



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 29 882 T2** 2005.08.25

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 949 967 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 29 882.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/21524**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 948 504.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/023372**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.11.1997**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.06.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.08.2005**

(51) Int Cl.7: **B01J 29/00**
C01G 11/00, B01J 38/56

(30) Unionspriorität:
758159 **25.11.1996** **US**

(73) Patentinhaber:
Bartholic, David B., Watchung, N.J., US

(74) Vertreter:
**Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), 81679
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, DE, ES, FR, GB, GR, IT, NL, PT

(72) Erfinder:
gleich Anmelder

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR REAKTIVIERUNG EINES ZEOLITISCHEN KATALYSATORS**

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] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Aktivität eines Katalysators für Fluid Catalytic Cracking (FCC) oder Fließbett-Cracking (TCC), umfassend jedes Additive enthaltende zeolithische Material als wirksame Komponente, das in jedem der Katalysatortypen eingesetzt werden kann, wobei das Verfahren in die Abläufe der Kohlenwasserstoff-Verarbeitungseinheit, in der der Katalysator verwendet wird, integriert werden kann.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Zeolithe kommen in der Natur sehr häufig vor und es gibt viele Arten synthetischer Zeolithe. Man schätzt, dass es etwa 100 Typen synthetischer Zeolithe gibt und einige von diesen werden in Cracking-Katalysatoren verwendet. Beispiele solcher Cracking-Katalysatoren sind solche, die beim bekannten Fluid Catalytic Cracking-(FCC)-Verfahren und beim Fließbett-(TCC)-Verfahren verwendet werden, wie in US 2,548,912 beschrieben. Diese Katalysatortypen enthalten kristalline Zeolithe, die oft als Molekularsiebe bezeichnet werden, und werden heute in fast 100% aller FCC- und TCC-Typ-Einheiten verwendet, mit denen etwa 10 Millionen Barrel (1,59 Millionen metrische Tonnen) Öl pro Tag verarbeitet werden.

[0003] Zeolithe oder Molekularsiebe weisen Poren einheitlicher Größe auf, die typischerweise im Bereich von 3 bis 10 Å liegt und einzig durch die Kristallstruktur bestimmt wird. Diese Poren schließen Moleküle, die größer als der Porendurchmesser sind, gänzlich aus. Bei den natürlich oder synthetisch gebildeten Zeolithen handelt es sich um kristalline, hydratisierte Alumosilicate der Elemente der Gruppen I und II des Periodensystems, insbesondere Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, die gegen höhere polyvalente Ionen, wie Seltenerd-Elemente oder Wasserstoff ausgetauscht sein können. Strukturell handelt es sich bei den Zeolithen um "Gerüst"-Alumosilicate, die auf einem sich unendlich erstreckenden dreidimensionalen Netzwerk von AlO_4 - und SiO_2 -Tetraeder basieren, welche miteinander über alle Sauerstoffatome verbunden sind. Das Gerüst weist Kanäle und miteinander verbundene Hohlräume auf, die durch das Kation und Wassermoleküle belegt sind. Die Kationen sind recht mobil und können in unterschiedlichem Ausmaß gegen andere Kationen ausgetauscht werden. Interkristallines "zeolithisches" Wasser wird in vielen Zeolithen kontinuierlich und reversibel entfernt. Bei vielen anderen Zeolithen kann mineralischer und synthetischer Kationenaustausch oder Dehydratisierung zu strukturellen Veränderungen des Gerüsts führen.

[0004] Wie oben ausgeführt gibt es zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten für Zeolithe; typischerweise müssen sie aber mit anderen Materialien kombiniert werden, wenn sie in Prozessanwendungen eingesetzt werden. Beispielsweise wird ein synthetisches zeolithisches Material, das üblicherweise weniger als 4 μ groß ist, mit einem Bindemittel wie Kaolin, kolloidaler Kieselsäure oder amorphem Kieselgel, Aluminiumoxid und Zirkonerde, wie in Demmels US-Patent 4,826,793 beschrieben, kombiniert und danach sprühgetrocknet oder extrudiert, um ein Endmaterial zu erhalten, das für die beabsichtigte Verwendung die gewünschten Eigenschaften aufweist. Diese Eigenschaften können beispielsweise Abriebresistenz, Druckfestigkeit, Partikelgrößenverteilung, Oberflächengröße, Matrixgröße, Aktivität und Stabilität sein. Ein anderes Verfahren zur Herstellung eines Zeolith-enthaltenden Endprodukts ist die in situ-Herstellung des Zeoliths, wie in Haydens US-Patent 3,647,718 beschrieben. Während sich diese Patente hauptsächlich mit den FCC-Typ-Katalysatoren befassen, werden ähnliche Verfahren zur Herstellung von zeolithischen Materialien für TCC-Verfahrensapplikationen genutzt. Es wird angenommen, dass bei der Herstellung der zeolithischen Fließbett- und FCC-Typ-Katalysatoren einige Zeolith-Poren durch das Matrixmaterial verstopft oder abgedeckt werden und dass durch das im Folgenden beschriebene Verfahren die Blockierung entfernt und die verfügbaren Zeolithe erhöht werden können.

[0005] Bei der Raffinierung von Rohöl war es schon immer eine Aufgabe gewesen, maximale Quantitäten der Produkte mit höchster Wertschöpfung herzustellen, um die Rentabilität der Raffinierung zu verbessern. Mit der Ausnahme von Spezialprodukten mit begrenzten Absatzmärkten sind die Produkte der Ölraffinierung mit höchster Wertschöpfung und mit den größten Absatzmärkten die Transportmittelkraftstoffe wie Benzin, Flugzeugkraftstoffe und Dieselmittelkraftstoffe. Geschichtlich betrachtet stellt die Maximierung der Herstellung von Transportmittelkraftstoffen das Hauptproblem bei der Raffinierung von Rohöl dar. Hierzu wird ein Raffinierungsverfahren oder eine Methode benötigt, mit deren Hilfe das schwere Rückstandsöl, die bei etwa 1000°F (538°C) siedende Rohölfraction, in die Transportmittelkraftstoffe von niedrigerem Siedebereich ökonomisch konvertiert werden können. Ein Haupthindernis für die Verarbeitung dieses schweren Rückstandsöls war die Konzentration von Raffinierkatalysatorgiften, wie Metalle, Stickstoff, Schwefel und Asphaltene (Koksbestandteile), in diesem Teil des Rohöls.

[0006] Da die meisten der Ö Raffinerien auf der Welt das bekannte Fluid Catalytic Cracking-(FCC)-Verfahren als Hauptverfahren für die Veredelung von Schwerbenzinölen zu Transportmittelkraftstoffen verwenden, ist es nur natürlich, das FCC-Verfahren auch für die Verarbeitung von schweren Rückstandsölen in Betracht zu ziehen. Tatsächlich war dies in den letzten 10 bis 15 Jahren der Fall. Die Menge an Rückstandsöl, die der Raffineur mit dem FCC-Verfahren ökonomisch konvertieren konnte, war begrenzt durch die Kosten des auf Grund der Katalysator-Deaktivierung benötigten Ersatzkatalysators, was aus dem Vorliegen von Metallen im Ausgangsmaterial resultiert. Die Anreicherung anderer Katalysatorgifte auf dem Katalysator, wie die Koksstufen, Stickstoff und Schwefel, kann wirksam kontrolliert werden, indem man Katalysator Kühler verwendet, um den Effekt der Bildung von Koks aus den Asphaltverbindungen zu vermeiden, oder indem man Regeneratorabgas-Behandlung nutzt, um die umweltbelastenden Wirkungen des Schwefels im Ausgangsmaterial zu vermeiden, und indem man ein Kurzzeitkontakt-FCC-Verfahren, wie das in meinem US-Patent 4,985,136 beschriebene, einsetzt, um den Einfluss des Stickstoffs im Ausgangsmaterial und bis zu einem gewisse Grad der Metalle im Ausgangsmaterial zu vermeiden.

[0007] Seit mehr als 20 Jahre werden als FCC-Katalysatoren überwiegend zeolithische Katalysatoren verwendet, bei denen es sich um feinteilige aus einer Matrix, üblicherweise Kieselerde/Tonerde, Tonerde oder dergleichen, gebildete Partikel handelt, die ein hochaktives, in der Matrix dispergiertes zeolithisches Material aufweisen. Es ist bekannt, dass die in solchen Katalysatoren verwendeten Zeolithe kristallin sind und typischerweise eine Struktur miteinander verbundener Poren aufweisen, die eine Porengröße besitzen, welche so gewählt ist, dass sie den Eintritt der zu konvertierenden Kohlenwasserstoffmoleküle erlauben, wobei der Zeolith eine sehr hohe Crack-Aktivität aufweist. Deshalb dispergiert man den hochaktiven Zeolith in einer Matrix mit geringerer Crack-Aktivität in einem Verhältnis, das die gewünschte Aktivität für gewerbliche Verwendung gewährleistet. Typische verwendete Zeolithe gehören zum Faujasit-Typ, z. B. synthetische X-, Y- oder L-Typ-Zeolithe, und es werden 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% Zeolithe eingesetzt. Derartige zeolithische FCC-Katalysatoren, ihre Herstellung und Verwendung im FCC-Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

[0008] In der Ö Raffinerungsindustrie wird allgemein anerkannt, dass das im Rückstandsöl, dem FCC-Feedstock, enthaltene Vanadium den Zeolith irreversibel deaktiviert, indem es die Struktur angreift, und dass dieser Vanadium-Effekt verstärkt bei Temperaturen über 1330°F (721°C) auftritt. Ebenso wird allgemein anerkannt, dass eine Katalysator-Deaktivierung durch hydrothermale Deaktivierung oder durch Metalle (z. B. Natrium und Vanadium) irreversibel ist.

[0009] Beim Betrieb einer FCC-Verfahrenseinheit (FCU) hängt die Verfahrenswirtschaftlichkeit in hohem Maße von der Austauschrate des zirkulierenden Katalysators (Gleichgewichts-Katalysator) durch frischen Katalysator einschließlich Additiven, wie ZSM-5 und anderen für die speziellen Anforderungen der FCU eingesetzten zeolithischen Materialien, ab. Ein Gleichgewichts-Katalysator ist ein FCC- oder TCC-Katalysator, der in der FCU oder der TCC-Einheit zwischen dem Reaktor und dem Regenerator über mehrere Zyklen zirkuliert. Die benötigte Menge an zugesetztem frischen Katalysator oder die Katalysator-Austauschrate, wird an Hand der Katalysator-Verlustrate und der Rate, die zur Aufrechterhaltung der gewünschten Gleichgewichts-Katalysator-Aktivität und -Selektivität erforderlich ist, mit der die optimale Strukturausbeute erhalten wird, bestimmt. In den Fällen einer Fahrweise, bei der ein Rückstandsöl enthaltendes Ausgangsmaterial verwendet wird, ist es ebenfalls notwendig, ausreichend Ersatzkatalysator zuzugeben, um den Metallspiegel auf dem zirkulierenden Katalysator auf einem Niveau zu halten, unter dem die Strukturausbeute noch wirtschaftlich rentabel ist. In vielen Fällen wird ein Gleichgewichts-Katalysator mit niedrigem Metallgehalt mit guter Aktivität zusammen mit frischem Katalysator zugegeben, um die richtige Katalysatoraktivität zu niedrigsten Kosten zu erhalten.

[0010] In den Verarbeitungsverfahren, in denen Zeolithe zur Anwendung kommen, muss das Material ersetzt werden, da es die Fähigkeit verliert, die gewünschte Funktion zu erfüllen. Das heißt, das zeolithische Material wird unter den im Verfahren herrschenden Bedingungen deaktiviert. In einigen Fällen, wie den katalytischen Verfahren vom FCC- und TCC-Typ, wird frisches Zeolith-Material, in diesem Fall zeolithischer Katalysator oder Additive wie ZSM-5 (wie in US 3,703,886 beschreiben), täglich zugegeben. Üblicherweise gibt man frischen zeolithischen Katalysator täglich in einer Menge von 1% bis zu 10% zum Bestand der Verfahrenseinheit, um die gewünschte Aktivität in der Einheit beizubehalten. Typischerweise muss der Anlagentechniker, sobald frischer Katalysator zum FCC- und TCC-Einheit-Bestand zugegeben wird, Gleichgewichts-Katalysator zur Entsorgung aus der Einheit abziehen, um den Katalysatorbestand der Einheit in dem durch die Anordnung vorgegebenen Rahmen zu halten.

[0011] Die WO 97/24182 von Robert E. Davis und David B. Bartholic beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Aktivität eines zeolithischen Katalysators, der einen oder mehrere Kontaminanten enthält, welche die Poren des Zeolithen verstopfen und die Aktivität des Katalysators nachteilig beeinflussen.

[0012] Gemäß dem Davis-Bartholic-Verfahren bildet man eine Aufschlammung des kontaminierten zeolithischen Crack-Katalysator in einer wässrigen Lösung einer geeigneten Säure, Detergens und/oder oberflächenaktiven Substanz; die Aufschlammung wird zur Solubilisierung und/oder Herauslösung von Kontaminanten, die die Zeolithporen blockieren, bewegt und ein Teil der Lösung, welcher die solubilisierten und/oder solubilisierten Kontaminanten enthält, wird der bewegten Aufschlammung entnommen, um die Kontaminanten zu entfernen und zu verhindern, dass sie sich wieder in den Poren verteilen. Der erhaltene behandelte Katalysator mit einem verringerten Gehalt an Kontaminanten und verbesserter Aktivität wird dann von der verbleibenden Lösung abgetrennt, gewaschen und für die Verwendung in einer Kohlenwasserstoff-Verarbeitungseinheit wieder bereitgestellt.

[0013] Überraschend habe ich nun gefunden, dass man die Aktivität eines solchen kontaminierten Crack-Katalysators durch ein einfacheres und kostengünstigeres Verfahren, wie unten beschrieben, deutlich verbessern kann.

[0014] Man nimmt an, dass der Hauptmechanismus der Deaktivierung von zeolithischen Materialien die Verstopfung der zeolithischen Poren beinhaltet, was umkehrbar gemacht werden kann. Die Verstopfung der Poren kann auf der Stufe der Herstellung durch Retention von Silika oder anderem Binde- oder Matrixmaterial in den Zeolithporen auftreten. Das Verstopfen der Poren kann auch im Prozess durch Silika, das in die Poren eindringt, durch Kohlenwasserstoffe aus den Ausgangs- oder Umsetzungsprodukten, oder durch andere im Ausgangsmaterial enthaltene Materialien oder durch den Katalysator selbst, der sich in den Zeolithporen ablagern oder darin eindringen kann, auftreten, wodurch der Zugang blockiert wird und die Aktivität des Zeolithen verringert wird. Es gibt Anzeichen dafür, dass das Kohlenwasserstoffmaterial die Bindung von Silika und anderer Ausgangs- und Matrixmaterialien in den Zeolithporen unterstützt, oder dass nur das Kohlenwasserstoffmaterial die Poren verstopft. Dieses Verstopfen hindert die Reaktanden daran, in die Zeolithporen einzudringen und verringert somit die Aktivität des Zeolithen. Ein anderer Grund für die Zeolith-Deaktivierung ist die Dehydratisierung der Zeolith-Struktur.

[0015] Basierend auf Laboruntersuchungen nimmt man an, dass es verschiedene Verfahren zur Reaktivierung der zeolithischen Materialien gibt, die auf (1) chemischen Maßnahmen, welche die die Zeolithporen verstopfenden Materialien lösen oder solubilisieren, und (2) Bewegung basieren, was die mechanische Entfernung des Poren-verstopfenden Materials unterstützt. Es wird auch angenommen, dass der aus den Poren herausgelöste und solubilierte Kontaminant von dem reaktivierten Produkt getrennt werden muss und dass das ökonomischste Verfahren dafür die Reaktivierung in situ ist, d. h. in Verbindung mit dem Verfahrensablauf, wie nachfolgend beschrieben.

[0016] Wie aus der folgenden Diskussion ersichtlich wird, nimmt man an, dass sowohl zeolithische FCC- und TCC-Katalysatoren von der vorliegenden Erfindung profitieren, da – entgegen üblicher Annahmen – die Hauptursache für den Aktivitätsverlust von zeolithischem Katalysator die Verstopfung der Zeolithporen ist, die sogar während der Herstellung des Katalysators auf Grund von freiem Silika oder Aluminiumoxid oder Verbindungen von Silika und Aluminiumoxid oder anderen Materialien, die zurückbleiben und die Öffnungen der Zeolithporen verstopfen, auftritt.

[0017] Die Hauptaufgabe des vorliegenden Verfahren ist die Integration der Reaktivierung des zeolithischen Gleichgewichts-FCC- und TCC-Katalysators in die Verfahrensabläufe, um die Wirtschaftlichkeit zu verbessern. Dieses Verfahren eliminiert die Kosten eines Katalysatortransports zu einem Fremdundunternehmen für die Reaktivierung und eliminiert Katalysatorentorgungskosten. Auch werden die mit einer Reaktivierung durch Fremdfirmen verbundenen Kosten und Umweltprobleme in großem Maße reduziert, wenn das vorliegende Reaktivierungsverfahren in die TCC- und FCC-Abläufe integriert wird. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Entfernung des den zeolithischen Katalysator deaktivierenden Materials zu ermöglichen, ohne die Integrität des Katalysators zu zerstören, und gleichzeitig die Aktivität und Selektivität des reaktivierten zeolithischen Gleichgewichts-Katalysators vom FCC- und TCC-Typ und der Additive deutlich zu verbessern. Eine weitere Aufgabe des vorliegenden Verfahrens ist es, den Zeolith-enthaltenden Gleichgewichts-Katalysator unter Verwendung eines für die Umwelt sicheren und akzeptablen Verfahrens zu reaktivieren.

[0018] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, Kosten, Transportkosten, Entsorgungskosten für Gleichgewichts-Katalysator und die Verluste an Anlagenkatalysator zu verringern. Andere Aufgaben der Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung und/oder Anwendung der Erfindung offensichtlich.

[0019] Die oben genannten Aufgaben und anderen Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 erreicht, mit welchem die Aktivität eines kontaminierten, verbrauchten, Zeolith-enthaltenden Crack-Katalysator verbessert wird, der in einer FCC- oder TCC-Crackeinheit verwendet wird und der einen oder mehrere Kontaminanten enthält, die die Zeolithporen verstopfen und die Aktivität des Katalysators nachteilig beeinflussen.

[0020] Beim vorliegenden Verfahren ist die bevorzugte Methode die Entnahme des heißen regenerierten Katalysator aus dem Regenerator der Einheit und die Zugabe zu einer flüssigen Lösung, die ein Aktivierungsmittel enthält, so dass der heiße Katalysator zur Erhöhung der Temperatur der resultierenden Aufschlammung zu der gewünschten Betriebstemperatur beiträgt. Man kann jedoch auch den regenerierten Katalysator aus dem FCC-Regenerator oder dem TCC-Ofen in ein intermediären Schüttgutbehälter abziehen, bevor man ihn zu der flüssigen Lösung gibt. Die chemische Behandlung wird normalerweise bei einem pH-Wert von 3 bis 7 und bei einer Temperatur von weniger als 212°F (100°C) durchgeführt. Die chemische Behandlung wird mittels Aktivierungsmitteln, wie Enzyme, die entfettende oder oberflächenaktive Mittel enthalten, Äpfelsäure, aktive Fluoride, Hydroxylaminhydrochlorid und andere saure Materialien und auch Detergentien, durchgeführt. Es ist möglich, die Temperatur auf über 212°F (100°C) zu erhöhen, um eine Bewegung durch Kochen zu erreichen, man muss dann aber für frischen flüssigen Ansatz und das Auffangen der Dämpfe sorgen. Sofern eine noch höhere Temperatur gewünscht wird, besteht eine weitere Möglichkeit darin, den Vorgang unter Druck durchzuführen, was aber teurer ist. Die Erhöhung der Temperatur gilt als nützlich für die Reaktion zur Solubilisierung oder Entfernung der porenverstopfenden Materialien. Es ist anzunehmen, dass die Zyklusdauer für die Reaktivierung verkürzt werden kann, wenn die Temperatur erhöht wird, jedoch sollten bei diesem Verfahren Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur der Reaktivierungsmittel, dem Siedepunkt der Flüssigkeit und dem Einsetzen eines zerstörenden Angriffs der Aktivierungsmittel auf die Katalysatorstruktur angewendet werden.

[0021] Zur Bewegung kann jede geeignete Methode verwendet werden, z. B. Rühren, Belüftung oder Schüttern. Die bevorzugte Methode für Materialien mit kleiner Partikelgröße, wie Katalysator des FCC-Typs, stellt die Bildung einer Aufschlammung mit einer Feststoffkonzentration bis zu 75%, besonders bevorzugt einer Aufschlammung mit weniger als 30%, Gehalt dar, wobei die Feststoffpartikel in der Lösung in Suspension gehalten werden und durch Rühren und Belüften eine maximale Oberfläche der Feststoffe der frischen chemischen Reaktion ausgesetzt werden. Bei zeolithischen Materialien mit größerer Partikelgröße, wie zeolithischem Katalysator des TCC-Typs, erweist sich Rühren als weniger praktikabel als das Umherpumpen der Flüssigkeit im Kontaktgefäß, damit sie zusammen mit dem Belüftungsmittel aufwärts durch das Pellet-/Extrudat-Bett fließt. Das flüssige Umpumpmaterial kann unterhalb des oberen Flüssigkeitsspiegels entfernt und zum Boden des Kontaktgefäßes rückgeführt werden, um ein Mischen der chemischen Flüssigkeit im Kontaktgefäß und ein Aufwärtsfließen mit dem Belüftungsmittel zu ermöglichen und um die Bewegung und das Strippen der kleinen Partikel von den Zeolithporen zu unterstützen. In jedem Fall werden die von den Zeolithporen freigegebenen kleinen Partikel durch die konstante Bewegung in Suspension gehalten.

[0022] Die Behandlungsdauer kann, abhängig von der Temperatur, der chemischen Konzentration, dem prozentualen Feststoffgehalt, der Partikelgröße des Zeolithmaterials und der Art des Materials, welches die Poren verstopft, von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden variieren. Es wurde gefunden, dass das chemische Aktivierungsmittel bewirkt, dass das porenblockierende Material aufgelöst und/oder gelockert wird, während das Belüften/Rühren dabei hilft, die kleinen Partikel, die die Poren blockiert haben, von dem nunmehr reaktivierten Zeolithmaterial zu trennen und diese Materialien in der Suspension suspendiert zu halten. Die Zugabe von oberflächenaktiven Mitteln und Detergentien zur Unterstützung der Trennung und Suspension der kleinen Partikel kann wünschenswert sein.

[0023] Am Ende des Reaktivierungszyklus überführt man die bewegte Aufschlammung in eine Trockenstufe, um einen behandelten, reaktivierten Zeolith-enthaltenden Katalysator zu erhalten, der einen höheren Grad an Aktivität aufweist als die des deaktivierten zirkulierenden Bestands. In der Trockenstufe wird der Katalysator mit einem geeigneten Fluidisierungsmittel verwirbelt, um die Kontaminanten vom Katalysator zu trennen und die Flüssigkeit zu verdampfen. Bei der bevorzugten Methode wird die Aufschlammung zurück zu dem zirkulierenden Katalysatorbestand der Einheit transferiert, die als Trockenstufe verwendet wird. Diese Aufschlammung kann wieder in den Regenerator oder in einen anderen Teil der Einheit gegeben werden. Bevorzugt ist jedoch die Zugabe der Aufschlammung zum Reaktorabschnitt der Einheit. Sie kann auch wieder in das Reaktorsteigrohr oder das Reaktorgefäß selbst gegeben werden, wo die Flüssigkeit verdampft wird und den reaktivierten Katalysator zurücklässt. Die verdampfte Flüssigkeit tritt dann mit den Reaktordämpfen aus. Jegliche

kleine Partikel werden schließlich aus dem Reaktor oder Regeneratorsystem als Feinteile (fines) ausgetragen. Das restliche Aktivierungsmittel zersetzt sich entweder oder wird im Regenerator verbrannt.

[0024] Bevorzugt wird die bewegte Aufschlammung direkt in die Trocknungsstufe überführt, ohne dass der Aufschlammung die Möglichkeit gegeben wird sich abzusetzen, so dass die Kontaminanten-Partikel in der Flüssigkeit suspendiert bleiben, wodurch die Wahrscheinlichkeit des Wiedereintritts der abgetrennten Kontaminanten in die Zeolithporen verringert wird.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0025] Die vorliegende Erfindung wird durch Bezugnahme auf die nachfolgende Beschreibung in Zusammenhang mit der beigefügten [Fig. 1](#), bei der es sich um ein schematisches Fließdiagramm eines bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens handelt, verständlich.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0026] Da einer der größten Märkte für Zeolithe in der Herstellung von FCC-Katalysatoren liegt, bezieht sich die nachfolgende Verfahrensbeschreibung auf die Reaktivierung regenerierten FCC-Katalysators. Die vorliegende Erfindung kann jedoch ebenso auf Katalysatoren des TCC-Typs angewendet werden. Dafür ist es nur notwendig, dass die Oberfläche des Zeolithmaterials einen niedrigen Koksgehalt aufweist oder im Wesentlichen frei von Koks ist; d. h. Koks sollte durch Regenerieren, z. B. durch In-Kontakt-bringen des verbrauchten Katalysators mit einem sauerstoffhaltigen Gas bei erhöhter Temperatur zum Abbrennen der kohlenstoffartigen Ablagerungen vom Katalysator, entfernt werden.

[0027] Die vorliegende Erfindung umfasst die Behandlung eines Zeolith-enthaltenden FCC- oder TCC-Katalysators in einer bewegten Aufschlammungslösung, die ein chemisches Aktivierungsmittel enthält, das so gewählt wurde, dass es die die Zeolithporen blockierenden Materialien löst oder solubilisiert, und das Trocknen des behandelten Zeolithmaterials. Der Trocknungsschritt dient mehreren Funktionen. Er wird angewendet, um die Flüssigkeit zu verdampfen und den behandelten, reaktivierten zeolithischen Katalysator zu erhalten, während gleichzeitig alle oder eine wesentlichen Menge des entfernten oder solubilisierten Materials mit kleiner Partikelgröße, das von den Zeolithporen durch chemische Behandlung/Bewegung entfernt wurde, vom Wiedereintritt in die Poren abgehalten wird. Es wird angenommen, dass diese kleinen Partikel oder solubilisierten Materialien beim Verdampfen der Flüssigkeit getrocknet und vom behandelten Katalysator durch Verwirbeln abgetrennt werden, oder sich andernfalls auf der Oberfläche ablagern, wie sich auch jegliches verbleibende Aktivierungsmittel ablagert, das während des Trocknungsverfahrens nicht zersetzt oder verbrannt wird, und somit nicht zur Deaktivierung des behandelten Katalysators beitragen.

[0028] Diese chemische Flüssigbehandlung zur Entfernung der kleinen Partikel aus den Zeolithporen kann in Verbindung mit anderen Verarbeitungsschritten, wie dem chemischen Entfernen von Metallen (Ni, V, Na, Fe etc.) aus dem FCC- oder TCC-Gleichgewichts-Katalysator, oder Nachrüsten des Zeoliths mit Selten-Erd-Elementen oder anderen Kationen zur Modifizierung der Aktivität oder Selektivität des Zeoliths, durchgeführt werden.

[0029] In der ersten Verfahrensstufe soll das porenverstopfende Material in Lösung gebracht oder die die Poren verstopfenden kleinen Partikel gelockert werden. Dies kann durch Behandlung der Zeolith-enthaltenden festen Partikel in einer bewegten Lösung, welche als Aktivierungsmittel eine Säure oder ein Säuregemisch enthält, und anschließendes Trocknen des behandelten Materials und Abtrennen der Kontaminanten aus den Poren des behandelten Katalysators erreicht werden. Gemäß der bevorzugten Verfahren wird die Bewegung der Säurelösung sowohl durch Rühren als auch durch Belüften erreicht. Es wurde gefunden, dass die Verwendung einer Kombination von Säuren für die Behandlung wirksamer ist und die bevorzugte Methode darstellt.

[0030] Wie aus dem nachfolgenden Beispiel ersichtlich, ist der Mechanismus der Katalysatorreaktivierung konträr zu den Annahmen von Fachleuten auf dem Gebiet der Katalysatoren. Die unter Anwendung der vorliegenden Erfindung erhaltenen Versuchsergebnisse weisen darauf hin, dass die Katalysator-Deaktivierungsmethode gegensätzlich zur akzeptierten Theorie des irreversiblen Zerfalls der Zeolithstruktur verläuft, der unter hydrothermale Bedingungen oder bei Angriff durch Metalle, wie Natrium oder Vanadium, stattfindet. Die Versuchsergebnisse weisen darauf hin, dass der Vorgang der Katalysatordeaktivierung reversibel ist. Auch wenn der genaue Ablauf der Katalysatordeaktivierung unbekannt ist, führen die Versuchsergebnisse zu der Theorie, dass es sich bei dem Hauptvorgang der Katalysatordeaktivierung um eine Verstopfung der Zeolithporen handelt. Es wird angenommen, dass diese Verstopfung aus der Kombination von Ausgangskomponenten, wie

schwere organische Verbindungen, organometallische Verbindungen, oder aus der Polymerisation zeolithischer Umsetzungsprodukte im Zeolithgerüst und/oder Katalysator-Ausgangsmaterialien, wie Aluminiumoxid- und Silika-Verbindungen, resultiert.

[0031] Bevorzugte Säuren für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind schwache Säuren wie Äpfelsäure, Essigsäure oder Ammoniumbifluorid. Beispielsweise kann Äpfelsäure verwendet werden, um den pH-Wert bei 3,0 oder darüber zu halten und das Entfernen des oder den Angriff auf das Aluminiumoxid in der Katalysatorstruktur zu minimieren. Es wird jedoch angenommen, dass die Äpfelsäure dazu beiträgt, dass die Poren des Zeolithen verstopfende Material zu lockern, aber nicht stark genug ist, merkliche strukturelle Veränderungen im Katalysator zu verursachen. Auch für Ammoniumbifluorid nimmt man an, dass es hilft, das porenverstopfende Material zu lockern, das scheinbar reich an Silika ist. Man kann auch andere Fluoride mit Silika reagieren lassen, nicht empfehlenswert sind aber sehr aktive Fluoride wie HF wegen Umwelt- und Sicherheitsbedenken und ihrer Neigung zur Entfernung von strukturbildendem Silika. Normalerweise beträgt die Menge an zu der Lösung zugesetztem Ammoniumbifluorid weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf den zu reaktivierenden Katalysator, und typischerweise 1 bis 4 Gew.-%. Äpfelsäure macht normalerweise weniger als 15 Gew.-% und typischerweise von 5 bis 10 Gew.-% des behandelten Katalysators aus. Wie in einem der folgenden Beispiele gezeigt, wurden ein Enzym, das sowohl ein Detergens und ein oberflächenaktives Mittel enthielt, und Äpfelsäure zur Reaktivierung eines FCC-Gleichgewichts-Katalysators verwendet. In diesem Fall verursachte das verwendete Belüftungsmittel einen Schaum, der die feinen Partikel vom reaktivierten Katalysator abtrennte. Das bevorzugte enzymatische Material enthält sowohl ein oberflächenaktives Mittel als auch ein Detergens, welches die Anbindung von Kohlenwasserstoff oder das Blockiermittel angreift, so dass das porenverstopfende Material im Zeolithgerüst entfernt und somit der Zeolith reaktiviert werden kann. Die Säure bewirkt Solubilisierung und das durch Rühren/Belüftung bewegte Medium bewirkt zusammen mit dem oberflächenaktiven Mittel im enzymatischen Material ein Ablösen der kleinen Partikel von den Zeolithporen. Das Entfernen dieser feinen anorganischen Partikel und/oder Kohlenwasserstoffmaterialien aus dem Zeolithgerüst öffnet die zeolithischen Kanäle, so dass das Innere des Zeolithen für die gasförmigen Reaktanden zugänglich wird und somit der Katalysator reaktiviert wird. Es wird auch angenommen, dass die Aktivität von frischem zeolithischen FCC- und TCC-Katalysator durch eine derartige Behandlung verbessert werden kann, um freie Aluminiumoxid- oder Silika-Verbindungen zu entfernen, die während der Herstellung in den Zeolithporen zurückgehalten werden. Das dürfte auch der Fall sein bei jedem Zeolithe enthaltenden frischen oder Gleichgewichts-Katalysator, wie ZSM-5.

[0032] Die Versuchsergebnisse weisen darauf hin, dass die Bewegung mittels Luft ebenso wie das Dispergieren der Feststoffe in der Lösung durch Rühren äußerst wünschenswert sind. Es wird angenommen, dass eine fein verteilte Bläschenbewegung der Feststoffe für das Entfernen der Verstopfungen aus den Zeolithporen vorteilhaft ist.

[0033] Die folgenden Reaktivierungsdaten zeigen, dass ein FCC-Gleichgewichts-Katalysator wie hierin beschrieben reaktiviert werden kann, obwohl darin der Schritt des Überführens der bewegten Aufschlammung, welche die solubilisierten und/oder entfernten Kontaminanten enthält, nicht eingeschlossen ist. Derlei Daten verdeutlichen die Vorteile des vorliegenden Verfahrens beim Einsatz zur Reaktivierung eines handelsüblichen FCC-Katalysators, der aus einer Silika-Aluminiumoxid-Matrix mit 10 bis 20 Gew.-% eines Typ Y-Zeoliths hergestellt ist, und der Bestandteil der Erfindung ist.

[0034] In eine Lösung von 200 ml entionisiertem Wasser, 20 g Äpfelsäure und 1 ml eines handelsüblichen Enzyms gab man eine Probe von 50 g eines regenerierten FCC-Gleichgewichts-Katalysators und erwärmte 12 h auf 130°F (54°C) in einem Becher mit Magnetrührer. Während dieses Zeitraums belüftete man die Lösung mit Pressluft. Die Kombination aus Belüftung und Detergens im Enzym verursachte die Entwicklung einer Schaumphase auf der Flüssigkeit. Die Kombination von Belüftung und Schaum trennte die kleinen Partikel aus dem reaktivierten Material ab und transportierte die kleinen Partikel aufwärts zum Becherrand, wo sie abgeschöpft wurden. Nach 12 h wurde der behandelte Katalysator filtriert, gewaschen, um verbleibende Flüssigkeit und Kontaminanten zu entfernen, und getrocknet.

[0035] Der Gleichgewichts-Katalysator (vor der Behandlung) und der reaktivierte Katalysator (nach der Behandlung) wurden jeweils auf einer Micro Activity Testing (MAT)-Einheit bei einem Verhältnis Katalysator zu Öl von 3 : 1, 16 WHSV und 960°F (515°C) unter Verwendung eines Standard-Dieselmotors getestet. Die Aktivität des frischen Katalysators und die Analyseergebnisse für den unbehandelten Ausgangskatalysator und den behandelten Katalysator sind unten im Detail dargestellt (zwei Werte weisen auf zwei Tests hin):

	Vor der Behandlung		Nach der Behandlung	
frische Aktivität	2,8			
Katalysatoraktivität	1,4	1,4	2,3	1,9
Micro Activity Test:				
Konversion	59	59	70	66
Koks-Faktor	1,8	3,1	1,4	1,7
Gas-Faktor	12,1	5,3	2,2	4,9

[0036] Nach intensiven Labortests zur Zeolith-Reaktivierung zur Ermittlung des angemessenen Verfahrens erhielt man fünf Gleichgewichts-Katalysator-Proben aus fünf verschiedenen FCC-Einheiten. Jede der fünf Gleichgewichts-Katalysator-Proben stellten sehr wahrscheinlich Mischungen unterschiedlicher Typen frischen Katalysators von verschiedenen Herstellern dar, da bei den meisten FCC-Einheiten der Typ des zugegebenen frischen Katalysators geändert und auch gelegentlich ein anderer Gleichgewichts-Katalysator zugegeben wird. Es ist jedoch bekannt, dass diese fünf Gleichgewichts-Katalysator-Proben einen großen Bereich an Aktivität und Metallgehalt (Ni/V) aufweisen, da diese Einheiten zur Verarbeitung von Ausgangsstoffen von Dieselöl bis zu Rückstandsöl eingesetzt werden. Der diesen Einheiten zugesetzte frische Katalysator wird jedoch typischerweise 20 bis 30% eines Y- oder USY-Zeoliths mit unterschiedlichen Mengen einer aktiven Matrix aufweisen. Alle fünf Proben wurden auf folgende Weise behandelt:

1. Man regenerierte den Gleichgewichts-Katalysators wie erhalten 4 h in einem Muffelofen bei 1250°F (677°C) unter Verwendung eines sauerstoffhaltigen Gases.
2. Man gab 100 g des regenerierten Gleichgewichts-Katalysators zu 500 cm³ entionisiertem Wasser.
3. Man gab 4 g Hydroxylamin zum Einstellen des pH-Wertes auf 3,8 bis 4,0 bei 71°F (22°C) zu. Man verwendet das Hydroxylamin als Reduktionsmittel, hauptsächlich um den Nickelgehalt auf dem Katalysator zu verringern.
4. Man gab die Probe aus Schritt 3 auf eine Magnetrührer-Heizplatte. Man gab bei 125°F (52°C) 2 g Ammoniumbifluorid und 10 g Äpfelsäure (pH-Wert 3,0) dazu und erhöhte die Temperatur auf 150°F (66°C).
5. Man nahm die Probe nach 2 h bei 125°F (52°C) und 150°F (66°C) von der Rührer-Heizplatte, ließ die Probe absitzen bis sich der Großteil des katalytischen Materials nicht mehr in Suspension befand, das Material mit feiner Partikelgröße und das kolloidale Material aber immer noch in Lösung waren, und dekantierte die Probe, um die feinen noch in Lösung befindlichen Partikel zu entfernen.
6. Man wusch die dekantierte Probe dreimal mit 300 ml entionisiertem Wasser und dekantierte nach jedem Waschen wie oben in Schritt 5 beschrieben. Proben von jeder der fünf reaktivierten Gleichgewichts-Proben wurden getestet und die Ergebnisse sind unten angegeben.
7. Jeweils 40 g der fünf gewaschenen reaktivierten Proben aus Schritt 6 wurden mit 3,64 g Seltenerdelement-Lösung (27,46% Seltenerdeelementoxide bestehend aus 12,23% La₂O₃, 7,22% CeO₂, 5,64% Nd₂O₃, 1,95% Pr₆O₄) in 100 cm³ entionisiertem Wasser ausgerüstet. Nach 2 h bei 190°F (88°C) wusch man die nun mit Seltenerdelementen ausgerüsteten reaktivierten Proben zweimal mit 150 cm³ entionisiertem Wasser und trocknete sie über Nacht in einem Trockenofen und gab sie 1 h bei 1000°F (538°C) in den Muffelofen.
8. Man testete den regenerierten Gleichgewichts-Katalysator, die reaktivierten Proben aus Schritt 6 und die mit Seltenerdelementen ausgetauschten Proben aus Schritt 7 wie unten dargestellt.

[0037] Die Tests wurde auf einer Micro Activity Testing (MAT)-Einheit bei einem Verhältnis Katalysator zu Öl von 3 : 1, 16 WHSV und 960°F (515°C) unter Verwendung eines Standard-Dieselmotors durchgeführt. Die Proben A und C waren Gleichgewichts-Katalysator von FCC-Einheiten zur Verarbeitung von Rückstandsöl. Die Ergebnisse des MAT-Tests zeigten folgendes:

		MAT Testergebnisse		
	Probe	Aktivität	Koksfaktor	Gasfaktor
A	Regeneriertes Gleichgewicht	0,75	7,63	2,04
A	Reaktiviert	1,16	4,36	1,33
A	Seltenerd-ausgerüstet	1,34	4,29	1,01
B	Regeneriertes Gleichgewicht	1,23	2,28	1,58
B	Reaktiviert	1,56	2,23	1,53
B	Seltenerd-ausgerüstet	1,72	2,32	1,69
C	Regeneriertes Gleichgewicht	1,02	4,71	1,50
C	Reaktiviert	1,25	4,39	1,12
C	Seltenerd-ausgerüstet	1,56	3,75	0,97
D	Regeneriertes Gleichgewicht	1,36	3,89	1,33
D	Reaktiviert	2,06	3,01	1,14
D	Seltenerd-ausgerüstet	1,70	3,91	1,45
E	Regeneriertes Gleichgewicht	1,01	1,52	1,21
E	Reaktiviert	1,29	2,48	1,07
E	Seltenerd-ausgerüstet	1,20	3,29	1,17

[0038] Die obigen MAT-Ergebnisse zeigen nicht nur eine Erhöhung der Aktivität aller reaktivierten Proben, sondern auch eine Verbesserung der Selektivität des reaktivierten Katalysators im Vergleich zum regenerierten Gleichgewichtskatalysator. Die Proben A, B und C weisen darauf hin, dass verfügbarer Zeolith vorlag, der mit den Seltenerdelementen ausgetauscht werden konnte, was in einer erhöhten Aktivität und Selektivität resultierte. Auf Grund dieser Ergebnisse nimmt man an, dass der Mechanismus der Reaktivierung eines zeolithischen Katalysators in der Entfernung von Material mit kleiner Partikelgröße aus den zeolithischen Poren besteht. Eine Analyse dieses Materials wies darauf hin, dass es reich ist an Silika und die anderen Katalysator-komponenten, einschließlich Aluminiumoxid, Nickel und Vanadium, enthält. Daraus kann man schließen, dass das porenverstopfende Material in den Zeolithporen während der Herstellung des frischen Katalysators und durch die Migration von Silika während der Fahrzeit der Verarbeitungseinheit abgelagert wird.

[0039] Die obigen Daten weisen darauf hin, dass – entgegen allgemeiner Annahmen – die Aktivität und Selektivität von regeneriertem FCC-Katalysator sehr stark verbessert werden kann. Daher ist es durch Verwendung der vorliegenden Erfindung möglich, den sogenannten zeolithischen Gleichgewichts-Katalysator aus der Verarbeitungseinheit zu entfernen, den Katalysator wie hierin beschrieben zu behandeln und den behandelten Katalysator mit verbesserter Aktivität und Selektivität wieder zu verwenden.

[0040] Es ist anzunehmen, dass der Schlüssel zum erfolgreichen Reaktivierungsverfahren des zeolithischen Katalysators das Entfernen des die Zeolithporen verstopfenden Materials aus den Zeolithporen und das Abtrennen dieses Materials vom reaktivierten zeolithischen Katalysator ist. Das Vorgenannte zeigt, dass das porenverstopfende Material mittels milder Säuren oder Kombinationen von Säuren, die mit dem porenverstopfenden Material reagieren, gelockert werden kann. Die Labordaten zeigen außerdem, dass ein Gemisch milder Säuren wie Ammoniumbifluorid und Äpfelsäure bei einem pH-Wert von 3,5 bis 5 weniger Zeit in Anspruch nehmen als Äpfelsäure alleine.

Reaktivierungsverfahren für Zeolithkatalysatoren

[0041] Bei einem gewerblich anwendbaren Verfahren unter Verwendung des erfindungsgemäßen zeolithischen Reaktivierungsverfahrens mischt man zur Bildung einer Aufschlammung in einem bewegten Kontaktgefäß einen im Wesentlichen kohlenstofffreien, regenerierten FCC- oder TCC-Gleichgewichts-Katalysator mit einer chemischen Lösung, die (ein) Aktivierungsmittel enthält. Nach einer bestimmten Zeit bei einer gewünschten Temperatur überführt man die reaktivierte Aufschlammungslösung in eine Trocknungsstufe. Die reaktivierte Aufschlammungslösung enthält den reaktivierten Katalysator, restliches Aktivierungsmittel, Wasser und solubilisierte und/oder entfernte Kontaminantpartikel in Suspension. Ganz besonders bevorzugt überführt man die bewegte reaktivierte Aufschlammung direkt in eine Wirbelschicht-Trocknungsstufe. Das heißt, man lässt

die bewegte reaktivierte Aufschlämmung nicht absetzen, da dies den entfernten porenverstopfenden Partikel eine Gelegenheit bietet, sich wieder in den Zeolithporen zu verteilen, bevor sie in die Trocknungsstufe überführt werden. Indem man die Bewegung der Aufschlämmung beibehält, können diese feinen Partikel in der Lösung suspendiert bleiben. In der Trocknungsstufe wird das Wasser verdampft, das restliche Aktivierungsmittel wird zersetzt, verbrannt und/oder die Komponenten des Aktivierungsmittels lagern sich auf der Oberfläche des reaktivierten Katalysators ab. Die solubilisierten oder entfernten feinen Partikel werden in der Trocknungsstufe getrocknet und durch Fluidisierung vom behandelten, reaktivierten Katalysator abgetrennt.

[0042] Ein gewerbliches Reaktivierungsverfahren für FCC- oder TCC-Katalysator umfasst das In-Kontakt-bringen eines regenerierten Katalysators in einer bewegten (gerührten oder belüfteten) chemischen Lösung, die ein Aktivierungsmittel aus einer milden Säure, wie Äpfelsäure, oder ein Gemisch milder Säuren, wie Äpfelsäure und Ammoniumbifluorid, enthält, in einem Kontaktgefäß. Nach einer gewissen Zeit bei gewünschter Temperatur wird die behandelte Aufschlämmungslösung des FCC-Katalysators direkt in das Reaktorsystem der FCC- oder TCC-Einheit überführt, wo die Hitze des zirkulierenden Katalysators das Wasser verdampft, die Komponenten des Aktivierungsmittels entweder zersetzt oder auf der Oberfläche des im Regenerator zirkulierenden Katalysators abgelagert und verbrennt und die feinen Partikel, die während der Reaktivierung aus den Zeolithporen entfernt wurden, durch Fluidisierung vom reaktivierten Katalysator abgetrennt werden. Schließlich verlassen diese Fines die Einheit über die Regenerator- oder Reaktorabzugsgase und -dämpfe ebenso wie die anderen Komponenten der Aufschlämmungslösung mit Ausnahme des reaktivierten Katalysators.

[0043] Grobteilige zeolithische Materialien, wie pelletierter oder extrudierter zeolithischer TCC-Katalysator, können auch in Rührgefäßen behandelt werden. Sofern gewünscht können aber auch andere Bewegungsformen, wie Schleudern oder Heizbetten, oder lediglich das Rezirkulieren der chemischen Lösung zum Gefäßsumpf zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Aufwärtsstroms der Chemikalie im Zusammenwirken mit dem Belüftungsmittel eingesetzt werden.

[0044] Gemäß einer Ausführungsform des vorliegenden Reaktivierungsverfahrens ist das bevorzugte Belüftungsmittel Luft, aber andere Gase, wie Stickstoff oder leichte Kohlenwasserstoffgase, die zusammen mit dem Aktivierungsmittel und der Bewegung agieren, können verwendet werden, um die entfernten Partikel in Suspension zu halten.

[0045] [Fig. 1](#) zeigt einen bevorzugten Verfahrensablauf für die Durchführung der vorliegenden Erfindung. Der Fachmann kennt andere Ausstattungsgegenstände, die im Verfahren eingesetzt werden können. Wichtig ist jedoch, dass die für die Ausführung der beschriebenen Funktionen gewählte Ausstattung so beschaffen ist, dass die gewünschten Reaktionen und Ergebnisse erhalten werden. Gemäß dem bevorzugten, in [Fig. 1](#) schematisch dargestellten Batch-Verfahren füllt man Gefäß **3** mit der gewünschten Menge Wasser und gibt Aktivierungsmittel aus den Vorratsbunkern **5** und **6** zu, um den gewünschten pH-Wert auf dem pH-Messgerät **7** einzustellen. Sobald der Flüssigkeitsstand im Reaktionsgefäß **3** eingestellt ist, wird der Rührapparat **4** eingeschaltet und die gewünschte Masse an heißem regeneriertem zeolithischem FCC-Katalysator wird aus dem FCC-Regenerator zur Flüssigkeit im Reaktionsgefäß **3** gegeben. Bei der bevorzugten Vorgehensweise wird heißer regenerierter FCC-Katalysator unter Verwendung des in meinem US-Patent 5,464,591 ("Verfahren und Apparatur zur Kontrolle und Messung des pneumatischen Transfers von Feststoffpartikeln") beschriebenen Apparates aus dem Regeneratorbestand an aktivem Katalysator entnommen. Reaktionsgefäß **3** kann aber auch mit Messvorrichtungen ausgestattet sein, so dass sowohl Flüssigkeit als auch Katalysator und Aktivierungsmittel nach Gewicht zugegeben werden können. Danach gibt man heißen regenerierten Katalysator zu dem flüssigen Aktivierungsmittel, das aus Wasser, welches die gewünschten Mengen an milden Säuren enthält, die bei der Entfernung und/oder Solubilisierung der porenverstopfenden Kontaminanten in den Zeolithporen wirksam sind, besteht. Das Reaktionsgefäß wird durch den mechanischen Rührer **4** und Luft aus Zuleitung **8**, welche in den Sumpf der Flüssigkeit durch ein Verteilernetz injiziert wird, bewegt. Äpfelsäure oder ein Gemisch aus Äpfelsäure und Ammoniumbifluorid aus den Vorratsbunkern **5** und **6** wird unter Gewichtskontrolle zum Reaktionsgefäß **3** gegeben, um den pH-Wert bei einem Wert von 3 bis 7 zu halten, wobei ein pH-Wert von 5,2 bevorzugt ist. Unter Gewichtskontrolle gibt man ein oberflächenaktives Mittel/Detergens aus dem Vorratsbehälter **9** zu, um die Konzentration in einem geeigneten Bereich zu halten, welcher abhängig vom Katalysator und den im Reaktionsgefäß **3** vorliegenden Bedingungen von 1 ppm bis 10 Gew.-% betragen kann. Diese oberflächenaktive Mittel und/oder Detergens bildet einen Schaum, der dabei hilft, die kleinen Kontaminantpartikel in Suspension zu halten. Sofern ein oberflächenaktives Mittel/Detergens zusammen mit Bewegung verwendet wird, weist das Auftreten von Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit im Reaktionsgefäß **3** darauf hin, dass genügend aktives oberflächenaktives Mittel/Detergens in der chemischen Lösung vorliegen. Daher kann, sofern zu irgend einem Zeitpunkt während des Batch-Verfahrens der Schaum verschwindet, weiteres oberflächenaktives Mittel/Detergens zugegeben werden, um die Aktivität des oberflächenaktiven Mittels/Detergens

wieder herzustellen, was das Entfernen der kleinen aus den Zeolithporen freigesetzten Kontaminantenpartikel mittels Suspendieren unterstützt. Der Fachmann weiß, dass dieses System vollkommen automatisiert werden kann und dass die Behälter **5**, **6**, **9** und **3** jeweils mit Messvorrichtungen ausgestattet werden können.

[0046] Das Reaktionsgefäß **3** kann bei Umgebungstemperatur betrieben werden, jedoch ist es bevorzugt, es bei 130°F (54°C) bis 200°F (93°C) zu betreiben; in keinem Fall sollte die Temperatur jedoch die Aktivität des oberflächenaktiven Mittels/Detergens stoppen oder zu einem zerstörerischen Angriff auf die Katalysatorpartikel führen. Die Temperatur im Reaktionsgefäß **3** kann mittels einer externen Heizquelle kontrolliert werden, wie eine Dampfheizschlange oder ein Dampfmantel am Gefäß. Abhängig vom Typ des zu behandelnden zeolithischen Materials und den beim Verfahren verwendeten Chemikalien und Temperaturen, kann die Behandlungszeit von nur 10 Minuten bis zu 36 Stunden betragen, wobei 4 bis 12 Stunden üblich sind.

[0047] Sollten Luftemissionen ein Problem darstellen, kann es sich bei dem Belüftungssystem **8** gewünschtenfalls um ein geschlossenes System handeln.

[0048] Nach Vollendung des Reaktivierungsverfahrens wird die bewegte Aufschlammungslösung direkt vom Sumpf des Reaktionsgefäßes **3** in die FCC-Einheit überführt. Auch wenn sie in jeglichen Teil der Einheit überführt werden kann, ist es bevorzugt, die Aufschlammung in das FCC-Reaktorsystem **2** zu geben, welches als Wirbelschicht-Trocknungsstufe dient.

[0049] Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wirksamkeit des Reaktivierungsverfahrens durch Zugabe einer geeigneten Konzentration von Ammoniumbifluorid zur aktivierenden Flüssigkeit zur Unterstützung der Entfernung von freiem Silika aus den Zeolithporen verbessert werden kann.

[0050] Ein Beispiel einer gewerblichen Anwendung dieses Verfahrens ist eine 25 000 Barrel/Tag (bpd; 3 925 metrische Tonnen/Tag) FCU, die mit Rückstandsöl betrieben wird und welche die Zugabe von 1 # (0,45 kg) frischen Katalysators je Barrel (0,16 metrische Tonnen) Ausgangsmaterial notwendig macht, um die Aktivität und den Gleichgewichts-Katalysatorpegel auf dem gewünschten Niveau zu halten. Diese Einheit benötigt 25 000 (amerikanische) Pfund (11 343 kg) oder 12,5 (amerikanische) Tonnen (11,34 metrische Tonnen) frischen Katalysator pro Tag. Bei einem Lieferpreis von US\$ 1500/t (1016 kg), kostet der frische Katalysator pro Tag US\$ 18 700,00 oder US\$ 0,75 pro Barrel (0,159 metrische Tonnen) Ausgangsmaterial. Unter Einberechnung der Entsorgungskosten von US\$ 200/t (1016 kg) erreichen die Kosten US\$ 0,85 pro Barrel (0,159 metrische Tonnen) Ausgangsmaterial. Es wird geschätzt, dass die Verwendung des vorliegenden Verfahrens die Reaktivierung von 16 000 #/Tag (7260 kg/Tag) erfordern, was eine Reduzierung des Verbrauchs an frischem Katalysator von 6000 #/Tag (2722 kg/Tag) bringt, da etwa 30% des zur Einheit zugegebenen frischen Katalysators als Wasserdampf oder Feinteile verloren geht. Das bedeutet, dass von den 25 000 # (11343 kg), die zur Einheit zugegeben werden, nur 17500 # (7940 kg; 70%) wirksam sind. Damit würden die Kosten für frischen Katalysator auf US\$ 4500/Tag oder US\$ 0,18/bbl (0,159 metrische Tonnen) verringert. Da beim reaktivierten Katalysator keine Verluste auftreten sollten, sollten die 6000 #/Tag (2722 kg/Tag) den Bestand der Einheit aufrecht erhalten und Aktivitätsdifferenzen zwischen frischem und reaktiviertem Katalysator ausgleichen. Wenn 16000 # pro Tag (7260 kg/Tag) regenerierter Katalysator aus Regenerator **1** in Reaktionsgefäß **3** entnommen werden und in einer Aufschlammungskonzentration von 25% resultieren, wird die resultierende Temperatur der Aufschlammung im Reaktionsgefäß **3** bei 180°F (82°C) liegen. Daher wird, so man das Reaktionsgefäß **3** isoliert, kaum eine Notwendigkeit bestehen, während des Reaktivierungszyklus Wärme zuzuführen. Nach Vollendung des Reaktivierungszyklus kann die Aufschlammung zurück in den Reaktor **2** gegeben werden. Wenn die Aufschlammung innerhalb einer Stunde in den FCC-Reaktor oder -Regeneraor überführt wird, beträgt die Erhöhung der Katalysatorzirkulation zwischen 5 und 6 t/m. Das bedeutet eine Erhöhung der Katalysatorzirkulationsrate von 20 bis 25%. Sollte dies nicht akzeptabel sein, kann die Transferzeit erhöht werden, gewünschtenfalls auf bis zu 24 Stunden. Ohne Einrechnung der Grundkosten betragen die Verfahrenskosten mit einer wie oben beschriebenen Vorort- oder integrierten FCC- oder TCC-Katalysator-Reaktivierungsanlage weniger als die Hälfte der Kosten des frischen Katalysators, so dass der Raffinateur in diesem Fall US\$ 3 000 000,00 pro Jahr und mehr einsparen kann.

[0051] Während die obige Beschreibung der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf ein Katalysator-Reaktivierungsverfahren im Batch-Typ gegeben wurde, wird der Fachmann erkennen, dass das vorliegende Verfahren auch auf kontinuierlicher Basis durchgeführt werden kann, indem man eine kontinuierliche Zugabe von regeneriertem Katalysator in das Reaktionsgefäß **3** durchführt und kontinuierlich bewegte Aufschlammung daraus für die Überführung in eine Wirbelschicht-Trocknungsstufe, wie oben beschrieben, entnimmt.

[0052] Wie oben beschrieben handelt es sich bei der bevorzugten Wirbelschicht-Trocknungsstufe um den Re-

aktor- oder Regeneratorabschnitt der FCC- oder TCC-Einheit; der Fachmann wird jedoch verstehen, andere Wirbelschicht-Trocknungssysteme, z. B. einen Katalysator-Sprühtrockner oder einen Katalysator-Kalzinierofen, einzusetzen, um die Trocknung der Aufschlämmung und die Abtrennung der feinen Kontaminantenpartikel vom behandelten reaktivierten Katalysator zu bewirken. Ganz besonders bevorzugt ist das vorliegende Verfahren in eine Verarbeitungseinheit integriert, aber es können Situationen auftreten, in denen es vorteilhaft ist, die Reaktivierung des regenerierten Katalysators gemäß dem vorliegenden Verfahren nicht vor Ort vorzunehmen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Aktivität eines Zeolith-enthaltenden, teilchenförmigen Crack-Katalysators, welcher Kontaminanten enthält, die die Poren des Zeolithen verstopfen und die Aktivität des Katalysators nachteilig beeinflussen, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- a. Regenerieren eines verbrauchten, in einer Kohlenwasserstoff-Crackeinheit verwendeten Crack-Katalysators, um kohlenstoffhaltige Ablagerungen daraus zu entfernen;
- b. Entfernen eines Teils des regenerierten Katalysators aus dem zirkulierenden Katalysatorbestand der Einheit;
- c. Bildung einer Aufschlämmung dieses Anteils an regeneriertem Katalysator in einer Flüssigkeit, die wenigstens ein aktivierendes Mittel enthält, welches unter Säuren, Detergenzien und oberflächenaktiven Substanzen ausgewählt ist, wobei das Mittel das Solubilisieren oder Entfernen der Kontaminanten bewirkt;
- d. Bewegen der Aufschlämmung in einer Bewegungszone unter aktivierenden Bedingungen, die ein Solubilisieren oder Entfernen der Kontaminanten vom Katalysator und ein Suspendieren dieser Kontaminanten in dieser Flüssigkeit bewirken;
- e. Entnehmen der bewegten Aufschlämmung, welche die solubilisierten oder entfernten Kontaminanten, oder beide, suspendiert in der Flüssigkeit enthält, aus der Bewegungszone, Überführen der entnommenen Aufschlämmung in eine Wirbelschicht-Trocknungsstufe, ohne dass der Aufschlämmung die Möglichkeit gegeben wird sich abzusetzen, wobei man die überführte Aufschlämmung, welche die suspendierten Kontaminanten enthält, einer Wirbelschicht-Trocknung unterwirft, die ein Verdampfen der Flüssigkeit und ein Abtrennen der solubilisierten oder entfernten Kontaminanten vom Katalysator oder ein Ablagern auf der Katalysatoroberfläche bewirkt, wobei man einen behandelten, reaktivierten Zeolith-enthaltenden Katalysator erhält, der einen Grad an Crack-Aktivität aufweist, der größer ist als die Crack-Aktivität des zirkulierenden, aktiven Katalysatorbestands.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der regenerierte Katalysator ein FCC-Katalysator ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin der regenerierte Katalysator ein TCC-Katalysator ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin der regenerierte Katalysator ein zeolithisches Additiv enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin die solubilisierten oder entfernten Kontaminanten aus dem Verfahren durch Fluidisierung entfernt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, worin das aktivierende Mittel Äpfelsäure, Ammoniumbifluorid, Essigsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure, ein Enzym, ein oberflächenaktives Mittel, ein Detergenz oder eine Mischung davon ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin die aktivierenden Bedingungen eine erhöhte Temperatur unterhalb 212°F (100°C), aber nicht oberhalb der Deaktivierungstemperatur des Mittels, umfassen.

8. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend weiterhin das Inkontaktbringen des behandelten, reaktivierten Katalysators mit einem Kohlenwasserstoff-Feedstock in dieser Einheit.

9. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Kohlenwasserstoff-Crackeinheit eine Fließbett-Crackeinheit ist, die einen zirkulierenden, aktiven Katalysatorbestand aufweist, wobei ein Teil des regenerierten Katalysators aus dem zirkulierenden Katalysatorbestand entnommen wird und zur Bildung einer Aufschlämmung verwendet wird, und wobei die bewegte Aufschlämmung, welche solubilisierter oder entfernter Kontaminanten enthält, in den zirkulierenden Katalysatorbestand überführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin die solubilisierten oder entfernten Kontaminanten aus dem Verfahren durch Verflüssigen entfernt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 9, worin das Mittel Äpfelsäure, Ammoniumbifluorid, Essigsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure, ein Enzym, ein oberflächenaktives Mittel, ein Detergenz oder eine Mischung dieser Mittel ist.
12. Verfahren nach Anspruch 9, worin die aktivierenden Bedingungen eine erhöhte Temperatur unterhalb 212°F (100°C), aber nicht oberhalb der Deaktivierungstemperatur dieses Mittels umfassen.
13. Verfahren nach Anspruch 9, worin der Slurry in den Reaktorbereich einer FCU überführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 9, worin der Slurry in den Regeneratorbereich einer FCU überführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 9, worin dieser Slurry außer dem frischen Katalysator oder FCC-Additiven den Gleichgewichts-Katalysator enthält.
16. Verfahren nach Anspruch 1 oder 9, worin das Bewegen mechanisch durch Einführen von Gas in den Slurry oder eine Kombination von Beidem erfolgt.
17. Verfahren nach Anspruch 1 oder 9, worin der behandelte Katalysator einem Austauschprozess für Seltenerd-Elemente unterworfen wird, um ein oder mehrere Seltenerd-Elemente in den Zeolithen einzubringen.
18. Verfahren nach Anspruch 1, worin der regenerierte Katalysator kontinuierlich aus dem aktiven, zirkulierenden Katalysatorbestand entfernt und die bewegte Aufschlammung kontinuierlich in die Wirbelschicht-Trocknungsstufe überführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 1 oder 9, worin die bewegte Aufschlammung direkt in die Wirbelschicht-Trocknungsstufe überführt wird, ohne der Aufschlammung die Möglichkeit zu geben sich abzusetzen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

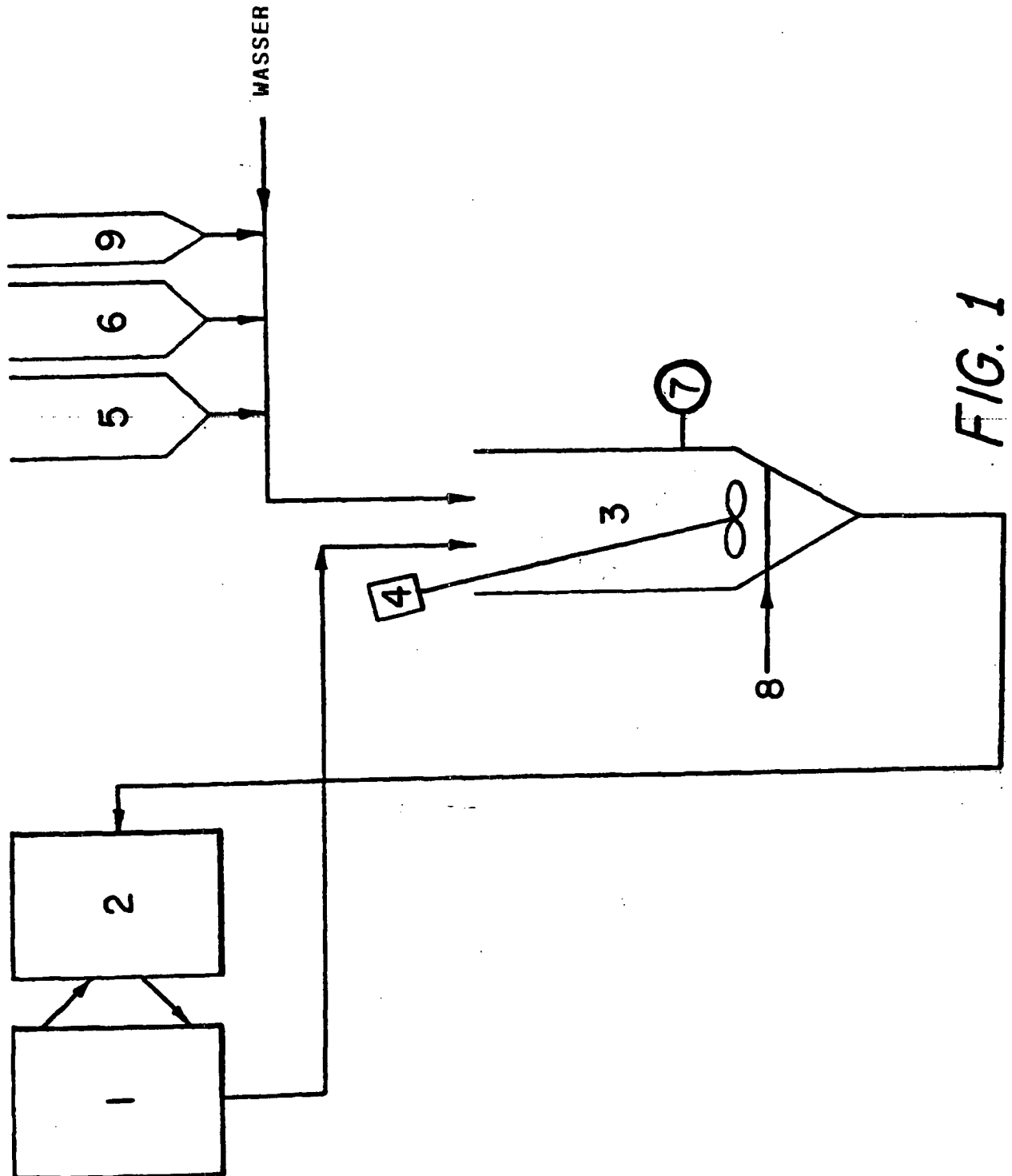


FIG. 1