeführt. Es ist zudem bevorzugt, dass die Katalysatorzusammensetzung sowohl ex situ als auch in situ sulfidiert wird.

ERFINDUNGSGEMÄÑE KATALYSATORZUSAMMENSETZUNGEN

[0092] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Katalysatorzusammensetzungen, die nach beliebigen der oben beschriebenen Verfahren erhältlich sind. Zudem betrifft die vorliegende Erfindung eine Katalysatorzusammensetzung, die Massenkatalysatorpartikel umfasst, wobei die Massenkatalysatorpartikel 30 bis 100 Gew.-% von mindestens einem Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII und mindestens einem Metall der Gruppe VIB umfassen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Massenkatalysatorpartikel, berechnet als Metalloxide, und wobei die Massenkatalysatorpartikel eine Oberfläche von mindestens 10 m²/g haben.

[0093] Bevorzugt sind Katalysatorzusammensetzungen, die Massenkatalysatorpartikel umfassen, die ein Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII und zwei Metalle der Gruppe VIB umfassen. Es hat sich in diesem Fall herausgestellt, dass die Massenkatalysatorpartikel sinterbeständig sind. Somit bleibt die aktive Oberfläche der Massenkatalysatorpartikel während der Verwendung erhalten. Das Molverhältnis von Metallen der Gruppe VIB zu Nicht-Edelmetallen der Gruppe VIII liegt im Allgemeinen im Bereich von 10:1 bis 1:10 und vorzugsweise 3:1 bis 1:3. Im Fall eines Kern-Mantel-strukturierten Partikels gelten diese Verhältnisse natürlich für die in dem Mantel enthaltenen Metalle. Falls mehr als ein Metall der Gruppe VIB in den Massenkatalysatorpartikeln enthalten ist, ist das Verhältnis der unterschiedlichen Metalle der Gruppe VIB im Allgemeinen unkritisch. Das gilt auch, wenn mehr als ein Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII verwendet wird. Wenn Molybdän und Wolfram als Metalle der Gruppe VIB vorhanden sind, liegt das Verhältnis von Molybdän:Wolfram vorzugsweise im Bereich von 9:1 bis 1:9. Das Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII umfasst vorzugsweise Nickel und/oder Kobalt. Es ist zudem bevorzugt, dass das Metall der Gruppe VIB eine Kombination aus Molybdän und Wolfram umfasst. Bevorzugt werden Kombinationen aus Nickel/Molybdän/Wolfram und Kobalt/Molybdän/Wolfram und Nickel/Kobalt/Molybdän/Wolfram verwendet. Diese Niederschlagstypen scheinen sinterbeständig zu sein. So bleibt die aktive Oberfläche des Niederschlags während der Verwendung erhalten.

[0094] Die Metalle liegen vorzugsweise als oxidische Verbindungen der entsprechenden Metalle oder, falls die Katalysatorzusammensetzung sulfidiert worden ist, sulfidische Verbindungen der entsprechenden Metalle vor.

[0095] Nachfolgend werden die Massenkatalysatorpartikel (in Folge als "Partikel" bezeichnet), die in der erfindungsgemäÑen Katalysatorzusammensetzung vorhanden sind, detaillierter beschrieben:

Die Partikel haben vorzugsweise eine Oberfläche von mindestens 50 m²/g und insbesondere mindestens 100 m²/g, gemessen nach dem BET-Verfahren. Es ist zudem bevorzugt, dass die Partikel 50 bis 100 Gew.-% und sogar insbesondere 70 bis 100 Gew.-% von mindestens einem Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII und mindestens einem Metall der Gruppe VIB umfassen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel, berechnet als Metalloxide. Die Menge der Metalle der Gruppe VIB und Nicht-Edelmetalle der Gruppe VIII kann leicht mittels TEM-EDX bestimmt werden.

[0096] Es ist erwünscht, dass die Porengrößenverteilung der Partikel ungefähr dieselben wie diejenige konventioneller Hydrotreating-Katalysatoren ist. Insbesondere haben diese Partikel vorzugsweise ein Porenvolumen von 0,05 bis 5 ml/g, insbesondere 0,1 bis 4 ml/g, bevorzugter 0,1 bis 3 ml/g und am meisten bevorzugt 0,1 bis 2 ml/g, bestimmt mittels Stickstoffadsorption. Poren kleiner als 1 nm sind vorzugsweise nicht vorhanden. Zudem haben diese Partikel vorzugsweise einen Medianwert des Durchmessers von mindestens 50 nm, insbesondere mindestens 100 nm und vorzugsweise nicht mehr als 5000 µm und insbesondere nicht mehr als 300 µm. Insbesondere liegt der Medianwert des Partikeldurchmessers im Bereich von 0,1 bis 50 µm und am meisten bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 µm.

[0097] Es hat sich herausgestellt, dass die Massenkatalysatorpartikel ein charakteristisches Röntgenbeugungsspektrum haben, das sich von Katalysatoren, die durch Co-Mischen erhalten wurden, und konventionellen Wasserstoffverarbeitungskatalysatoren unterscheidet, die durch Imprägnierung erhalten werden. Das Röntgenbeugungsspektrum der Massenkatalysatorpartikel umfasst Peaks, die charakteristisch für die umgesetzten Metallkomponenten sind, und besteht vorzugsweise daraus. Falls z. B. Nickelhydroxycarbonat mit Molybdän- und Wolframkomponente wie oben beschrieben kontaktiert worden ist, sind die resultierenden Massenkatalysatorpartikel durch ein Röntgenbeugungsspektrum gekennzeichnet, das Peaks mit d-Werten bei (4,09), 2,83, 2,54, 2,32, 2,23, 1,71, (1,54), 1,47 umfasst. Werte in Klammern zeigen, dass die entsprechenden Peaks relativ breit sind und/oder niedrige Intensität haben oder überhaupt nicht zu unterscheiden sind. Der Begriff "Röntgenbeugungsspektrum besteht im Wesentlichen aus" diesen Peaks bedeutet, dass außer diesen Peaks im Wesentlichen keine weiteren Peaks in dem Röntgenspektrum enthalten sind. Der nach dem Lösungsweg erhaltene Katalysatorniederschlag hat ein charakteristisches Röntgenbeugungsspektrum, das sich von dem Katalysator, der durch Co-Mischen erhalten wird, und konventionellen Wasserstoffverarbeitungskatalysatoren

unterscheidet, die durch Imprägnierung erhalten werden. Das Röntgenbeugungsspektrum eines Ni-Mo-W-Niederschlags, hergestellt nach dem Lösungsweg, hat beispielsweise Peaks bei d-Werten von 2,52, 1,72 und 1,46.

[0098] Es ist im Allgemeinen möglich, das oben beschriebene Verfahren in einer solchen Weise durchzuführen, dass Massenkatalysatorpartikel erhalten werden, die durch ein Röntgenbeugungsspektrum gekennzeichnet sind, das praktisch kein Peakcharakteristikum der Metallkomponenten enthält, die in diesem Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendet wurden. Es ist, falls gewünscht, natürlich auch möglich, die Mengen der Metallkomponenten in einer solchen Weise zu wählen, dass Massenkatalysatorpartikel erhalten werden, die durch ein Röntgenbeugungsspektrum gekennzeichnet sind, das noch ein oder mehrere Peaks umfasst, die für mindestens eine dieser Metallkomponenten charakteristisch sind. Falls z. B. eine große Menge der Metallkomponente zugefügt wird, die während des Kontaktierens mindestens teilweise im festen Zustand vorliegt, oder falls diese Metallkomponente in Form großer Partikel zugegeben wird, können im Röntgenbeugungsspektrum kleine Mengen dieser Metallkomponente in den resultierenden Massenkatalysatorpartikeln nachgewiesen werden.

[0099] Falls der Feststoffweg verwendet wird, ist im Allgemeinen mindestens eines der Metalle anisotrop in den Partikeln verteilt. Das Metall der Metallkomponente, die während des Feststoffwegs mindestens teilweise im festen Zustand vorliegt, ist im Allgemeinen im inneren Teil, d. h. Kern, der fertigen Partikel konzentriert. Die Konzentration dieses Metalls im äußeren Teil, d. h. dem Mantel des Partikels, ist im Allgemeinen höchstens 95 % und in den meisten Fällen höchstens 90 % der Konzentration dieses Metalls im Kern der Partikel. Es hat sich zudem herausgestellt, dass das Metall einer Metallkomponente, die während des Feststoffwegs im gelösten Zustand verwendet wird, auch anisotrop in den Partikeln verteilt ist. Die Konzentration dieses Metalls im Kern der Partikel ist insbesondere im Allgemeinen niedriger als die Konzentration dieses Metalls in dem Mantel. Besonders ist die Konzentration dieses Metalls in dem Kern der Partikel höchstens 80 % und oft höchstens 65 % und oft höchstens 50 % der Konzentration dieses Metalls in dem Mantel. Es sei darauf hingewiesen, dass die oben beschriebenen anisotropen Metallverteilungen sich in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen unabhängig davon finden, ob die Zusammensetzung calciniert oder nicht und/oder sulfidiert worden ist.

[0100] In den obigen Fällen hat der Mantel im Allgemeinen eine Dicke von 50 bis 1000 nm und vorzugsweise 100 bis 500 nm. Die Menge dieser Partikel in der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorzusammensetzung.

[0101] Wie bereits gesagt umfasst die Katalysatorzusammensetzung zusätzlich geeignetes Bindemittelmaterial. Geeignete Bindemittelmaterialien sind vorzugsweise diejenigen, die oben beschrieben sind. Die Partikel werden in das Bindemittelmaterial eingebettet, das als Leim wirkt, um die Partikel zusammenzuhalten. Die Partikel sind vorzugsweise in dem Bindemittel homogen verteilt. Die Anwesenheit des Bindemittels führt so im Allgemeinen zu einer erhöhten mechanischen Festigkeit der fertigen Katalysatorzusammensetzung. Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung hat im Allgemeinen eine mechanische Festigkeit, ausgedrückt als Seitenbruchfestigkeit, von mindestens 0,454 kg (1 lb)/mm und vorzugsweise 1,361 kg (3 lb)/mm (gemessen mit Extrudaten mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm). Das Bindemittelmaterial enthält im Allgemeinen 0 bis 90 Gew.-% Metalle der Gruppe VIB und Nicht-Edelmetalle der Gruppe VIII, die auch in den Partikeln enthalten sind. Das Bindemittelmaterial enthält diese Metalle im Allgemeinen sogar dann, wenn es nicht mit irgendwelchen dieser Metalle gemischt worden ist, bevor es mit der Massenkatalysatorzusammensetzung von Stufe (i) kombiniert wird.

[0102] Die Bindemittelmenge hängt von der gewünschten Aktivität der Katalysatorzusammensetzung ab. Bindemittelmengen von 0 bis 95 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung können in Abhängigkeit von der vorgesehenen katalytischen Anwendung geeignet sein. Um jedoch die ungewöhnlich hohe Aktivität der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorteilhaft zu nutzen, liegen Bindemittelmengen im Allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 75 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

[0103] Gewünschtenfalls kann die Katalysatorzusammensetzung geeignete Crackkomponente umfassen. Geeignete Crackkomponenten sind vorzugsweise die oben beschriebenen. Die Menge der Crackkomponente liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorzusammensetzung.

[0104] Wie bereits gesagt kann die Katalysatorzusammensetzung konventionelle Wasserstoffverarbeitungskatalysatoren umfassen. Die Bindemittelmaterialien und Crackkomponenten des konventionellen Wasserstoff-

verarbeitungs-katalysators umfassen im Allgemeinen beliebige der oben beschriebenen Bindemittelmaterialien und Crackkomponenten. Die Hydriermetalle des konventionellen Wasserstoffverarbeitungs-katalysators umfassen im Allgemeinen Metalle der Gruppe VIB und Nicht-Edelmetalle der Gruppe VIII, wie Kombinationen von Nickel oder Kobalt mit Molybdän oder Wolfram. Geeignete konventionelle Wasserstoffverarbeitungs-katalysatoren sind z. B. Hydrotreating-Katalysatoren. Diese Katalysatoren können im verbrauchten, regenerierten oder frischen Zustand vorliegen.

[0105] Die Katalysatorzusammensetzung kann überdies beliebige Verbindung umfassen, die konventionellerweise in Wasserstoffverarbeitungs-katalysatoren vorhanden ist, wie Phosphorverbindungen, weitere Übergangsmetalle, Seltenerdmetalle oder Mischungen davon. Geeignete weitere Übergangsmetalle sind z. B. Ruthenium, Rhodium, Iridium, Chrom, Vanadium, Eisen, Kobalt, Platin, Palladium, Kobalt, Nickel, Molybdän oder Wolfram. Alle dieser Metallverbindungen liegen im Allgemeinen in oxidischer Form, falls die Katalysatorzusammensetzung calciniert worden ist, und/oder in sulfidierter Form vor, falls die Katalysatorzusammensetzung sulfidiert worden ist.

[0106] Die Oberfläche der Katalysatorzusammensetzung beträgt vorzugsweise mindestens 40 m²/g, insbesondere mindestens 80 m²/g und am meisten bevorzugt mindestens 120 m²/g. Das Gesamtporenvolumen der Katalysatorzusammensetzung ist vorzugsweise mindestens 0,05 ml/g und insbesondere mindestens 0,1 ml/g, bestimmt mittels Wasserporosimetrie. Um Katalysatorzusammensetzungen mit hoher mechanischer Festigkeit zu erhalten, mag es erwünscht sein, dass die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung eine niedrige Makroporosität hat.

CHARAKTERISIERUNGSVERFAHREN

1. Bestimmung der Seitenbruchfestigkeit

[0107] Zuerst wird die Länge von z. B. einem Extrudatpartikel gemessen, und danach wird das Extrudatpartikel Druckbelastung durch einen beweglichen Kolben ausgesetzt. Die zum Zerschneiden des Partikels erforderliche Kraft wird gemessen. Das Verfahren wird mit mindestens 40 Extrudatpartikeln wiederholt, und der Mittelwert wird als Kraft (lb) pro Längeneinheit (mm) berechnet.

2. Wasserporosität

[0108] Das Porenvolumen einer Probe wird bestimmt, indem der Porenraum mit Wasser bis zur Sättigung gefüllt wird. Die Wassermenge wird durch ihr zugefügtes Volumen oder den Gewichtsanstieg der Probe bestimmt. Der Porenraum kann durch inkrementelle Zugabe von Wasser aus einer Bürette zu der Probe unter kräftigem Schütteln nach jeder Zugabe gefüllt werden, bis sich die ersten Anzeichen für Feuchtigkeit an der Außenseite der Probe zeigen. Eine weitere Möglichkeit liegt in der Sättigung der Probe, die in einem Röhrchen enthalten ist, das mit porösem Boden ausgestattet ist, mit Wasser in einem Ultraschallbad. Das Überschusswasser (das Wasser, das sich nicht in den Poren befindet) wird durch Zentrifugation entfernt und der Unterschied zwischen dem trockenen und dem gesättigten Katalysatorgewicht wird dann verwendet, um die Gesamtwasseraufnahme zu bestimmen. Hieraus wird das Porenvolumen berechnet.

3. Bestimmung des Glühverlusts (LOI)

[0109] Eine Probe wird gut gemischt, um Inhomogenität zu vermeiden. Die gewogene und gemischte Probe wird in einen vorgeheizten und gewogenen Tiegel überführt. Der Tiegel wird dann in einen Trockenofen oder kalten Muffelofen gestellt, und die Temperatur wird erhöht. Die Probe wird bei dieser Temperatur eine Stunde getrocknet oder gegläht. Der die getrocknete oder geglähte Probe enthaltende Tiegel wird in einem Exsikkator abgekühlt und erneut gewogen.

[0110] Der LOI wird gemäß der folgenden Formel ermittelt:

$$\%LOI = \frac{(b-c)}{a} \times 100$$

wobei a das Gewicht der Probe (in Gramm) ist, b die Masse des Tiegels und der Probe vor Trocknen und/oder Glühen (in Gramm) ist und c das Gewicht des Tiegels und der Probe nach Trocknen und/oder Glühen (in Gramm) ist.

[0111] In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII enthaltende Verbindungen

ung in Lösung und Metall der Gruppe VIB enthaltende Verbindung in Lösung umgesetzt. Die Metallverbindungen liegen somit im gelösten Zustand vor, wenn sie umgesetzt werden, um einen Niederschlag zu erhalten. Die Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII enthaltende Verbindung und die Metall der Gruppe VIB enthaltende Verbindung kann in Lösung sein, wenn sie der Reaktionsmischung zugesetzt wird, oder wird anderenfalls gelöst, wenn sie in der Reaktionsmischung vorliegt. Im letzteren Fall werden die Metalle aktiv in der Reaktionsmischung gelöst, beispielsweise durch Rühren, Erhöhen der Menge an Lösungsmittel, Temperaturänderung, Druckänderung oder Änderung des pH-Werts. Die Metalle können in jeder protischen Flüssigkeit gelöst werden, wie Wasser, Carbonsäuren, niederen Alkoholen wie Ethanol, Propanol, usw. oder Mischungen davon. Es muss natürlich eine protische Flüssigkeit gewählt werden, die die Ausfällungsreaktion nicht stört.

[0112] Falls lösliche Salze als solche zugegeben werden, lösen sie sich in der Reaktionsmischung. Sie werden nachfolgend mit dem Metall der Gruppe VIB ausgefällt. Im Kontext dieser Beschreibung bedeutet löslich in dem Lösungsmittel bei der Temperatur und dem pH-Wert der Reaktionsmischung löslich. Geeignete Nickel-, Eisen- und Kobaltsalze, die in Wasser löslich sind, sind Nitrate, hydratisierte Nitrate, Chloride, hydratisierte Chloride, Sulfate, hydratisierte Sulfate, Heteropolyanionverbindungen von Ni-Mo-W (löslich in siedendem Wasser), Heteropolyanionverbindungen von Co-Mo-W (löslich in siedendem Wasser). Es ist auch möglich, Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII enthaltende Verbindungen zuzufügen, die zum Zeitpunkt der Zugabe nicht in Lösung sind, wobei jedoch Lösung in der Reaktionsmischung bewirkt wird. Beispiele für diese Verbindungen sind Metallverbindungen, die so viel Kristallwasser enthalten, dass sich die Metallverbindung nach Temperaturanstieg in ihrem eigenen Kristallwasser löst. Unlösliche Metallsalze können zudem in Suspension oder als solche zugegeben werden, und Lösung wird in der Reaktionsmischung bewirkt. Geeignete unlösliche Metallsalze sind Heteropolyanionverbindungen von Co-Mo-W (mäßig löslich in kaltem Wasser), Heteropolyanionverbindungen von Ni-Mo-W (mäßig löslich in kaltem Wasser).

[0113] Geeignete Metalle der Gruppe VIB sind Chrom, Molybdän, Wolfram oder Mischungen davon. Geeignete Chrom-, Molybdän- und Wolframverbindungen sind lösliche Chrom-, Molybdän- und Wolframsalze. Die Salze können der Reaktionsmischung in Lösung, angefeuchtet oder als solche zugefügt werden. Falls lösliche Salze als solche zugesetzt werden, lösen sie sich in der Reaktionsmischung. Sie werden nachfolgend mit dem Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII präzipitiert. Geeignete Salze von Metall der Gruppe VIB, die wasserlöslich sind, sind Ammoniumsalze wie Ammoniumdimolybdat, Ammoniumtri-, -tetra-, -hepta-, -octa- und -tetradecamolybdat, Ammonium-para-, -meta-, -hexa- und -polywolframat, Alkalimetallsalze, Kieselsäuresalze von Metallen der Gruppe VIB, wie Molybdänkieselsäure, Molybdänkieselwolframsäure, Wolframsäure, Metawolframsäure, Perwolframsäure, Heteropolyanionverbindungen von Mo-P, Mo-Si, W-P und W-Si. Es ist auch möglich, Metall der Gruppe VIB enthaltende Verbindungen zuzufügen, die zum Zeitpunkt der Zugabe nicht in Lösung sind, wobei die Lösung jedoch in der Reaktionsmischung bewirkt wird. Beispiele für diese Verbindungen sind Metallverbindungen, die so viel Kristallwasser enthalten, dass sie sich nach Temperaturanstieg in ihrem eigenen Kristallwasser auflösen. Unlösliche Metallsalze können zudem in Suspension oder als solche zugefügt werden, und Lösung wird in der Reaktionsmischung bewirkt. Geeignete unlösliche Metallsalze sind Heteropolyanionverbindungen von Co-Mo-W (mäßig löslich in kaltem Wasser), Heteropolyanionverbindungen von Ni-Mo-W (mäßig löslich in kaltem Wasser).

[0114] Wie aus den obigen ersichtlich ist, ist es möglich, die Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII enthaltende Verbindung und die Metall der Gruppe VIB enthaltende Verbindung in verschiedenen Weisen, bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten, in Lösung, in Suspension und als solche simultan und sequentiell zuzugeben. Es werden nun fünf Präzipitationsverfahren detaillierter beschrieben:

1. Simultane Präzipitation bei konstantem pH-Wert, bei dem Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII enthaltende Säuresalzverbindung langsam in ein Reaktionsgefäß gegeben wird, das protische Flüssigkeit enthält, die auf konstanter Temperatur gehalten wird, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Lösung von Base enthaltender, Metall der Gruppe VIB enthaltender Verbindung konstant gehalten wird. Der pH-Wert wird so eingestellt, dass (bei der gewählten Reaktionstemperatur) Ausfällung erfolgt. Die Metall der Gruppe VIII enthaltende Verbindung wird in Lösung oder als solche zugegeben. Es wurde gefunden, dass der nach diesem Verfahren hergestellte Niederschlag in Abhängigkeit von der Dosiergeschwindigkeit eine relativ große Partikelgröße (mit niedriger Dosiergeschwindigkeit größer als 10 µm) (gemessen in der Aufschlammung mit naher Vorwärtsstreuung (Malvern)) und eine große Oberfläche von 100 m²/g oder mehr hat.
2. Simultane Präzipitation, bei der sowohl die Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII enthaltende Verbindung als auch Metall der Gruppe VIB enthaltende Verbindung langsam und simultan in ein Reaktionsgefäß gegeben werden, das protische Flüssigkeit und Verbindung enthält, die sich bei Temperaturerhöhung zersetzt und dadurch den pH-Wert senkt oder erhöht. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes wird auf der Zersetzungstemperatur der Verbindung gehalten. In diesem Fall wird Präzipitation durch pH-Änderung bewirkt, und der pH-Wert zu Beginn der Reaktion unterscheidet sich von dem End-pH-Wert nach Präzipitation. Es wurde ge-

funden, dass die mit diesem Verfahren erhaltene Präzipitation eine relativ große Partikelgröße (größer als 15 µm) hat.

3. Präzipitation, bei der die Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII enthaltende Verbindung langsam in ein Reaktionsgefäß gegeben wird, das Metall der Gruppe VIB enthaltende Verbindung gelöst in protischer Flüssigkeit (oder andersherum) und eine Verbindung enthält, die sich nach Temperaturanstieg zersetzt und dadurch den pH-Wert erhöht oder senkt. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes wird auf der Zersetzungstemperatur der Verbindung gehalten. In diesem Fall wird Präzipitation durch pH-Änderung bewirkt, und der pH-Wert zu Beginn der Reaktion unterscheidet sich von dem End-pH-Wert nach Präzipitation. Es wurde gefunden, dass der mit diesem Verfahren erhaltene Niederschlag eine relativ kleine Partikelgröße (zwischen 1 und 10 µm) hatte. Es wurde zudem gefunden, dass die Menge an Verbindung von Metall der Gruppe VIB, die tatsächlich in dem Niederschlag endete, größer als in jedem der anderen oben beschriebenen Präzipitationsverfahren war.

4. Präzipitation bei konstantem pH, bei der die Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII enthaltende(n) Verbindung(en) langsam in ein Reaktionsgefäß gegeben werden, das Metall der Gruppe VIB enthaltende Verbindung gelöst in protischer Flüssigkeit enthält, oder anders herum. Der pH-Wert wird so gehalten, dass (bei der gewählten Reaktionstemperatur) Präzipitation durch Zugabe von Säure oder Base zu dem Reaktionsgefäß erfolgt.

5. Lösung der Metallverbindungen in ihrem eigenen Kristallwasser mit anschließendem Verdampfen des Wassers, so dass Präzipitation erfolgt. In diesem Verfahren werden die Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII enthaltende Verbindung und Metall der Gruppe VIB enthaltende Verbindung in einem Reaktionsgefäß gemischt und erhitzt. Nach Lösung der Metalle wird das Wasser verdampft, gegebenenfalls unter Vakuum, um Präzipitation zu bewirken.

[0115] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatorzusammensetzung, die Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII und Metall der Gruppe VIB umfasst, wobei eine Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII enthaltende Verbindung in Lösung und Metall der Gruppe VIB enthaltende Verbindung in Lösung in einer Reaktionsmischung umgesetzt werden, um Niederschlag zu erhalten, mit der Maßgabe, dass der Niederschlag nicht Nickelmolybdat ist, bei dem mindestens ein Teil, jedoch weniger als das gesamte Molybdän durch Wolfram ersetzt ist.

[0116] Nach der Präzipitation kann der Niederschlag aus der Flüssigkeit isoliert und getrocknet werden. Es können alle konventionellen Isolationsverfahren wie Filtration, Zentrifugation, Dekantierung verwendet werden. Es sind auch alle konventionellen Trocknungsverfahren geeignet, wie Ofentrocknen, Sprühtrocknen, usw. Der Niederschlag kann auch bei Raumtemperatur getrocknet werden.

[0117] Der Niederschlag wird gegebenenfalls in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, wie Luft, Wasserdampf, in Wasserdampf und Sauerstoff enthaltender Atmosphäre oder inerte Atmosphäre thermisch behandelt. Die thermische Behandlung wird bei einer Temperatur zwischen 100 und 600°C, vorzugsweise zwischen 350° und 500°C durchgeführt.

[0118] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Lösungsverfahrens wird Füllstoff zu der Reaktionsmischung und/oder dem Niederschlag gegeben. Füllstoffe können der Katalysatorzusammensetzung zur Verdünnung des Katalysators, wenn er zu aktiv ist, oder zur Einstellung der Dichte zugegeben werden. Diese Füllstoffe können entweder in Suspension oder als solche in jeder beliebigen Stufe des Verfahrens zugegeben und mit beliebiger anderer zugesetzter Komponente kombiniert werden. Geeignete Füllstoffe schließen gebrauchten Wasserstoffverarbeitungskatalysator, regenerierte Wasserstoffverarbeitungskatalysatoren, frischen Wasserstoffverarbeitungskatalysator, Ton und Mischungen davon ein.

[0119] Die Vorläuferverbindung kann auch leicht nach einem von vielen Verfahren hergestellt werden, einschließlich einer Variante des Siede-Zersetzungs-Verfahrens, das von Teichner und Astier verwendet wurde, bei dem eine Wolframverbindung zu der Anfangsmischung aus Molybdänsalz, Nickelsalz und Ammoniumhydroxid gegeben wird. Direkte Präzipitation und pH-gesteuerte Präzipitation können auch zur Herstellung der Vorläuferverbindung verwendet werden. In allen Fällen werden jedoch wasserlösliche Salze von Nickel, Molybdän und Wolfram verwendet.

[0120] Die Molybdän- und Wolframsalze sind vorzugsweise Ammoniumverbindungen, z. B. Ammoniummolybdat, Ammoniummetawolframat, während das Nickelsalz das Hydrat oder hydratisierte Nitrate sein kann.

[0121] Bei dem Siede-Zersetzungs-Verfahren werden die Salze in Wasser gelöst, um eine saure Lösung herzustellen, danach wird weiteres NH_4OH zugesetzt, um eine basische Lösung herzustellen. Die Lösung wird

dann bis zum Sieden erhitzt, um Ammoniak auszutreiben und einen Niederschlag zu bilden, der abfiltriert und getrocknet wird, z. B. bei 100 bis 125°C.

[0122] Bei dem Direktpräzipitationsverfahren werden anfangs die Molybdat- und Wolframsalze in Wasser gelöst, NH_4 wird zugesetzt, um eine basische Lösung zu bilden, und die Lösung wird erwärmt. Eine warme, z. B. 90°C, Nickelsalzlösung (wässrig) wird langsam zu der Anfangslösung gegeben, ein Niederschlag wird gebildet, die Lösung wird heiß filtriert und getrocknet. In dem Siede-Zersetzungs-Verfahren oder dem Direktpräzipitationsverfahren wird Waschen des Filtrats minimiert, um Auslaugen zu verhindern.

[0123] Im Allgemeinen werden alle Komponenten, das Ni, Mo, W, NH_3 , in Lösung zusammen gemischt und auf $\text{pH} < 7$ erhitzt, um den Niederschlag, d. h. die Vorläuferverbindung zu bilden. Dies kann nach zwei Verfahren bewirkt werden: (1) Zugabe aller Komponenten zusammen mit einem Überschuss an Ammoniak, um die Komponenten zu lösen, und nachfolgendes Erhitzen, um das Ammoniak auszutreiben, so dass der $\text{pH} < 7$ ist (Erhitzen kann auf weniger als 100°C erfolgen, vorzugsweise etwa 50 bis 90°C), oder (2) Zugabe einer oder mehrerer separater Lösungen jeder Komponente, so dass der End-pH-Wert < 7 ist, wobei in jedem Fall der resultierende Niederschlag gewonnen wird.

[0124] In einer anderen Ausführungsform kann Bindemittel zu dem gemischten Massenmetalloxid gegeben werden, um die Partikelintegrität aufrechtzuerhalten. Das Bindemittel kann Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid oder andere Materialien sein, die im Allgemeinen als Partikelbindemittel bekannt sind. Wenn Bindemittel verwendet wird, kann die Menge im Bereich von etwa 1 bis 30 Gew.-% des fertigen Katalysators liegen, vorzugsweise etwa 5 bis 26 Gew.-% des fertigen Katalysators.

[0125] Nach Gewinnen des Vorläuferprodukts wird unabhängig von dem Herstellungsverfahren der Vorläufer bei Temperaturen im Bereich von etwa 300 bis 450°C in geeigneter inerter oder Luftatmosphäre zersetzt.

[0126] Der zersetzte Vorläufer kann nach vielen bekannten Verfahren sulfidiert oder präulsulfidiert werden. Das Zersetzungsprodukt kann beispielsweise mit Gas, das H_2S und Wasserstoff umfasst, z. B. 10 % $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, bei erhöhten Temperaturen für einen ausreichenden Zeitraum kontaktiert werden, um das Zersetzungsprodukt zu sulfidieren, üblicherweise am Punkt des H_2S -Durchbruchs am Auslassgas. Sulfidieren kann auch in situ bewirkt werden, indem typisches schwefelhaltiges Einsatzmaterial über das Zersetzungsprodukt geleitet wird.

[0127] Jedes beliebige Kohlenwasserstoff enthaltende Einsatzmaterial, das auch Stickstoff enthält, kann mit den erfindungsgemäßen verbesserten Katalysatoren behandelt werden. Das HDN-Verfahren mit diesen Katalysatoren kann somit von Erdöldestillaten bis Rückstandmaterialien, entweder unbehandelt oder gecrackt, bis zu synthetischen Brennstoffen wie Kohleölen oder Schieferölen reichen. Das HDN-Verfahren ist besonders nützlich mit Einsatzmaterialien, die hohe Stickstoffgehalte aufweisen, z. B. mindestens etwa 500 Gew.ppm Gesamtstickstoffverbindungen. Die Stickstoffentfernung ist mindestens etwa 50 %, vorzugsweise mindestens etwa 80 %.

[0128] Für die Verwendung der hier beschriebenen Katalysatoren anwendbare Verfahrensbedingungen können in Abhängigkeit von dem zu behandelnden Einsatzmaterial weit variieren. Wenn der Siedepunkt des Einsatzmaterials zunimmt, steigt somit auch die Schärfe der Bedingungen. Die folgende Tabelle soll typische Bedingungen für einen Bereich von Einsatzmaterialien illustrieren.

Einsatzmaterial	typischer Siedebereich °C	Temp °C	Druck, bar	Durchsatz V/V/h	H ₂ -Gasrate (scf/b) m ³ H ₂ /m ³ Einsatzmaterial
Naphtha	25-210	100-370	10-60	0,5-10	(100-2000) 17,79-355,78
Diesel	170-350	200-400	15-110	0,5-4	(500-6000) 88,94-1067,34
schweres Gasöl	325-475	260-430	15-170	0,3-2	(1000-6000) 177,89-1067,34
Schmieröl	290-550	200-450	6-210	0,2-5	(100-10 000) 17,79-1778,9
Rückstand	10-50% >575	340-450	65-1100	0,1-1	(2000-10 000) 355,78-1778,9

[0129] Während die hier beschriebene Erfindung erhöhte Aktivität für hydrierende Entfernung von Stickstoff zeigt, zeigen die meisten HDN-Katalysatoren auch Hydrodesulfurierungs-(HDS)-Aktivität. Demzufolge sind die hier beschriebenen Katalysatoren und Verfahren mit Einsatzmaterialien brauchbar, die sowohl Stickstoff als auch Schwefel enthalten, und sind besonders mit stickstoffreichen Einsatzmaterialien nützlich.

[0130] Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung, jedoch nicht zur Einschränkung dieser Erfindung.

Beispiel 1: Herstellung von NH₄-Ni-Mo-O-Phase (Siede-Zersetzung gemäß dem Verfahren von Teichner und Astier):

[0131] In einem 1 L Kolben wurden 26,5 g Ammoniummolybdat (0,15 Mol Mo) und 43,6 g Nickelhexahydrat (0,15 Mol Ni) in 300 cm³ Wasser gelöst, so dass der resultierende pH-Wert 4,3 betrug. Zu dieser Lösung wurde konzentrierte NH₄OH-Lösung gegeben. Zuerst wurde ein Niederschlag gebildet, der sich bei weiterer Zugabe von NH₄OH unter Bildung einer klaren blauen Lösung mit pH 8,3 löste, und es wurde weiteres NH₄OH (etwa 250 cm³) zugegeben, bis ein pH-Wert von 10 erreicht war. Die Lösung wurde 3 Stunden auf 90°C erhitzt, während sich Ammoniakgas entwickelte und grüner Niederschlag bildete. Der End-pH-Wert lag zwischen 6,8 und 7. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 120°C über Nacht getrocknet. Es wurden etwa 18,6 g Material erhalten. Die Analyse der Probe auf Ni ergab 26,6 Gew.-% und auf Mo 34 Gew.-%. Die Röntgenbeugungsspektren der Phase entsprachen den von Teichner angegebenen Spektren.

Beispiel 2: Herstellung von NH₄-Ni-Mo_{0,5}W_{0,5} durch Siede-Zersetzung

[0132] In einem 1 L Kolben wurden 13,2 g Ammoniummolybdat (0,075 Mol Mo), 18,7 g Ammoniummetawolframat (0,075 Mol W) und 43,6 g Nickelhexahydrat (0,15 Mol Ni) in 300 cm³ Wasser gelöst, so dass der resultierende pH-Wert 4,3 betrug. Zu dieser Lösung wurde konzentrierte NH₄OH-Lösung (etwa 600 cm³) gegeben, bis der pH-Wert 10 erreichte. An diesem Punkt verblieb ein gewisser Niederschlag. Die Lösung wurde 3 Stunden bei etwa 100°C unter Rückfluss gehalten. Während dieses Erhitzens löste sich der Niederschlag unter Bildung einer klaren blauen Lösung und bei weiterem Erhitzen bildete sich ein grüner Niederschlag. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis der pH-Wert zwischen 6,8 und 7 erreichte. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 120°C getrocknet. Es wurden 18 Gramm Material erhalten. Das Röntgenbeugungsspektrum der Phase ist in [Fig. 2](#) angegeben, das amorphem Hintergrund mit den beiden größten Peaks bei d = 0,258 nm und 0,170 nm (2,58 und 1,70 Å) zeigt.

Beispiel 3: Herstellung von NH₄-Ni-Mo_{0,5}W_{0,5} durch Direktausfällung

[0133] In einem 1 L Kolben wurden 17,65 g Ammoniummolybdat (0,1 Mol Mo) und 24,60 g Ammoniummetawolframat (0,1 Mol W) in 800 cm³ Wasser gelöst, was einen pH der Lösung von etwa 5,2 ergab. Zu dieser Lösung wurden 0,4 Mol NH₄OH (etwa 30 cm³) gegeben, wodurch der pH-Wert auf etwa 9,8 stieg (Lösung A). Die Lösung wurde auf 90°C erwärmt. Eine zweite Lösung wurde hergestellt, indem 58,2 g Nickelnitrat (0,2 Mol Ni), die in 50 cm³ Wasser gelöst waren (Lösung B) gelöst und auf 90°C gehalten wurden. Diese Lösung wurde tropf-

fenweise mit einer Rate von 7 cm³/Min in die Ammoniummolybdat/Ammoniummetawolframat-Lösung gegeben. Es begann sich ein Niederschlag zu bilden, nachdem 1/4 der Lösung zugegeben worden waren. Diese Suspension, die einen pH-Wert von etwa 6,5 hatte, wurde 30 Minuten gerührt, während die Temperatur auf 90°C gehalten wurde. Das Material wurde heiß filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet. Es wurden ungefähr 38 g Material gewonnen.

Beispiel 4: Herstellung von NH₄-Ni-Mo_{0,5}-Mo_{0,5}W_{0,5}-O durch Präzipitation mit gesteuertem pH-Wert

[0134] Zwei Lösungen wurden mit denselben Mengen Nickel, Wolfram, Molybdän und Ammoniumhydroxid wie in Beispiel 3 beschrieben (Lösungen A und B) hergestellt, außer dass jede Lösung etwa 700 cm³ Wasser enthielt. Die beiden Lösungen wurden in ein separates Gefäß gegeben, das anfangs 400 cm³ Wasser enthielt, welches auf 90°C gehalten wurde. Lösung B (die saure Lösung) wurde mit einer konstanten Rate von etwa 15 cm³/Min in das Gefäß gepumpt, während Lösung A durch eine separate Pumpe zugegeben wurde, die unter Rückkopplungssteuerung mittels PC war und auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt war. Nach Mischen der beiden Lösungen bildete sich ein Niederschlag. Die Lösung wurde bei 90°C 30 Minuten gerührt, heiß filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet.

Beispiel 5: Katalytische Bewertung unter Verwendung von Dibenzothiophen (DBT)

[0135] 1,5 g bis 2 g der Katalysatoren der Beispiele 1 bis 4 wurden in ein Quarzschiffchen gegeben, das wiederum in ein horizontales Quarzrohr gesetzt und in einen Lindberg-Ofen gestellt wurde. Die Temperatur wurde unter einem N₂-Strom von 50 cm³/Min in etwa einer Stunde auf 370°C erhöht, und der Strom wurde 1,5 Stunden bei 370°C fortgesetzt. N₂ wurde abgestellt und dann 10 H₂S/H₂ mit 20 cm³/Min zu dem Reaktor gegeben, die Temperatur auf 400°C erhöht und dort 2 Stunden gehalten. Dann wurde die Heizung abgeschaltet und der Katalysator in strömendem H₂S/H₂ auf 70°C abgekühlt, an diesem Punkt wurde der Strom abgestellt und N₂ zugegeben. Bei Raumtemperatur wurde das Quarzrohr entfernt und das Material in eine N₂-gespülte Glovebox überführt. Katalysatoren wurden in einem modifizierten 300 cm³-Carberry-Chargenreaktor bewertet, der für konstanten Wasserstoffstrom vorgesehen war. Der Katalysator wurde pilliert und auf 20/40 mesh klassiert, und ein Gramm wurde in einen Korb aus rostfreiem Stahl geladen, sandwichartig zwischen einer Schicht Mullit-Perlen angeordnet. 100 cm³ flüssiges Einsatzmaterial, das 5 Gew.-% Dibenzothiophen in Decalin enthielt, wurde in den Autoklaven gegeben. Ein Wasserstoffstrom von 100 cm³/Min wurde durch den Reaktor geleitet, und der Druck wurde unter Verwendung eines Rückdruckreglers auf 3150 kPa gehalten. Die Temperatur wurde mit 5 bis 6 Grad/Minute auf 350°C erhöht und laufen gelassen, bis entweder 50 % DBT umgewandelt waren oder 7 Stunden erreicht waren. Alle 30 Minuten wurde eine kleine aliquote Menge Produkt entnommen und mittels GC analysiert. Geschwindigkeitskonstanten für die Gesamtumwandlung sowie die Umwandlung zu den Reaktionsprodukten Biphenyl (BP) und Cyclohexylbenzol (CHB) wurden wie von M. Daage und R. R. Chianelli [J. Cat. 149, 414 bis 27 (1994)] beschrieben berechnet und sind in Tabelle 1 gezeigt. Wie in dem Artikel beschrieben sind hohe Selektivitäten zu Cyclohexylbenzol relativ zu BP während der Desulfurierungsreaktion ein gutes Anzeichen für einen Katalysator mit hoher Aktivität zur hydrierenden Stickstoffentfernung, während hohe Selektivitäten von BP relativ zu CHB einen Katalysator mit hoher Hydrodesulfurierungsaktivität zeigen.

[0136] Die Ergebnisse zeigen, dass ein teilweiser Ersatz von Molybdän durch Wolfram zu Katalysatoren führt, die eine wesentlich höhere DBT-Umwandlung haben. Zum Vergleich ist auch ein Standard-trägergestützter Ni-Mo-auf-Al₂O₃-Katalysator gezeigt. Das hohe CHB/BP-Verhältnis legt nahe, dass die Katalysatoren HDN-aktiv sind.

Tabelle 1

Vergleich der Aktivität in DBT-Umwandlungstests mit Wolframzugabe durch unterschiedliche Herstellungsschemata

Katalysator	Herstellungstechnik	Beispiel Nr	K _{gesamt} bei 350°C	CHB/BP bei 350°C
NH ₄ -Ni-Mo-O	Siede-Zersetzung	1	106	10,4
NH ₄ -Ni-Mo _{0,5} W _{0,5} -O	Siede-Zersetzung	2	171	10,2
NH ₄ -Ni-Mo _{0,5} W _{0,5} -O	Direktpräzipitation	3	167	12,4
NH ₄ -Ni-Mo _{0,5} W _{0,5} -O	Präzipitation mit gesteuertem pH	4	181	12,0
Ni.Mo/Al ₂ O ₃	Imprägnierung		129	6,4

Beispiel 6

[0137] Eine Reihe von Katalysatoren wurde gemäß dem allgemeinen Herstellungsschema von Beispiel 2 (d. h. Siede-Zersetzung) hergestellt, jedoch unter Variieren der relativen Mo- und W-Verhältnisse durch Änderung der Menge an Ammoniummolybdat und Ammoniummetawolframat, die zu dem Lösungen gegeben wurden. Zersetzung wurde wie in Beispiel 5 beschrieben bewirkt. Die so hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 2 zusammen mit ihren katalytischen Aktivitäten für DBT gezeigt, die wie in Beispiel 5 beschrieben gemessen wurden.

Tabelle 2

Vergleich der Aktivität in DBT-Umwandlungstests mit Variation des relativen W- und Mo-Gehalts

Katalysator	Probe	Ammoniummolybdat (g)	Ammoniummetawolframat (g)	Nickelnitrat hexahydrat (g)	K _{gesamt} bei 350°C	CHB/BP bei 350°C
NH ₄ -NiW-O	18983-97	0	36,95	43,62	128	11,3
NH ₄ -NiMo _{0,1} W _{0,9} -O	18983-125	2,65	33,62	43,62	132	14,1
NH ₄ -NiMo _{0,3} W _{0,7} -O	18983-101	7,94	25,87	43,62	154	11,6
NH ₄ -NiMo _{0,5} W _{0,5} -O	18357-109	13,17	18,74	43,62	171	10,2
NH ₄ -NiMo _{0,7} W _{0,3} -O	18983-95	18,54	11,09	43,62	158	11,5
NH ₄ -NiMo _{0,9} W _{0,1} -O	18983-92	23,83	3,69	43,62	141	10,5

[0138] Die Daten zeigen, dass der aktivste Katalysator eine ungefähr äquimolare Mischung aus Wolfram und Molybdän enthielt.

Beispiel 7

[0139] Eine Reihe von Katalysatoren wurde wie in Beispiel 3 (Direktpräzipitation) hergestellt, wobei äquimolare Mischungen von Mo und W ausgefällt wurden, der Nickelgehalt jedoch variiert wurde. Zersetzung wurde wie in Beispiel 5 beschrieben bewirkt. Die so hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 3 zusammen mit ihren katalytischen Aktivitäten für DBT gezeigt, die wie in Beispiel 5 beschrieben gemessen wurden.

Tabelle 3

Variation des Nickelgehalts in $\text{NH}_4\text{-Ni-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{-O}$ -Katalysatoren

Katalysator	Probe	Ammonium- molybdat (g)	Ammonium- metawolf- ramat (g)	Nickelni- trathexa- hydrat (g)	K_{gesamt} bei 350°C	CHB/BP bei 350°C
$\text{NH}_4\text{-Ni}_{0,75}\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{-O}$	19086- 110	17,65	24,6	43,65	171	13,0
$\text{NH}_4\text{-Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{-O}$	19086-82	17,65	24,6	58,2	167	12,4
$\text{NH}_4\text{-Ni}_{1,25}\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{-O}$	19086- 111	17,65	24,6	72,75	174	11,0
$\text{NH}_4\text{-Ni}_{1,5}\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{-O}$	19086- 112	17,65	24,6	87,3	148	9,55

[0140] Die katalytische Leistung änderte sich mit Variationen des Ni von 0,75 bis 1,5 nicht wesentlich, obwohl K bei etwa 1,25 Ni ein Maximum zu durchlaufen schien.

Beispiel 8

[0141] Eine Reihe von Katalysatoren wurde hergestellt, bei denen die Menge an NH_4OH , die in der Herstellung verwendet wurde, variiert wurde. Die Katalysatoren wurden gemäß dem in Beispiel 3 beschriebenen Verfahren hergestellt, außer dass die Menge an NH_4OH in Lösung A variiert wurde, um das molare Verhältnis von $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Ni}$ zu ändern, wenn die beiden Lösungen gemischt wurden. Zersetzung wurde wie in Beispiel 5 beschrieben bewirkt. Die so hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 4 zusammen mit ihren katalytischen Aktivitäten für DBT gezeigt, die wie in Beispiel 5 beschrieben gemessen wurden.

Tabelle 4

Variation der NH_4OH -Zugabe zur Herstellung

Katalysator Molverhältnis $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Ni}$	Probe	Ammonium- molybdat (g)	Ammonium- metawolf- ramat (g)	Nickel- nitrat- hexa- hydrat (g)	cm^3 konz NH_4OH	K_{gesamt} bei 350°C	CHB/BP bei 350°C
1:2	19086- 96	17,65	24,6	43,65	6,8	102	10,5
1:1	19086- 97	17,65	24,6	58,2	14	137	10,4
2:1	19086- 82	17,65	24,6	72,75	30	167	12,4
3:1	19086- 104	17,65	24,6	87,3	41	164	11,4
4:1	19086- 106	17,65	24,6	87,3	55	161	12,1

[0142] Obwohl die Zersetzung der Vorläuferverbindung das meiste, wenn nicht den gesamten Ammoniakanteil des Vorläufers austreibt, können die Herstellung des Vorläufers und die katalytische Brauchbarkeit des Zersetzungsprodukts durch die verwendete Menge an NH_4OH beeinflusst werden. Die Effektivität des Zersetzungsprodukts als Katalysator wird somit erhöht, wenn das Verhältnis von $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Ni}$ in der Herstellung der Vorläuferverbindung etwa 1:1 bis etwa 4:1, vorzugsweise etwa 1,5:1 bis etwa 4:1 und insbesondere etwa 2:1 bis etwa 4:1 beträgt. Ohne sich auf irgendeine spezielle Theorie oder einen speziellen Mechanismus festlegen zu wollen, gibt es Anzeichen dafür, dass das Verhältnis von $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Ni}$ dazu führt, dass sich die Ni-M-W-O-Pha-

se in das Zersetzungsprodukt verwandelt.

Beispiel 9

[0143] Die Katalysatoren der Beispiele 1 und 2 wurden mit Standard-trägergestützten Ni-Mo-Katalysatoren hinsichtlich der Umwandlung von LSADO (schwefelarmem Automobil-Dieselöleinsatzmaterial) verglichen. Dieses Einsatzmaterial enthielt 510 Gew.ppm Schwefel, 50 Gew.ppm Stickstoff und 30,6 % Aromaten mit einer Dichte von 39,8° API. Die Katalysatoren wurden bei 303,9°C (579°F), 44,83 bar (650 psig) H₂ und 329 m³ H₂/m³ Einsatzmaterial (1850 scfb/b H₂) getestet. Die relativen Aktivitäten der verschiedenen Katalysatoren sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5 Relative Hydrotreating-Aktivitäten mit LSADO-Einsatzmaterial

Katalysator	relative volumetrische HDS-Aktivität	relative volumetrische HDN-Aktivität
Ni ₁ Mo/Al ₂ O ₃	1	1
NH ₄ -NiMo-O	0,25	0,50
NH ₄ -Ni _{1,0} Mo _{0,5} W _{0,5} -O	1,4	2,05

[0144] Der Ni₁Mo/Al₂O₃-Katalysator ist Standard-HDN/HDS-Katalysator, die NH₄-Ni-Mo-Phase ist die Massenphase ohne Wolfram, und die NH₄-Ni_{1,0}Mo_{0,5}W_{0,5}-O ist die Massenphase mit teilweiser Substitution von Mo durch W. Der NH₄-NiMo-O-Katalysator ist auch repräsentativ für bekannte Verbindungen. Der erfindungsgemäße Katalysator wird durch NH₄-Ni_{1,0}Mo_{0,5}W_{0,5}-O illustriert, und die Daten zeigen den eindeutigen Vorteil von Ammoniumnickelwolframbdat für die HDN-Aktivität.

Beispiel 10: Herstellung einer Massenkatalysatorzusammensetzung gemäß dem Feststoffweg

[0145] 18,1 kg Ammoniumdimolybdat (15,33 g MoO₃) wurden in 575 Litern Wasser gelöst. Danach wurden 28,5 kg Ammoniummetawolframat (24,69 kg WO₃) zu der Lösung gegeben. Die resultierende Lösung wurde auf 90°C vorgeheizt. 26,5 kg NiCO₃ (49,7 % Ni) Pulver wurden mit Wasser gemischt, und die resultierende PASTE wurde zu der Ammoniumdimolybdat/Ammoniummetawolframatlösung gegeben. Die resultierende Mischung wurde 7 Stunden bei 89°C umgesetzt.

Beispiel 11: Herstellung einer Massenkatalysatorzusammensetzung nach dem Lösungsweg

[0146] In einem 1 L Kolben wurden 13,2 g Ammoniummolybdat (0,075 Mol Mo), 18,7 g Ammoniummetawolframat (0,075 Mol W) und 43,6 g Nickelnitrat hexahydrat (0,15 Mol Ni) in 300 ml Wasser gelöst, so dass der resultierende pH-Wert 4,3 entsprach. Zu dieser Lösung wurde konzentrierte NH₄OH-Lösung (etwa 600 ml) gegeben, bis der pH-Wert 10 erreichte. An diesem Punkt verblieb ein gewisser Niederschlag. Die Lösung wurde 3 Stunden bei 100°C unter Rückfluss gehalten. Während dieses Erhitzens löste sich der Niederschlag, um eine klare blaue Lösung zu ergeben, und bei weiterem Erhitzen bildete sich ein grüner Niederschlag. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis der pH-Wert einen Wert zwischen 6,8 und 7,0 erreichte. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 120°C über Nacht getrocknet. Es wurden 18 Gramm Material erhalten.

Beispiel 12 (Probe 2110587)

[0147] 657 g Ni-Mo-W-Massenkatalysatorzusammensetzung, die nach dem in Beispielen 10 oder 11 beschriebene Verfahren erhalten worden war, wurde zu 1362 g wässriger Aufschlämmung gegeben, die 125 g Aluminiumoxid enthielt (hergestellt durch Präzipitation von Natriumaluminat und Aluminiumsulfat). Die resultierende Ni-Mo-W-Massenkatalysatorzusammensetzung wurde nachfolgend bei 80°C gemischt, bis ein LOI von 31 % erhalten wurde. Die resultierende Zusammensetzung wurde nachfolgend extrudiert und die Extrudate bei 120°C etwa 90 Minuten getrocknet und anschließend eine Stunde in Luft bei 385°C calciniert.

Beispiel 13 (Probe 2110598)

[0148] Das Verfahren von Beispiel 12 wurde wiederholt, außer dass anstelle der Aluminiumoxidsuspension ein Siliciumdioxidsol verwendet wurde, das 10 Gew.-% Siliciumdioxid enthielt.

Beispiel 14 (Probe 2110591)

[0149] 657 g Ni-Mo-W-Massenkatalysatorzusammensetzung, die gemäß dem in den Beispielen 7 oder 8 beschriebenen Verfahren erhalten wurde, wurde zu 510 g Böhmitpaste gegeben, die 125 g Böhmit enthielt. Die Schwabbelpaste wurde bei 60°C gemischt, um einen LOI von 42 % zu ergeben. Die resultierende Zusammensetzung wurde wie in Beispiel 12 beschrieben extrudiert, getrocknet und calciniert.

Beispiel 15 (Probe 2110469)

[0150] Das in Beispiel 7 oder 8 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, außer dass während der Herstellung der Massenkatalysatorzusammensetzung Aluminiumoxid vorhanden war. Zu 755 g der resultierenden getrockneten Ni-Mo-W-Massenkatalysator-Aluminiumoxid-Zusammensetzung, die 60 g Aluminiumoxid enthielt, wurden 461 g Wasser und eine geringe Menge Salpetersäure gegeben. Die resultierende Mischung wurde bei 70°C unter Eindampfen von Wasser gemischt, bis ein LOI von 34 % erhalten wurde. Die resultierende Zusammensetzung wurde extrudiert, getrocknet und wie in Beispiel 12 beschrieben calciniert.

Beispiel 16

[0151] Ammoniummolybdat, Ammoniumwolframat und/oder Ammoniumchromat wurden gelöst und in einem ersten Reaktor kombiniert. Die Temperatur wurde auf 90°C erhöht. Das Gruppe-VIII-Salz wurde in einem zweiten Reaktor gelöst und auf 90°C erhitzt. Ammoniumhydroxid wurde zu dem ersten Reaktor gegeben, um eine basische Lösung zu bilden. Die Lösung des Metalls der Gruppe VIII wurde tropfenweise unter Rühren in 20 Minuten zu der ersten Lösung gegeben. Nach 30 Minuten wurde der Niederschlag filtriert und gewaschen. Der Niederschlag wurde über Nacht bei 120°C getrocknet und bei 385°C calciniert.

Beispiel 17

[0152] Das Präzipitationsverfahren von Beispiel 16 wurde verwendet, um einen Niederschlag aus Ammoniumdimolybdat, Ammoniummetawolframat und $\text{Fe(III)(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 98 % Ausbeute herzustellen, der 41,2 Gew.-% Fe_2O_3 , 21,3 Gew.-% MoO_3 und 36,9 Gew.-% WO_3 umfasste. Die Oberfläche des Niederschlags betrug 76 m²/g. Das Porenvolumen, wie bis zu 60 nm mittels BET unter Verwendung der Adsorptionskurve gemessen, betrug 0,147 ml/g.

Beispiel 18

[0153] Das Präzipitationsverfahren von Beispiel 16 wurde verwendet, um einen Niederschlag aus $\text{Ni(CO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 87,7 % Ausbeute herzustellen, der 52,2 Gew.-% NiO, 29,4 Gew.-% MoO_3 und 16,6 Gew.-% Cr_2O_3 umfasste. Die Oberfläche des Niederschlags betrug 199 m²/g. Das Porenvolumen, wie bis zu 60 nm mittels BET unter Verwendung der Adsorptionskurve gemessen, betrug 0,276 ml/g.

Beispiel 19

[0154] Das Präzipitationsverfahren von Beispiel 16 wurde verwendet, um einen Niederschlag aus $\text{Ni(CO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 87,7 % Ausbeute herzustellen, der 44,0 Gew.-% NiO, 42,4 Gew.-% WO_3 und 11,8 Gew.-% Cr_2O_3 umfasste. Die Oberfläche des Niederschlags betrug 199 m²/g. Das Porenvolumen, wie bis zu 60 nm mittels BET unter Verwendung der Adsorptionskurve gemessen, betrug 0,245 ml/g.

Beispiel 20

[0155] Ein 250 N Raffinat wurde unter Raffinat-Hydrocrackbedingungen in einer Pilotanlage im Kleinmaßstab sowohl über konventionellem NiMo-Hydrotreating (HAT)-Katalysator als auch dem Massenmetallkatalysator behandelt. Einsatzmaterialqualität, Betriebsbedingungen und Pilotanlagen-Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben. Die relative Umwandlungsaktivität für den Massenmetallkatalysator war 300 bis 400 % höher als für den konventionellen Katalysator. Der Sättigungsgrad war auch höher. Schmierstoffausbeuten mit demselben Produktqualitäts-VI waren bei beiden Katalysatoren ähnlich.

	250N Raffinat- einsatz- material	konventioneller NiMo HT Ka- talyator			Massenmetallkatalysator		
H ₂ -Partialdruck bar (Überdruck) (psig)		124,1 (1800)	124,1 (1800)	124,1 (1800)	124,1 (1800)	124,1 (1800)	124,1 (1800)
H ₂ -Behandlungs- gasrate m ³ /m ³ /scf/b)		429 (2408)	430 (2418)	428 (2405)	436 (2451)	436 (2449)	446 (2504)
Reaktionstemperatur (°C)		354,3	369,9	361,6	339,9	355,4	354,5
Reaktions- LHSV (h ⁻¹)		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,4
370°C+ Ausbeute an wachshaltigem Schmierstoff, Gew.- %	98,8	87,1	77,7	83,3	75,1	58,9	70,2
370°C+ Umwand- lung, %		11,9	21,4	15,6	23,1	40,5	29,0
relative Umwand- lung:Katalysator- aktivität gegen fri- schen konventionel- len NiMo HT-Kata- lyator		56	71	59	316	304	411
Eigenschaften des entparaffinierten 370°C+ Produkts							
kinematische Visko- sität bei 40°C mm ² /s (cSt)	56,15	38,72	32,59	35,52	32,06	23,54	28,19
Viskositätsindex bei -18°C Stockpunkt	93	105	114	110	115	127	120
Gesättigte Substan- zen, Gew.-%	65	98	95	97	99	99	99

Beispiel 21

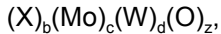
[0156] Ein Leichtöl aus dem FCC-Katalysezyklus (LOCO) und ein arabisches mittelschweres Vakuumgasöl (HVGO) wurde unter Hydrocrackbedingungen der Stufe 1 in einer Pilotanlage im Kleinmaßstab sowohl über konventionellem NiMo Hydrotreating (HAT)-Katalysator als auch dem Massenmetallkatalysator verarbeitet. Einsatzmaterialqualität, Betriebsbedingungen und Pilotanlagen-Testergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die relative Aktivität zur Entfernung von Stickstoff war bei dem Massenmetallkatalysator 250 bis 550 % höher als bei dem konventionellen Katalysator.

	LCGO Einsatz- material	HVGO Einsatz- material	konventioneller NiMo HT Katalysator		Massenmetallkatalysator	
Einsatzmaterial			LCGO	HVGO	LCGO	HVGO
H ₂ -Partialdruck, bar Überdruck (psig)			82,76 (1200)	144,83 (2100)	82,76 (1200)	144,83 (2100)s
H ₂ -Behandlungs- gasrate m ³ /m ³ (scf/b)			872 (4900)	1121 (6300)	872 (4900)	1121 (6300)
Reaktionstem- peratur, °C			299	360	299	360
Reaktions-LHSV h ⁻¹			1,0	1,0	1,0	1,0
Produkt-Stickstoff Gew.ppm	741	858	42,3	219	28,6	22,3
relative Volumen- aktivität zur Stick- stoffentfernung, %			100,00	100,00	650,00	250,00

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schmierölgrundstöcken, bei dem

(a) Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial, das von mindestens einem von thermischer Behandlung, katalytischer Behandlung, Extraktion, Entparaffinierung oder Fraktionierung von Mineraleröl oder einer Fraktion davon, Schieferöl, Teersande oder synthetischem Rohöl abgeleitet ist, mit Massenmetallkatalysator der Formel



wobei X ein Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII ist und das Molverhältnis von b: (c+d) im Bereich von 0,5:1 bis 3:1 liegt, unter Hydrocrackbedingungen kontaktiert wird, die eine Temperatur im Bereich von 300 bis 500°C, Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 6995 bis 24234 kPa, Wasserstoffgas-Behandlungsgeschwindigkeit im Bereich von 178 bis 2670 m³/m³ einschließen, wobei der Katalysator Nicht-Edelmetall der Gruppe VIII-Molybdat umfasst, bei dem mindestens ein Teil, jedoch weniger als alles Molybdän durch Wolfram ersetzt ist, wobei ein hydrogecracktes Einsatzmaterial hergestellt wird, und

(b) das hydrogecrackte Einsatzmaterial fraktioniert wird, um eine Destillatschmierölfraction zu produzieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das hydrogecrackte Einsatzmaterial aus Stufe (a) in eine zweite Hydrocrackzone geführt wird, die einen zweiten Hydrocrackkatalysator enthält, und unter den Hydrocrackbedingungen von Stufe (a) hydrierend ge-crackt wird, um ein zweites hydrogecracktes Einsatzmaterial zu produzieren.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem der zweite Hydrocrackkatalysator ausgewählt ist aus Massenmetallkatalysator, der durch die Formel $(X)_b(Mo)_c(W)_d(O)_z$ wiedergegeben wird, wobei X, b, c und z wie in Anspruch 1 definiert sind, kristallinen und amorphen Metalloxiden und Mischungen davon.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die kristallinen Metalloxide Molekularsiebe sind und die amorphen Metalloxide Siliciumdioxid-Aluminiumoxid einschließen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem in der Formel, die den Massenmetallkatalysator wiedergibt, das Molverhältnis c:d > 0,01:1 beträgt und $z = [2b+6(c+d)]/2$.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Molverhältnis b: (c+d) im Bereich von 0,75:1 bis 1,5:1 liegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem das Molverhältnis c:d mindestens 0,1:1 beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem das Molverhältnis c:d im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Destillatschmierölfraction lösungsmittel extrahiert ist, um an paraffinischen Kohlenwasserstoffen reiches Raffinat, und Extrakt an aromatischen Kohlenwasserstoffen reiches zu produzieren.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem das Raffinat lösungsmittelentparaffiniert oder katalytisch entparaffiniert ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem die Destillatschmierölfraction lösungsmittelentparaffiniert oder katalytisch entparaffiniert ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem das entparaffinierte Produkt in Gegenwart von Hydrofinishingkatalysator unter Bedingungen Hydrofinishing unterzogen wird, die eine Temperatur im Bereich von 200 bis 370°C, einen Überdruck im Bereich von 1136 bis 20786 kPa (150 bis 3000 psig), einen stündlichen Flüssigkeitsdurchsatz im Bereich von 0,2 bis 5,0 und eine Wasserstoffbehandlungsrate im Bereich von 17,8 bis 890 m³/m³ (100 bis 5000 scf/B) einschließen.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem der Hydrofinishingkatalysator Massenmetallkatalysator wie in Anspruch 1 beschrieben ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

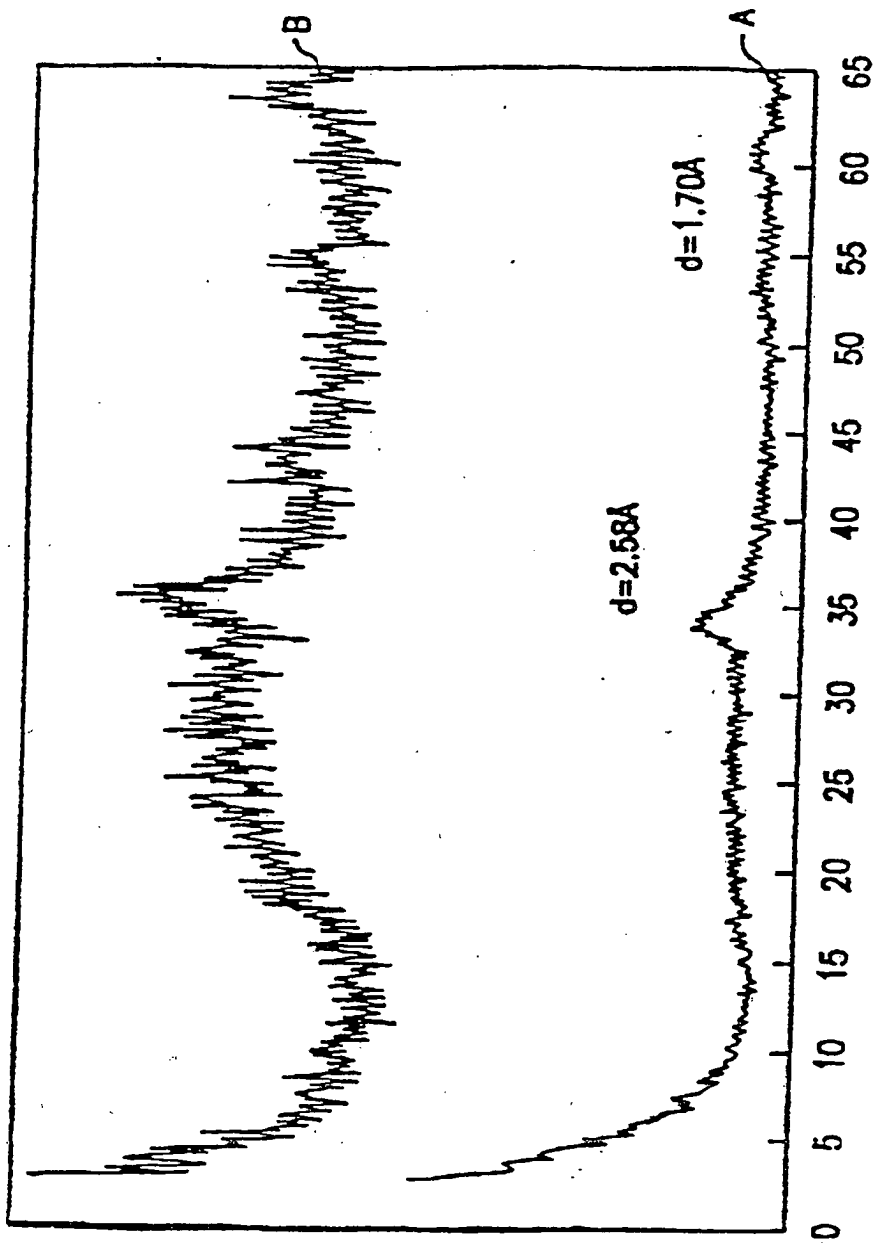


FIG. 1

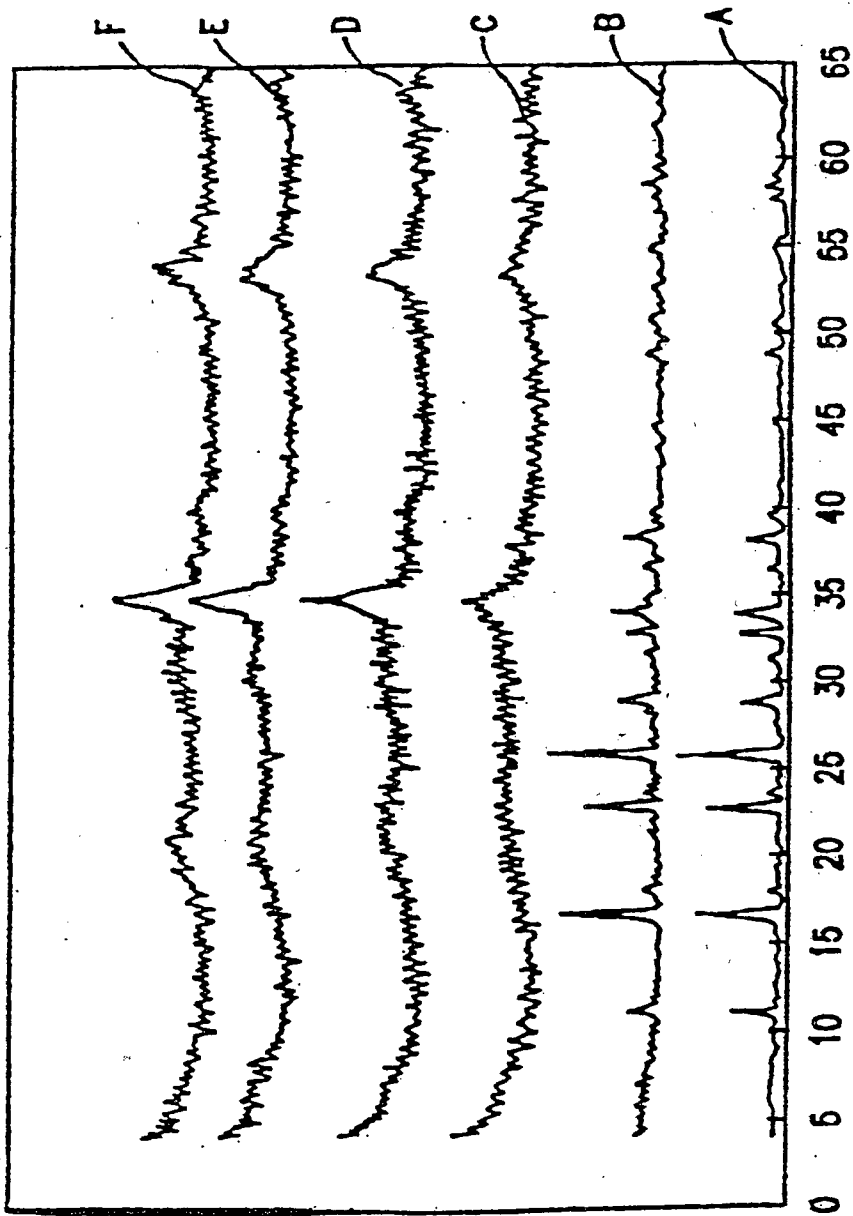


FIG. 2