



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 27 592 T2** 2007.12.27

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 399 386 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C01F 7/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 27 592.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/43922**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 987 073.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/042210**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.11.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **30.05.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.03.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.12.2007**

(30) Unionspriorität:
717753 21.11.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:
**Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag, NL**

(72) Erfinder:
**CARRUTHERS, James Donald, Fairfield, CT
06430, US; KAMENETZKY, Eduardo Alberto,
Stamford, CT 06906, US; ACHORN, Peter John,
Fairfield, CT 06430, US**

(74) Vertreter:
**Jung, Schirdewahn, Grünberg, Schneider
Patentanwälte, 80538 München**

(54) Bezeichnung: **EINE NEUE ALUMINIUMHYDROXIDPHASE UND DARAUS HERGESTELLTE KATALYSATOREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf eine neu entdeckte Aluminiumtrihydroxidphase. Diese Erfindung bezieht sich ferner auf aus dieser neuen Aluminiumtrihydroxidphase hergestellte Katalysatoren, welche Katalysatoren spezifisch formuliert werden können, um verbesserte Leistungseigenschaften für eine große Anzahl von Kohlenwasserstoffverarbeitungsverfahren zu gewährleisten. Diese Erfindung bezieht sich auch auf Verfahren zur Herstellung dieser neuen Aluminiumtrihydroxidphase und auf daraus hergestellte Katalysatoren und auf ein Verfahren zur Verbesserung der Aktivität von Katalysatoren mit einem Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Träger.

Allgemeiner Stand der Technik

[0002] Der Stand der Technik, welcher sich auf Aluminiumoxid-enthaltende Träger, die Imprägnierung derartiger Träger mit verschiedenen katalytisch wirksamen Metallen, Metallverbindungen und/oder Promotoren und auf verschiedene Verwendungen derartiger imprägnierter Träger als Katalysatoren bezieht, ist umfangreich und verhältnismäßig gut entwickelt. Als einige wenige der vielen beispielhaften Veröffentlichungen auf diesen Gebieten können die folgenden US-Patente erwähnt werden, die alle hierin durch Bezugnahme für alle Zwecke aufgenommen sind, als ob sie vollständig angeführt wären: US-Patente Nr. 2,838,444; 2,935,463; 2,973,329; 3,032,514; 3,058,907; 3,124,418; 3,152,865; 3,232,887; 3,287,280; 3,297,588; 3,328,122; 3,493,493; 3,623,837; 3,749,664; 3,778,365; 3,897,365; 3,909,453; 3,983,197; 4,090,874; 4,090,982; 4,154,812; 4,179,408; 4,255,282; 4,328,130; 4,357,263; 4,402,865; 4,444,905; 4,447,556; 4,460,707; 4,530,911; 4,588,706; 4,591,429; 4,595,672; 4,652,545; 4,673,664; 4,677,085; 4,732,886; 4,797,196; 4,861,746; 5,002,919; 5,186,818; 5,232,888; 5,246,569; 5,248,412 und 6,015,485.

[0003] Obwohl der Stand der Technik eine kontinuierliche Modifizierung und Verfeinerung derartiger Katalysatoren zur Verbesserung ihrer katalytischen Aktivität zeigt und obwohl in manchen Fällen in hohem Maße wünschenswerte Aktivitäten tatsächlich erzielt wurden, besteht ein kontinuierlicher Bedarf in der Industrie an Katalysatoren mit noch höherer Aktivität, welche durch die vorliegende Erfindung bereitgestellt werden.

[0004] Ein Großteil der Bemühungen zur Entwicklung von Katalysatoren mit höherer Aktivität ist auf die Entwicklung von Trägern gerichtet, welche die katalytische Aktivität von Metallen, welche darauf abgelagert werden, verbessern. In einer überwiegenden Anzahl von Anwendungen ist das für einen Träger ausgewählte Material Aluminiumoxid, am häufigsten γ -Aluminiumoxid, aber Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Komposite, Zeolithe und verschiedene andere anorganische Oxide und Komposite hievon wurden und werden als Trägermaterialien angewandt.

[0005] Im Fall von Aluminiumoxid haben verschiedene Forscher Verfahren zur Herstellung von Trägern mit verschiedenen spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößenverteilungen entwickelt, welche, wenn geeignete Metalle angewandt werden, für die Katalysierung einer gewünschten Reaktion eines speziellen Ausgangsmaterials besonders geeignet sind, sei es, daß die Reaktion auf eine Hydrosulfurierung, Hydrodemetallierung, ein Hydrocracken, ein Reformen, eine Isomerisierung und dergleichen gerichtet ist.

[0006] In den meisten Fällen werden die γ -Aluminiumoxidträger durch Aktivierung (üblicherweise Calcinierung) von Pseudo-Boehmit (AlOOH) als Ausgangsmaterial hergestellt. In seltenen Fällen wird der Träger aus einem der bislang bekannten Aluminiumtrihydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Gibbsite, Bayerit oder Nordstrandit gebildet. Wenn Bayerite oder Nordstrandit als Ausgangsmaterial verwendet wird, besitzt das erhaltene dehydratisierte Aluminiumoxid eine Struktur, welche sich von der des typischeren γ -Aluminiumoxids unterscheidet, die oft als η -Aluminiumoxid bezeichnet wird; für Gibbsite kann das Aluminiumoxidprodukt ein χ -Aluminiumoxid sein. Jedes dieser Zwischenaluminiumoxide besitzt Texturen (Porositäten und spezifische Oberflächen), welche sich von der des üblicheren γ -Aluminiumoxids unterscheiden. Sie leiden jedoch im allgemeinen unter einer niedrigeren thermischen Stabilität als γ -Aluminiumoxid; bei einem spezifischen Dehydratisierungs- und Calcinierungsverfahren ist der Verlust an spezifischer Oberfläche für diese Aluminiumoxide viel größer als er bei γ -Aluminiumoxid auftreten würde. Das US-Patent Nr. 6,015,485 zeigt einen Weg, die Textur von auf γ -Aluminiumoxidträger basierenden Katalysatoren durch die in situ-Synthese eines kristallinen Aluminiumoxids auf dem γ -Aluminiumoxidbasisträger zu verbessern. Aufgrund dieser Lehre wurden eine höhere Aktivität aufweisende Katalysatoren hergestellt.

[0007] Als ein Beispiel für den Bedarf von Katalysatoren mit einer höheren Aktivität kann der Bedarf an einem

eine höhere Aktivität aufweisenden Hydrocracking-Katalysator für die erste Stufe erwähnt werden. In einem typischen Hydrocrackingverfahren werden Kohlenwasserstoffe mit einem höheren Molekulargewicht in ein geringeres Molekulargewicht aufweisende Fraktionen in Gegenwart eines Hydrocracking-Katalysators umgewandelt, bei welchem es sich üblicherweise um einen mit Edelmetall imprägnierten Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Zeolith handelt. Hydrocracking-Katalysatoren, welche Stand der Technik sind, besitzen eine sehr hohe Aktivität und sind fähig, hohe Volumendurchsätze zu cracken. Derartige Katalysatoren sind jedoch gegenüber Verunreinigungen, wie Schwefel, Metalle und Stickstoffverbindungen in hohem Maße empfindlich, welche daher aus dem Kohlenwasserstoffstrom vor dem Cracken entfernt werden müssen. Dies erfolgt in Hydrocrackingverfahren der ersten Stufe, wie einer Hydrodenitrierung, einer Hydrosulfurierung und einer Hydrometallicierung. Hydrotreating-Katalysatoren, welche in diesen Verfahren angewandt werden, sind typischerweise eine Kombinationen aus mit Gruppe VIB- und Gruppe VIII-Metall imprägniertem Aluminiumoxidsubstrat. Hydrotreating-Katalysatoren des Standes der Technik sind jedoch nicht ausreichend aktiv, um eine Verarbeitung der gleich hohen Volumsdurchsätze, wie sie durch die Hydrocracking-Katalysatoren verarbeitet werden können, zu erlauben. Als solche bilden die ersten Stufen des Hydrocrackingverfahrens einen Flaschenhals im gesamten Hydrocrackingverfahren, welcher beispielsweise durch die Größe der Hydrotreating-Einheit relativ zur Hydrocracking-Einheit kompensiert werden muß.

Beschreibung der Erfindung

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird in einem Aspekt eine neu entdeckte Aluminiumtrihydroxidphase bereitgestellt, welche durch Heißalterung eines geformten und calcinierten Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Trägers aus einem amorphen aluminiumreichen Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Pulver in einer sauren wäßrigen Umgebung hergestellt wird. Diese neu entdeckte Aluminiumtrihydroxidphase, die hierin als "Kamenetsit" bezeichnet wird, kann von den drei zuvor bekannten Phasen, Gibbsite, Bayerit und Nordstrandit durch Röntgenbeugungsanalyse unterschieden werden. Beim Unterwerfen unter das Trocknen und das Calcinieren bildet Kamenetsit ein Material, welches sich von anderen Trägern in der Textur und in der Struktur unterscheidet. Die aus diesem Material hergestellten Träger zeigen eine außerordentlich hohe katalytische Aktivität bei vielen Hydrotreating- und Non-Hydrotreating-Reaktionen. Tatsächlich kann durch geeignete Einstellung der bei der Herstellung von Kamenetsit verwendeten Alterungsbedingungen die endgültige Textur des Katalysators auf eine spezifische katalytische Anwendung maßgeschneidert werden. Es gibt den Beweis, daß Katalysatoren, welche die gleichen aktiven Metalle und die gleichen Beladungen an aktiven Metallen aufweisen, bei bestimmten Erdölaustragsmaterialien in Abhängigkeit von der Größe und der Konzentration der kristallinen Aluminiumoxidteilchen, welche aus unterschiedlichen Kamenetsit-enthaltenden Trägervorläufern hergestellt werden, unterschiedliche Leistung zeigen.

[0009] Ferner wird in dieser Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Kamenetsit aus amorphem aluminiumoxidreichem Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Pulver bereitgestellt. Dieses Verfahren umfaßt Verfahrensschritte, welche jenen ähnlich sind, die in einem früheren Patent (US 6,015,485) gelehrt werden. In der vorliegenden Erfindung ist das Ausgangsmaterial jedoch von jenem, das in US 6,015,485 verwendet wurde, verschieden, und das Produkt des Verfahrens kann durch die Größe und die Konzentration der hergestellten kristallinen Aluminiumoxidteilchen und der Leistung der aus dem hergestellten Träger erhaltenen Katalysatoren unterschieden werden.

[0010] In einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung hochaktive Katalysatoren bereit, welche Träger basierend auf Kamenetsit umfassen und welche mit einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe VIB oder der Gruppe VIII des Periodensystems imprägniert sind.

[0011] Zusätzlich zu den vorstehenden Katalysatoren stellt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Verbesserung der Aktivität einer Katalysatorzusammensetzung bereit, welche einen teilchenförmigen porösen Träger umfaßt, der Siliciumoxid-Aluminiumoxid und amorphes Aluminiumoxid umfaßt, und mit einem oder mehreren katalytisch aktiven Metallen imprägniert ist, durch die Schritte von:

- (1) Befeuchten der Katalysatorzusammensetzung durch Inkontaktbringen mit einem Chelatbildner in einer Trägerflüssigkeit;
- (2) Altern des so befeuchteten Ausgangsmaterials im feuchten Zustand;
- (3) Trocknen des so gealterten Substrats bei einer Temperatur und unter Bedingungen, um im wesentlichen die Trägerflüssigkeit zu verflüchtigen; und
- (4) Calcinieren des so getrockneten Substrats.

[0012] Dieses Verfahren kann leicht auf existierende Katalysatoren angewandt werden, welche einen teilchenförmigen porösen Träger umfassen, der Siliciumoxid-Aluminiumoxid und amorphes Aluminiumoxid ent-

hält, oder es kann in einem katalytischen Herstellungsverfahren angewandt werden, welches gleichzeitig mit und/oder auf die Imprägnierung des Siliciumoxid-Aluminiumoxid und amorphes Aluminiumoxid enthaltenden Trägers mit einem oder mehreren katalytisch aktiven Metallen und/oder Verbindungen hievon angewandt wird. Zusätzlich kann das Verfahren verwendet werden, um die Aktivität von verbrauchten Katalysatoren während der Regeneration zu verbessern, welche verbrauchten Katalysatoren einen teilchenförmigen porösen Träger umfassen, der Siliciumoxid-Aluminiumoxid und amorphes Aluminiumoxid enthält, wobei der verbrauchte Katalysator auf die Entfernung von kohlenwasserstoffhaltigen Ablagerungen davon, wie im obigen Schritt (1) befeuchtet wird, gefolgt von den Schritten (2), (3) und (4).

[0013] Es wird angenommen (ohne sich an irgendeine bestimmte Theorie binden zu wollen), daß bei Durchführen dieser Schritte in der angegebenen Reihenfolge eine Wechselwirkung zwischen wenigstens dem Siliciumoxid-Aluminiumoxid, dem amorphen Aluminiumoxid, dem Chelatbildner und der wäßrigen Säure stattfindet, welche, wenn diese den Temperatur- und Zeitbedingungen des Alterungsschritts unterworfen werden, zum Auftreten von Kamenetsit führen. Beim Trocknen und Calcinieren des Produkts aus dieser Reaktion wird eine kristalline Phase von Aluminiumoxid, welche von der in US 6,015,485 hergestellten aufgrund der Größe und der Konzentration der kristallinen Aluminiumoxidteilchen unterschieden werden kann, hergestellt. Die Kristallitgröße an der Katalysatoroberfläche kann mittels gut bekannter Verfahren, umfassend die Transmissionselektronenmikroskopie, gemessen werden.

[0014] Gleichzeitig mit dem Auftreten dieser kristallinen Phase wird auch ein Anstieg in der spezifischen Oberfläche des Katalysators erzielt. Zusätzlich wird in bevorzugten Ausführungsformen eine Struktur mit einem Porositätsspitzenwert in einer ersten Region der Porengröße von 40 Å oder darunter und stärker bevorzugt im Bereich von 20 Å bis 40 Å, gemessen durch Stickstoffporosimetrie unter Verwendung der Desorptionsisotherme, gebildet.

[0015] Die erhaltenen, eine hohe Aktivität aufweisenden Katalysatoren finden Anwendung auf einer Vielzahl von Gebieten, wie sie in vielen der zuvor einverleibten Referenzstellen detailliert beschrieben sind. Eine besonders bevorzugte Anwendung ist jene als Hydrocracking-Katalysator der ersten Stufe bei der Hydrodenitrierung, der Hydrodesulfurierung und der Hydrometallierung.

[0016] Diese und andere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden von den Durchschnittsfachleuten durch Lesen der folgenden detaillierten Beschreibung leichter verstanden werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0017] [Fig. 1](#) zeigt die FTIR-Spektren des Aluminiumtrihydroxids der vorliegenden Erfindung, gealtert bei 90°C während 1 Tag und während 25 Tagen, und ein Spektrum eines 25 Tage gealterten Materials, von welchem ein Spektrum von einem 1 Tag gealterten Material subtrahiert wurde.

[0018] [Fig. 2](#) zeigt die FTIR-Spektren für Boehmit, Bayerit, Gibbsit und Nordstrandit.

[0019] [Fig. 3](#) zeigt ein 22 Stunden Scan-Röntgenbeugungsmuster für die während 25 Tagen bei 90°C gealterte Probe. Die markierten Linien entsprechen Kamenetsit. Mehrere nicht markierte Linien, die unterhalb des 5Å d-Abstandes vorliegen, beruhen auf organischen Spezies, die in der ofengetrockneten Probe vorhanden sind. Es gibt auch breite Beugungslinien, die dem γ-Aluminiumoxidträger und den aktiven Metalloxiden zuzurechnen sind.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

A. Neue Aluminiumtrihydroxidphase (Kamenetsit)

Ausgangsmaterial

[0020] Das bevorzugte Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kamenetsit ist Siliciumoxid-Aluminiumoxidpulver, welches einen wesentlichen Prozentsatz an amorphem Aluminiumoxid enthält. Eine meßbare Konzentration an Kamenetsit kann aus einem Pulver hergestellt werden, welches so wenig wie 4 Gew.-% Siliciumoxid und als Rest Aluminiumoxid umfaßt, wovon wenigstens etwa 20 Gew.-% amorphes Aluminiumoxid sind, und aus einem Pulver, welches so viel wie 8 Gew.-% Siliciumoxid und als Rest Aluminiumoxid umfaßt, wovon wenigstens etwa 30 Gew.-% amorphes Aluminiumoxid sind. Vorzugsweise enthält das Ausgangsmaterial von etwa 5 Gew.-% bis etwa 7 Gew.-% Siliciumoxid und als Rest Aluminiumoxid, wobei etwa 20 Gew.-% bis etwa

50 Gew.-% des Aluminiumoxids amorph sind.

Herstellungsverfahren

[0021] Die neue Aluminiumhydroxidphase dieser Erfindung kann hergestellt werden durch:

- (1) Befeuchten des Ausgangsmaterials durch Inkontaktbringen mit einem Chelatbildner in einer Trägerflüssigkeit und einer sauren Lösung einer Metallverbindung;
- (2) Altern des so befeuchteten Ausgangsmaterials im feuchten Zustand bei Bedingungen (d.i. eine Kombination aus Temperatur und Dauer des Alterns), welche die gewünschte Menge an Kamenetsit liefern werden, vorzugsweise bei Temperaturen von mehr als 50°C während 1 bis 10 Tagen;
- (3) Trocknen des so gealterten Ausgangsmaterials bei einer Temperatur und unter Bedingungen, um die Trägerflüssigkeit im wesentlichen zu verflüchtigen; und
- (4) Calcinieren des so getrockneten Materials.

[0022] Chelatbildner, welche für die Verwendung in diesen Verfahren geeignet sind, umfassen jene, von denen bekannt ist, daß sie stabilere Komplexe mit Übergangsmetallen und Aluminium ausbilden und daher im Hinblick darauf höhere Stabilitätskonstanten besitzen. Besonders bevorzugt für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Derivate hiervon, einschließlich beispielsweise N-Hydroxyethylendiamintetraessigsäure und Diammoniumethylendiamintetraessigsäure. Ebenfalls geeignet sind Tris(2-aminoethyl)amin und Triethylentetraamin. Andere Kandidaten umfassen Diethylentriaminpentaessigsäure, Cyclohexandiamintetraessigsäure, Ethylenglycol-bis-(beta-aminoethylether)-N,N'-tetraessigsäure, Tetraethylenpentaamin und dergleichen. Die Eignung der anderen Chelatbildner kann von den Fachleuten leicht bestimmt werden, indem diese eine Ausgangsmaterialprobe gemäß der vorliegenden Erfindung behandeln und anschließend vor dem Trocknen und dem Calcinieren der Probe mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops oder Röntgenbeugung ermitteln, ob Kamenetsit mit geeigneter Kristallitgröße ausgebildet wurde oder nicht.

[0023] Die angewandte Menge an Chelatbildner ist nicht kritisch, um Kamenetsit herzustellen, aber sie hat einen Einfluß auf die hergestellte Menge. Breit variierende Mengen von Chelatbildner können eingesetzt werden, in Abhängigkeit von einer Anzahl von Faktoren, wie der Löslichkeit in der Trägerflüssigkeit, der Art des Katalysatorträgers und der imprägnierten Metalle oder der darauf zu imprägnierenden Metalle. Im allgemeinen sollte das Ausgangsmaterial durch eine Trägerflüssigkeit befeuchtet werden, welche den Chelatbildner in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gramm Chelatbildner pro Gramm an Ausgangsmaterial umfaßt.

[0024] Das Material kann durch jedes beliebige herkömmliche Verfahren, wie durch Eintauchen oder Sprühen befeuchtet werden. Um eine adäquate Infiltration des Chelatbildners sicherzustellen, wird ein Eintauchen, gefolgt von einer Tränkperiode bevorzugt. Die bevorzugte Trägerflüssigkeit ist Wasser oder eine Wasser/Ammoniak-Lösung.

[0025] Die Zeitdauer, die erforderlich ist, um das feuchte Ausgangsmaterial zu altern, ist eine Funktion der Temperatur während der Alterung. Bei Raumtemperatur wird es bevorzugt, das befeuchtete Substrat während wenigstens 30 Tagen, stärker bevorzugt wenigstens 60 Tagen, zu altern. Mit steigender Temperatur verringert sich die erforderliche Alterungsdauer. Bei 80°C wird es bevorzugt, das befeuchtete Material während wenigstens 2 Tage, stärker bevorzugt während wenigstens 3 Tage, zu altern. Vorzugsweise wird das Altern bei einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 90°C durchgeführt.

[0026] Daraufgehend wird das gealterte Material getrocknet, um die Trägerflüssigkeit im wesentlichen zu entfernen. Es wird bevorzugt, daß das Trocknen zunächst langsam und dann rasch bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 100°C bis 250°C stattfindet. Vorzugsweise wird eine Umluftheizeinrichtung verwendet, um das Trocknen auf eine bevorzugte Dauer von weniger als 1 Stunde zu beschleunigen.

[0027] Das so getrocknete Material wird anschließend unter Bedingungen, welche den Fachleuten gut bekannt sind, calciniert. Vorzugsweise erfolgt die Calciniierung jedoch in zwei Stufen, einer ersten Stufe bei niedrigerer Temperatur, worin die Temperatur ausreichend hoch ist, um jeden verbliebenen Chelatbildner auszu-treiben oder zu zersetzen, aber welche nicht so hoch ist, daß die Chelatbildner verbrennen, um kohlenstoffhaltige Ablagerungen auszubilden. Die Temperatur der ersten Stufe wird in Abhängigkeit von dem jeweiligen Chelatbildner variieren, aber typischerweise wird eine Temperatur im Bereich von 250°C bis 350°C ausreichend sein. Nachdem jedweder verbliebener Chelatbildner im wesentlichen entfernt ist, kann der Katalysator anschließend unter den normalen höheren Temperaturbedingungen, die üblicherweise angewandt werden, calciniert werden.

B. Katalysatoren

Verfahren zur Herstellung von Kamenetsit-enthaltenden Katalysatoren

[0028] Das vorstehend beschriebene Verfahren zur Herstellung von Kamenetsit kann zur Herstellung eines fertigen Katalysators adaptiert werden. Das Ausgangsmaterial kann zuerst in die gewünschte Trägerform durch Verfahren, welche den Fachleuten bekannt sind, übergeführt werden. Der geformte calcinierte Träger kann anschließend mit dem Chelatbildner/der Trägerflüssigkeit entweder vor der, gleichzeitig mit der und/oder auf die Imprägnierung des Trägers mit den geeigneten katalytisch aktiven Metallen folgend, befeuchtet werden, gefolgt von den Schritten (2) bis (4), wie sie vorstehend beschrieben sind. Es ist nur wichtig sicherzustellen, daß der Alterungsschritt stattfindet, während der imprägnierte Träger mit der Trägerflüssigkeit für den Chelatbildner und der sauren Lösung von Imprägnierungsmetallen feucht ist.

Katalytisch aktive Metalle

[0029] Die vorliegende Erfindung ist auf Katalysatoren anwendbar, welche mit einem oder mehreren einer großen Vielzahl von katalytisch aktiven Metallen imprägniert sind, welche den Fachleuten gut bekannt sind, wie sie beispielsweise durch zahlreiche, hierin einverlebte Referenzstellen veranschaulicht werden. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung umfassen "katalytisch aktive Metalle" sowohl die Metalle als solche, als auch Metallverbindungen. Zusätzlich zu den katalytisch aktiven Metallen können die Katalysatoren auch mit einem oder mehreren gut bekannten Promotoren, wie Phosphor, Zinn, Siliciumoxid und Titan (einschließlich Verbindungen hiervon) imprägniert werden.

[0030] Typischerweise sind die katalytisch aktiven Metalle Übergangsmetalle, welche von der Gruppe bestehend aus den Gruppe VIB-Metallen, den Gruppe VIII-Metallen und Kombinationen hiervon ausgewählt sind. Die spezifische Auswahl des Metalls (der Metalle), des Promotors (der Promotoren) und der Beladungen hängt selbstverständlich von der gewünschten Endverwendung des Katalysators ab und diese Variablen können durch den Fachmann, basierend auf der Endanwendung, leicht eingestellt werden. Als spezifische Beispiele hiervon können die folgenden erwähnt werden (Gew.-% bezieht sich auf das Gesamtkatalysatorgewicht):

Hydrotreating-Verfahren

– Hydrodenitrierung

Ni und/oder Co und vorzugsweise Ni in einer Menge bis zu 7 Gew.-%
berechnet als NiO und/oder CoO
Mo und/oder W, vorzugsweise Mo in einer Menge bis zu 35 Gew.-%, berechnet als MoO₃ und/oder WO₃
wahlweise P und vorzugsweise einschließlich P, in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, berechnet als P₂O₅

- Hydrodesulfurierung
 Ni und oder Co und vorzugsweise Co, in einer Menge bis zu 9 Gew.-%
 berechnet als NiO und/oder CoO
 Mo und/oder W, vorzugsweise Mo in einer Menge bis zu 35 Gew.-%, berechnet als MoO₃ und/oder WO₃
 wahlweise P und vorzugsweise einschließlich P, in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, berechnet als P₂O₅
- Hydrometallierung
 wahlweise Ni und/oder Co und vorzugsweise einschließlich Ni und/oder Co, in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, berechnet als NiO und/oder CoO
 Mo und/oder W, vorzugsweise Mo, in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, berechnet als MoO₃ und/oder WO₃
 wahlweise P und vorzugsweise einschließlich P, in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, berechnet als P₂O₅
- Hydroumwandlung
 Ni und/oder Co und vorzugsweise Ni, in einer Menge bis zu 5 Gew.-%
 berechnet als NiO und/oder CoO
 Mo und/oder W, vorzugsweise Mo, in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, berechnet als MoO₃ und/oder WO₃
 wahlweise P und vorzugsweise einschließlich P, in einer Menge bis zu 6 Gew.-%, berechnet als P₂O₅
- Hydrocracken
 Ni und/oder Co und vorzugsweise Ni, in einer Menge bis zu 5 Gew.-%
 berechnet als NiO und/oder CoO
 Mo und/oder W, vorzugsweise Mo, in einer Menge bis zu 20 Gew.-%
 berechnet als MoO₃ und/oder WO₃
 wahlweise P und vorzugsweise einschließlich P, in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, berechnet als P₂O₅
- Hydrierung/Dehydrierung
 ein Edelmetall und vorzugsweise Pt oder Pt in Kombination mit Rh, in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, berechnet auf elementarer Basis
- Reforming
 ein Edelmetall und vorzugsweise Pt oder Pt in Kombination mit einem weiteren Edelmetall, wie Re und/oder Ir, und/oder Sn, in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, berechnet auf elementarer Basis

Non-Hydrotreating-Verfahren

- Isomerisierung ein Edelmetall und vorzugsweise Pt oder Pt in Kombination mit einem weiteren Edelmetall, in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, berechnet auf elementarer Basis
- Claus-Verfahren Ni und/oder Co und vorzugsweise Ni, in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, berechnet als NiO und/oder CoO
Mo und/oder W, vorzugsweise Mo, in einer Menge bis zu 20 Gew.-%
berechnet als MoO₃ und/oder WO₃
wahlweise P und vorzugsweise einschließlich P, in einer Menge bis zu 6 Gew.-%, berechnet als P₂O₅

[0031] Derartige Katalysatoren werden durch Imprägnieren der Träger mit den geeigneten Komponenten, gefolgt von verschiedenen Trocknungs-, Sulfidierungs- und/oder Calcinierungsschritten, wie sie für die geeignete Endverwendung benötigt werden, hergestellt. Eine derartige Katalysatorherstellung ist im allgemeinen den Fachleuten auf diesem Gebiet gut bekannt, wie es durch die zahlreichen, zuvor einverlebten Referenzstellen veranschaulicht wird und weitere Details können durch Bezugnahme darauf oder zahlreiche andere Referenzarbeiten, die für dieses Gebiet verfügbar sind, erhalten werden.

Katalysatorregenerierung

[0032] Wie vorstehend angeführt, ist das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung nicht nur auf vorgeformte Katalysatoren anwendbar, sondern es kann auch auf regenerierte Katalysatoren in gleicher Weise angewandt werden. Speziell werden derartige Katalysatoren dann auf die Entfernung von kohlenwasserstoffhaltigem Material von einem verbrauchten Katalysator mittels gut bekannter Verfahren mit den Schritten (1) bis (4) auf die gleiche vorstehend beschriebene Weise behandelt.

Katalysatoren, welche für ein spezifisches Verfahren maßgeschneidert sind

[0033] Durch sorgfältige Auswahl der Temperatur und der Zeit während des Alterungsschritts können die Konzentration und die Kristallitgröße des Kamenetsits gemeinsam mit dessen endgültiger Porenstruktur modifiziert werden. Der modifizierte Katalysator zeigt dann ein unterschiedliches Ansprechen auf beispielsweise die Hydrodesulfurierung eines Gasölpaars. Eine Möglichkeit einen Katalysator der vorliegenden Erfindung maßzuschneidern, ist nachstehend im Beispiel 9 erörtert. Beispiel 9 soll Möglichkeiten veranschaulichen, welche sich aus der vorliegenden Erfindung ergeben und nicht in irgendeiner Weise einschränkend sein. Die Fachleute sind fähig, andere derartige Möglichkeiten zu identifizieren.

C. Charakterisierung von Kamenetsit

[0034] Die Röntgenbeugungsanalyse unter Verwendung von Kupfer-K α -Strahlung von Kristallen der neu entdeckten Aluminiumtrihydroxidphase bestätigt, daß sich das Material von den drei zuvor bekannten Aluminiumtrihydroxidphasen unterscheidet. Wie nachstehend in Tabelle 1 gezeigt, zeigt Kamenetsit einen sehr starken Peak bei $2\theta = 18,33^\circ$, dem selben Winkel wie der Hauptpeak für Gibbsit und ziemlich nahe an den Hauptpeaks von Nordstrandit und Bayerit. Über den Rest des Beugungsmusters zeigt Kamenetsit jedoch signifikante Peaks bei Beugungswinkeln, bei welchen die anderen Phasen keine zeigen, und es zeigt keine Peaks bei Winkeln, wo diese welche besitzen. Die Positionen der Kamenetsit-Beugungslinien sind hierin mit einer relativen Genauigkeit von 1% (bei 95% Vertrauensindex) und die relativen Intensitäten mit einer relativen Genauigkeit von 10% (95% Vertrauensindex) angeführt.

Tabelle 1

Beugungslinie $2\theta, ^\circ$	Relative Intensität			
	Kamenetsit (1)	Gibbsit (2)	Nordstrandit (2)	Bayerit (2)
18,33	100	100	----	----
18,50	----	----	100	----
18,80	----	----	----	100
20,25-20,55	----	36	30	70
27,63	3	----	----	----
35,12	5	----	----	----
36,47	25	----	----	----
37,55	----	----	30	----
39,76	----	----	30	----
39,87	38	----	----	----
40,50	----	----	----	100
52,09	33	----	----	----
63,12	6	----	----	----

(1) Alle Beugungslinien, welche mit dem Altern wachsen, was auf einen Anstieg in der Konzentration an der neuen Phase hinweist, sind gezeigt.

(2) Es sind nur Hauptbeugungslinien für Gibbsit, Nordstrandit und Bayerit gezeigt.

[0035] Die Kamenetsit-Kristallitgröße und die integrierte Intensität der Röntgenbeugungslinie bei $2\theta = 18,33^\circ$ steigen beide mit steigender Alterungstemperatur und -dauer an, wie in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Alterungs- temperatur, $^\circ\text{C}$	Alterungs- dauer, Tage	Kristallit- größe, A	integrierte Intensität der Linie bei $2\theta = 18,33^\circ$, Counts
90	1	35	1972
	2	48	2354
	3	55	3086
	5	61	3510
	7	64	4039
	10	72	4438
80	1	23	2165
75	3	24	1246

[0036] Die Thermogravimetrieanalyse (TGA) und die Röntgenbeugung von Kamenetsit-enthaltenden Materialien, die auf hohe Temperaturen erhitzt wurden, zeigen das Verschwinden des Hauptpeaks bei $2\theta = 18,33^\circ$ bei etwa 250°C . Das 250°C die bekannte Umwandlungstemperatur von Aluminiumtrihydroxiden zu Übergangsaluminiumoxiden ist, bestätigen diese Daten, daß es sich bei dem neuen Material um eine distinktive neue Phase von Aluminiumtrihydroxid handelt.

[0037] Zusätzlich wurde eine Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Spektroskopieanalyse an dem bei 90°C , 1 Tag und 25 Tage gealterten, bei niedriger Temperatur getrockneten Produkten durchgeführt. Diese Spektren sind in [Fig. 1](#) gezeigt. Das vermehrte Auftreten von Kamenetsit in dem 25 Tage gealterten Material ist deutlich sichtbar, wenn das Spektrum des 1 Tag gealterten Materials von dem Spektrum des 25 Tage gealterten Materials subtrahiert wird, welches als "Differenz"spektrum im unteren Teil von [Fig. 1](#) gezeigt ist. Die FTIR-Banden bei den Wellenzahlen 3512, 989 und 521 im "Differenz"spektrum bestätigen das Vorhandensein von $\text{Al}(\text{OH})_3$. Zum Vergleich sind die FTIR-Spektren von Boehmit, Bayerit, Gibbsit und Nordstrandit in [Fig. 2](#) gezeigt.

Vergleich mit Material, welches ohne Siliciumoxid im Ausgangsmaterial hergestellt wurde

[0038] Das Vorhandensein von Kamenetsit im Material, welches durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, ist nicht leicht feststellbar, wenn das Ausgangsmaterial weniger als etwa 4 Gew.-% Siliciumoxid enthält. Es wurde jedoch eine Korrelation entwickelt, welche die indirekte Bestimmung der Menge an Kamenetsit ermöglicht, welche in dem Produkt des Verfahrens der vorliegenden Erfindung enthalten ist. Diese Korrelation setzt die Menge an Kamenetsit in einem Produkt zu seiner Textur in Beziehung, wie sie durch dessen Porosität bestimmt wird, welche durch die Adsorption von Stickstoff ermittelt wird. Basierend auf einer Extrapolierung dieser Korrelation ist es möglich, daraus zu schließen, daß wahrscheinlich eine geringe Menge an Kamenetsit im Material vorhanden ist, welches unter Verwendung von Siliciumoxid-freiem Aluminiumoxid als Ausgangsmaterial hergestellt wurde. Die Daten, welche diese extrapolierten Werte für Kamenetsit in Materialien zeigen, welche aus solchem Siliciumoxid-freiem Aluminiumoxid hergestellt wurden, sind in den Beispielen D und E gezeigt.

Beispiele

[0039] Die vorliegende Erfindung, wie sie vorstehend beschrieben ist, wird durch die folgenden spezifischen Beispiele weiter veranschaulicht, welche zu Illustrationszwecken und nicht zur Einschränkung hievon angeführt sind.

Testbedingungen

[0040] Die Testbedingungen, welche beim Vergleich der Leistung von Katalysatoren der vorliegenden Erfindung mit jenen vom US-Patent Nr. 6,015,485 und einem Standardraffineriekatalysator verwendet wurden, sind:

Test Typ A

Ausgangsmaterial: Straight-Run-Gasöl einer
nordamerikanischen Raffinerie

Schwefel, Gew.-%:	1,25
Gesamtstickstoff, ppm	65
Dichte, g/cm ³	0,848
Aromaten, Gew.-%	8,63
Diaromaten, Gew.-%	2,63
Destillation, °C:	
Beginn	114,5
50%	286,7
95%	368,9

Testbedingungen:

Temperatur, °C	343
Druck, kPa (psig)	4.169 (590)
Gasdurchsatz, m ³ /m ³ (SCF/B)	178,1 (1000)
stündliche Flüssigkeitsraum- geschwindigkeit (LHSV), h ⁻¹	2

Test Typ B

Ausgangsmaterial: dünnflüssiges arabisches
Straight-Run-Gasöl für eine
europäische Raffinerie

Schwefel, Gew.-%:	1,77
Gesamtstickstoff, ppm	183
Dichte, g/cm ³	0,863
Aromaten, Gew.-%	12,94

Diaromaten, Gew.-%	4,46
--------------------	------

Destillation, °C:	
-------------------	--

Beginn	175
--------	-----

50%	290,6
-----	-------

95%	366,7
-----	-------

Testbedingungen:

Temperatur, °C	360
----------------	-----

Druck, kPa (psig)	4.155 (588)
-------------------	-------------

Gasdurchsatz, m ³ /m ³ (SCF/B)	178,1 (1000)
--	--------------

stündliche Flüssigkeitsraum- geschwindigkeit (LHSV), h ⁻¹	1, 2 und 3
---	------------

Test Typ C₁, C₂ und C₃

Ausgangsmaterial: Gasölgemisch

Schwefel, Gew.-%:	1,637
-------------------	-------

Gesamtstickstoff, ppm	401
-----------------------	-----

Dichte, g/cm ³	0,887
---------------------------	-------

Testbedingungen:

Temperatur, °C	C ₁ =343;
----------------	----------------------

	C ₂ =357;
--	----------------------

	C ₃ =371
--	---------------------

Druck, kPa (psig)	4.755 (675)
-------------------	-------------

Gasdurchsatz, m ³ /m ³ (SCF/B)	213,7 (1200)
--	--------------

stündliche Flüssigkeitsraum- geschwindigkeit (LHSV), h ⁻¹	2,7
---	-----

Test Typ D

Ausgangsmaterial: Straight-Run/Light-Cycle-
Gasölgemisch

Schwefel, Gew.-%:	0,8
-------------------	-----

Gesamtstickstoff, ppm	196
-----------------------	-----

Dichte, g/cm ³	0,889
---------------------------	-------

Testbedingungen:

Temperatur, °C	349
Druck, kPa (psig)	4.100 (580)
Gasdurchsatz, m ³ /m ³ (SCF/B)	178,1 (1000)
stündliche Flüssigkeitsraum- geschwindigkeit (LHSV), h ⁻¹	2,0

Test Typ E₁, E₂

Ausgangsmaterial: Straight-Run/Light-Cycle-
Gasölgemisch

Schwefel, Gew.-%:	0,508
Gesamtstickstoff, ppm	760
Dichte, g/cm ³	0,859

Testbedingungen:

Temperatur, °C	E ₁ =343; E ₂ =385
Druck, kPa (psig)	4.928 (700)
Gasdurchsatz, m ³ /m ³ (SCF/B)	178,1 (1000)
stündliche Flüssigkeitsraum- geschwindigkeit (LHSV), h ⁻¹	2,4

Test Typ F

Ausgangsmaterial: dünnflüssiges arabisches
Straight-Run-Gasöl

Schwefel, Gew.-%:	1,005
Gesamtstickstoff, ppm	251
Dichte, g/cm ³	0,864

Testbedingungen:

Temperatur, °C	363
Druck, kPa (psig)	4.100 (580)
Gasdurchsatz, m ³ /m ³ (SCF/B)	178,1 (1000)
stündliche Flüssigkeitsraum- geschwindigkeit (LHSV), h ⁻¹	3,0

Beispiel 1

[0041] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von erfindungsgemäßen Katalysatorproben.

[0042] Ein Pulver, welches mit 6 Gew.-% Siliciumoxid beschichtete Aluminiumoxidteilchen umfaßte, wurde einem „Mulling“ unterworfen, zu einer dreiblättrigen Form extrudiert und durch herkömmliche Mittel getrocknet und calciniert. Die Details des 6 Gew.-% Siliciumoxid enthaltenden Aluminiumoxidpulvers sind in der Literatur (McMillan M., Brinen, J.S., Carruthers, J.D. und Haller, G.L., "A ^{29}Si NMR Investigation of the Structure of Amorphous Silica-Alumina Supports", *Colloids and Surfaces*, 38 (1989) 133–148, beschrieben. Das hier verwendete Pulver erfüllte das Kriterium für die Porositätsstabilität, wie sie in der vorstehenden Veröffentlichung beschrieben ist.

[0043] 95,6 g des Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Trägers wurden mit 100 ml Lösung "A" auf eine Anfangsfeuchtigkeit imprägniert. Die Lösung, hierin als Lösung "A" bezeichnet, bestand aus einem Gemisch aus zwei Lösungen: Der Lösung "C", hergestellt durch Zusetzen von 11,3 g Ammoniumhydroxidlösung (28 Gew.-%) zu 65,3 g Dow Versene, Tetraammoniummethyldiamintetraessigsäurelösung (38,0% als EDTA) und der Lösung "D". Die Lösung "D" wurde durch Zusetzen von 4,37 g Ammoniumhydroxidlösung (28 Gew.-%) zu 41,0 g Lösung "E" hergestellt. Die hierin als Lösung "E" bezeichnete Lösung wurde durch Zusetzen von 137 g Kobaltcarbonatfeststoff zu 500 g einer verdünnten Lösung von Phosphorsäure (23,0 g H_3PO_4 – 86,0 Gew.-% und 475 g entionisiertes Wasser), Erhitzen des Gemisches auf 55°C und anschließendes Zusetzen von 300 g Climax MoO_3 hergestellt. Das Gemisch wurde anschließend unter Rühren während 1,5 Stunden auf 98°C erhitzt, an welchem Punkt 100 g Salpetersäurelösung (70 gew.-%) zugesetzt wurden, um das Gemisch vollständig zu lösen. Diese Lösung, hierin als Lösung "E" bezeichnet, von Phosphorsäure, welche Kobalt- und Molybdänverbindungen enthielt, worin das Gewichtsverhältnis von Co/Mo 0,258 betrug und welche einen pH-Wert von ungefähr 0,6 aufwies, wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und 41,0 g der Lösung wurden verwendet, um die hierin als Lösung "D" bezeichnete Lösung herzustellen.

[0044] Die feuchten Pillen wurden während 2 Stunden stehen gelassen und anschließend in einem Ofen in einer dünnen Schicht bei 230°C während 1 Stunde getrocknet. 122,6 g des getrockneten Produkts wurden anschließend in einen Behälter der Lösung "E" eingetaucht und 360 g dieser Lösung wurden anschließend zirkuliert, um die Pillen zu waschen. Die feuchten Pillen wurden danach von der überschüssigen Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt und in eine geschlossene Flasche in einem Ofen bei 75°C gestellt und bei dieser Temperatur während 3 Tage gehalten. Das Material wurde danach bei 230°C während 20 Minuten schnell getrocknet, um die Trägerflüssigkeit bis zu einem LOI-Wert von 30 bis 32 Gew.-% zu verflüchtigen, gefolgt von einer Calciniertung bei 500°C während 1 Stunde in Luft, um einen erfindungsgemäßen Katalysator herzustellen, welcher hierin als Katalysator C-2 bezeichnet wird. Der Katalysator C-2 enthielt 5,97 Gew.-% Co, 19,7 Gew.-% Mo und 0,77 Gew.-% P und besaß eine spezifische Oberfläche von 305 m^2/g und eine veranschlagte Kamenetsit-Intensität von 3344 Counts.

[0045] Ein zweiter 100 g Teil des Trägers wurde auf eine Anfangsfeuchtigkeit mit einer Lösung befeuchtet, welche 62,5 g Dow Versene Diammoniummethyldiamintetraessigsäurelösung (40,0 Gew.-% als EDTA) und 77,59 g einer Lösung umfaßte, die hierin als Lösung "F" bezeichnet wird. Die Lösung "F" wurde durch Zusetzen von 329 g MoO_3 , 100,0 g $\text{Co}(\text{OH})_2$ und 282,6 g Zitronensäuremonohydrat zu 695 g entionisiertem Wasser und Erhitzen von Raumtemperatur auf 80°C hergestellt. Die Lösung wurde anschließend während ungefähr einer Stunde gekocht, bis alle Komponenten vollständig gelöst waren und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Lösung "F" enthielt Kobalt- und Molybdänverbindungen, wobei das Gewichtsverhältnis von Co/Mo 0,292 bei einem pH von ungefähr 0,6 betrug. Die feuchten Pillen wurden während einer Stunde eingeweicht, gefolgt vom Trocknen in einer dünnen Schicht in einem Trockner bei 230°C während einer Stunde.

[0046] Die getrockneten Pillen wurden anschließend in 300 g Lösung "F" eingetaucht und die Lösung wurde über die Pillen während einer Stunde zirkuliert. Die feuchten Pillen wurden von der Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt und in einer verschlossenen Flasche in einen bei 75°C eingestellten Ofen während 3 Tage belassen. Das Material wurde danach bei 230°C während einer Stunde schnell getrocknet, um die Trägerflüssigkeit auf einen LOI-Wert von 30 bis 32 Gew.-% zu verflüchtigen, und anschließend bei 500°C während 1 Stunde calciniert, um einen erfindungsgemäßen Katalysator herzustellen, welcher hierin als Katalysator D-2 bezeichnet wird. Der Katalysator D-2 enthielt 4,11 Gew.-% Co und 16,3 Gew.-% Mo und besaß eine spezifische Oberfläche von 347 m^2/g und eine veranschlagte Kamenetsit-Intensität von 4320 Counts.

[0047] Ein dritter 100 g Anteil des Trägers wurde auf eine Anfangsfeuchtigkeit mit einer Lösung befeuchtet, welche 64,7 g Dow Versene Diammoniummethyldiamintetraessigsäure (40,0 Gew.-% als EDTA) mit 82,3 g einer Lösung enthielt, welche hierin als Lösung "G" bezeichnet wird. Die Lösung "G" wurde Zusetzen von 300 g MoO_3 und 137,5 g CoCO_3 zu 575 g entionisiertem Wasser, gefolgt vom Erhitzen auf 70 bis 80°C unter Rühren und anschließend langsames Zusetzen von 225,0 g Zitronensäuremonohydrat hergestellt. Die Lösung wurde anschließend gekocht, um die Auflösung während 30 Minuten zu vervollständigen und anschließend abkühlen

gelassen. Die Lösung "G", welche Kobalt- und Molybdänverbindungen enthielt, worin das Gewichtsverhältnis von Co/Mo 0,321 betrug, besaß einen pH von ungefähr 2,0. Die feuchten Pillen wurden während 1 Stunde stehen gelassen und anschließend in einer dünnen Schicht in einem auf 230°C eingestellten Ofen während 1 Stunde getrocknet.

[0048] Die getrockneten Pillen wurden danach in 300 g Lösung "G" eingetaucht und die Lösung wurde über die Pillen während einer Stunde zirkuliert. Die feuchten Pillen wurden von der Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt und in einer verschlossenen Flasche in einem auf 75°C eingestellten Ofen während 3 Tage belassen. Das Material wurde anschließend bei 230°C während einer Stunde schnell getrocknet, um die Trägerflüssigkeit auf einen LOI-Wert von 30 bis 32 Gew.-% zu verflüchtigen und danach bei 500°C während einer zusätzlichen Stunde calciniert, um einen erfindungsgemäßen Katalysator herzustellen, der hierin als Katalysator E-2 bezeichnet wird. Der Katalysator E-2 enthielt 4,53 Gew.-% Co und 14,6 Gew.-% Mo und besaß eine spezifische Oberfläche von 310 m²/g und eine veranschlagte Kamenetsit-Intensität von 1082 Counts.

Beispiel 2

(Vergleichsbeispiel)

[0049] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Proben der Katalysatoren aus dem US-Patent Nr. 6,025,485.

[0050] Es wurde ein Träger unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie im Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das Ausgangsmaterial kein Siliciumoxid enthielt.

[0051] Ein Teil dieses Trägers wurde auf die gleiche Weise wie der Katalysator C-2 behandelt, um den Katalysator C-1 zu erhalten. Der Katalysator C-1 enthielt 4,67 Gew.-% Co, 18,1 Gew.-% Mo und 0,61 Gew.-% P und besaß eine spezifische Oberfläche von 280 m²/g und eine veranschlagte Kamenetsit-Intensität von 195 Counts.

[0052] Ein zweiter Teil dieses Trägers wurde auf die gleiche Weise wie der Katalysator D-2 behandelt, um den Katalysator D-1 zu erhalten. Der Katalysator D-1 enthielt 4,08 Gew.-% Co und 14,7 Gew.-% Mo und besaß eine spezifische Oberfläche von 230 m²/g und eine veranschlagte Kamenetsit-Intensität von weniger als 100 Counts.

Beispiel 3

(Vergleichsbeispiel)

[0053] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von zwei Katalysatoren, welche durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, aber mit unzureichenden und mit nur knapp ausreichendem Siliciumoxid im Ausgangsmaterial, um einen erfindungsgemäßen Katalysator herzustellen.

[0054] Es wurde ein Träger unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie im Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das Ausgangsmaterial 2 Gew.-% Siliciumoxid enthielt. Dieser Träger wurde auf die gleiche Weise wie der Katalysator E-2 behandelt, um den Katalysator E-1 zu erhalten. Der Katalysator E-1 enthielt 5,91 Gew.-% Co und 19,7 Gew.-% Mo und besaß eine spezifische Oberfläche von 215 m²/g und eine veranschlagte Kamenetsit-Intensität von 300 Counts.

[0055] Es wurde ein zweiter Träger hergestellt unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie im Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß das Ausgangsmaterial 3,7 Gew.-% Siliciumoxid enthielt, weniger als die bevorzugte Menge (6 Gew.-%), jedoch mehr als die 2 Gew.-%, welche für den Katalysator E-1 verwendet wurden. Dieser Träger wurde auf die gleiche Weise wie der Katalysator D-2 behandelt, um den Katalysator D-3 zu erhalten. Der Katalysator D-3 enthielt 4,08 Gew.-% Co und 15,7 Gew.-% Mo und besaß eine spezifische Oberfläche von 245 m²/g und eine veranschlagte Kamenetsit-Intensität von 1880 Counts.

Beispiel 4

[0056] In diesem Beispiel wird die Leistung von Katalysator C-2 mit dem Katalysator C-1 und einem Raffineriestandardkatalysator ("Standard"), hergestellt mit herkömmlichen Mitteln, verglichen.

[0057] Jeder Katalysator wurde dem Test Typ A unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3

Katalysator	S _{Produkt} , Gew.-ppm	RVA (1)
Standard	330	100
C-1	175	143
C-2	91	202

(1) Die relative Volumesaktivität (RVA) ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Katalysatoren, ermittelt aus der Konzentration an Schwefel im Produkt.

[0058] Dieser Test zeigt, daß der Katalysator C-2, jener der vorliegenden Erfindung, bei der Entfernung von Schwefel wirksamer ist als jeder der beiden anderen Katalysatoren.

Beispiel 5

[0059] In diesem Beispiel wird die Leistung von Katalysator D-2 mit dem Katalysator D-1 und einem Raffineriestandardkatalysator ("Standard"), hergestellt mit konventionellen Mitteln, verglichen.

[0060] Jeder Katalysator wurde dem Test Typ B unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt:

Tabelle 4

Katalysator	S _{Produkt} , Gew.-ppm	RVA (1)
Standard	350	100
D-1	350	117
D-2	350	143

(1) Die relative Volumesaktivität (RVR) ist das Verhältnis der LHSV, die erforderlich ist, um 350 Gew.-ppm Schwefel im Produkt zu erreichen.

[0061] Dieser Test zeigte, daß eine geringere Menge an erfindungsgemäßem Katalysator D-2 erforderlich ist, um einen gewünschten Schwefelgehalt im Produkt zu erzielen, als bei irgendeinem der anderen beiden Katalysatoren.

Beispiel 6

[0062] Dieses Beispiel vergleicht die Leistung von Katalysator E-2 mit Katalysator E-1 und einem Raffineriestandardkatalysator ("Standard"), hergestellt nach herkömmlichen Methoden.

[0063] Jeder Katalysator wurde dem Test Typ B unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt:

Tabelle 5

Katalysator	S _{Produkt} , Gew.-ppm	RVA (1)
Standard	350	100
E-1	350	102
E-2	350	124

(1) Die relative Volumesaktivität (RVA) ist das Verhältnis der LHSV, die erforderlich ist, um 350 Gew.-ppm Schwefel im Produkt zu erreichen.

[0064] Dieser Test zeigt, daß eine geringere Menge an erfindungsgemäßigem Katalysator E-2 erforderlich ist, um einen gewünschten Schwefelgehalt im Produkt zu erzielen, als bei irgendeinem der beiden anderen Katalysatoren. Der Test zeigt auch, daß die Verwendung eines Ausgangsmaterials, welches unzureichende Mengen an Siliciumoxid enthält, bei der Katalysatorherstellung der vorliegenden Erfindung einen Katalysator liefert, d.i. Katalysator E-1, welcher nicht wirksamer als ein Standardraffineriekatalysator ist.

Beispiel 7

[0065] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Proben von erfindungsgemäßen Katalysatoren, worin sowohl Ni als auch Co im fertigen Katalysator enthalten sind, und die Zubereitungen signifikant unterschiedlichen Alterungsbedingungen unterworfen werden.

[0066] 100 g des im Beispiel 1 beschriebenen Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Trägers wurden auf eine Anfangsfeuchtigkeit mit 152,4 g der Lösung "K" imprägniert. Die Lösung, welche hierin als Lösung "K" bezeichnet wurde, bestand aus einem Gemisch von zwei Lösungen: 68,0 g der Lösung "L", hergestellt durch Zusetzen von 6,66 g festem Nickelacetat (23,58 Gew.-% Ni-Metall) zu 99,54 g Dow Versene Diammoniummethyldiamintetraessigsäurelösung (40 Gew.-% als EDTA) und 84,4 g der im vorstehenden Beispiel 1 beschriebenen Lösung "F".

[0067] Die feuchten Pillen wurden wie zuvor während 2 Stunden stehen gelassen und anschließend in einem Ofen in einer dünnen Schicht bei 230°C während 1 Stunde getrocknet. 143,8 g des getrockneten Produkts wurden danach in einen Behälter der Lösung "F" getaucht und 317 g dieser Lösung wurden anschließend zirkuliert, um die Pillen zu waschen. Die feuchten Pillen wurden danach von der überschüssigen Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt und in einer verschlossenen Flasche in einen auf 75°C eingestellten Ofen gestellt und bei dieser Temperatur während 3 Tage gehalten. Das Material wurde danach bei 230°C während 20 Minuten rasch getrocknet, um die Trägerflüssigkeit auf einen LOI-Wert von 30 bis 32 Gew.-% zu verflüchtigen, gefolgt von einer Calcinierung bei 500°C während einer Stunde an Luft, um einen erfindungsgemäßen Katalysator herzustellen, welcher hierin als Katalysator A bezeichnet wird. Der Katalysator A enthielt 4,3 Gew.-% Co, 17,0 Gew.-% Mo und 0,68 Gew.-% Ni und besaß eine spezifische Oberfläche von 347 m²/g und eine veranschlagte Kamenetsit-Intensität von 2670 Counts.

[0068] Eine zweite Herstellung befolgte das idente Schema für den Katalysator A, aber dieser wurde bei 90°C während 7 Tagen anstelle 75°C während 3 Tage gealtert. Dieser Katalysator wurde hierin als Katalysator B bezeichnet. Der Katalysator B enthielt 4,24 Gew.-% Co, 16,8 Gew.-% Mo und 0,68 Gew.-% Ni und besaß eine spezifische Oberfläche von 340 m²/g und eine veranschlagte Kamenetsit-Intensität von 6138 Counts.

Beispiel 8

[0069] Dieses Beispiel zeigt, daß sich die Aktivität eines erfindungsgemäßen Katalysators im Hinblick auf jene eines Raffineriestandardkatalysators verbessert, wenn die Betriebsbedingungen intensiviert werden.

[0070] Der Katalysator A und ein Raffineriestandardkatalysator ("Standard"), hergestellt mit herkömmlichen Mitteln, wurden jeder den Tests vom Typ C₁, C₂ und C₃ unterworfen, welche identisch waren, mit der Ausnahme, daß die Betriebstemperatur von C₁ bis C₃ anstieg. Die Testergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

Katalysator	Test Typ					
	C ₁		C ₂		C ₃	
	RVA-HDS (1)	S _{Produkt}	RVA-HDS (1)	S _{Produkt}	RVA-HDS (1)	S _{Produkt}
Standard	100	797	100	420	100	209
A	132	584	144	261	159	112

(1) Die relative Volumesaktivität (RVA) ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Katalysatoren, bestimmt aus der Konzentration des Schwefels im Produkt.

[0071] Es ist der Anstieg in der relativen Volumesaktivität mit steigender Betriebstemperatur von 343°C über 357°C auf 371°C zu bemerken. Diese Daten zeigen, daß sich die Leistung eines erfindungsgemäßen Katalysators im Vergleich zu jener eines Raffineriestandardkatalysators erhöht, wenn die Betriebsbedingungen intensiviert werden.

Beispiel 9

[0072] Dieses Beispiel zeigt die Möglichkeit, erfindungsgemäße Katalysatoren für die erwarteten Betriebsbedingungen maßzuschneidern.

[0073] Der Katalysator A, der Katalysator B und ein Raffineriestandardkatalysator ("Standard"), hergestellt mittels herkömmlicher Mittel, wurden jeder dem Test Typ D, E₁ und E₂ unterworfen. Das Ausgangsmaterial für den Test Typ D enthielt eine mittlere Konzentration an Stickstoff (196 Gew.-ppm), wogegen das Ausgangsmaterial für den Test Typ E₁ und E₂ einen hohen Stickstoffgehalt (760 Gew.-ppm) aufwiesen.

[0074] In diesem Beispiel hebt sich die Leistung des erfindungsgemäßen Katalysators A von der Leistung des Katalysators B ab, welcher mit einer viel höheren Kamenetsit-Konzentration in seinem Vorläufermaterial hergestellt wurde. Dieser Anstieg im Kamenetsit wurde sowohl durch Erhöhen der Temperatur als auch der Dauer während des Alterungsschritts erzielt. Diese verbesserte Alterung erhöhte die Konzentration und die Kristallitgröße des Kamenetsits. Gemeinsam mit der Veränderung im Kamenetsit unterlief die Porenstruktur des fertigen Katalysators eine signifikante Änderung. Der modifizierte Katalysator zeigte dann ein ziemlich unterschiedliches Ansprechen auf eine Temperaturerhöhung während der Hydrodesulfurierung von genau einem der Gasöle. Dies ist aus den folgenden Testergebnissen, die in Tabelle 7 dargestellt sind, ersichtlich.

Tabelle 7

Katalysator	Test Typ					
	D		E ₁		E ₂	
	RVA-HDS (1)	S _{Produkt}	RVA-HDS (1)	S _{Produkt}	RVA-HDS (1)	S _{Produkt}
Standard	100	224	100	313	100	51
A	123	159	121	234	100	55
B	130	143	128	213	131	34

(1) Die relative Volumesaktivität (RVA) ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Katalysatoren, bestimmt aus der Konzentration des Schwefels im Produkt.

[0075] In dieser Tabelle sind die drei Katalysatoren mit einer Mindestmenge an Beschreibung angeführt, der

Industriestandardreferenzkatalysator, Katalysator A, ein Katalysator der Erfindung, welcher so hergestellt ist, daß er eine mittlere Konzentration an Kamenetsit im Vorläufermaterial zeigt, und der Katalysator B, ein Katalysator, welcher eine hohe Konzentration an Kamenetsit in seinem Vorläufermaterial zeigt. Jeder Katalysator wurde anschließend gemeinsam mit den anderen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck unter Verwendung von zwei Straight-Run/Light-Cycle-Gasölgemischen, wie sie im Test Typ D und E, G1 und G2 beschrieben sind, verwendet.

[0076] Beim Test Typ D sind die beiden erfindungsgemäßen Katalysatoren aktiver als der Standard, wobei der einen höheren Kamenetsit-Gehalt aufweisende Katalysator geringfügig besser als der andere ist (130 gegenüber 123 RVA). Ein ähnliches Ergebnis wurde beim Test Typ E₁ erzielt. Es ist jedoch anzumerken, daß bei Veränderung der Verfahrensbedingungen für die drei Katalysatoren im Test Typ E₂, die einen höheren Kamenetsit-Gehalt aufweisende Version ihren Leistungsvorteil beibehält, aber jener der eine niedrige Konzentration aufweisenden Version abfällt.

[0077] Ohne Wunsch, sich durch irgendeine Theorie zu binden, wird angenommen, daß die aus einen hohen Kamenetsit-Gehalt aufweisenden Materialien hergestellten Katalysatoren mehr aktivere Stellen pro Einheitsvolumen des Katalysators besitzen als auf herkömmliche Weise hergestellte Katalysatoren. In dem vorstehend gezeigten Beispiel sprachen die beiden erfindungsgemäßen Katalysatoren unterschiedlich auf einen Anstieg in der Temperatur während des Tests Typ E₂ an. Das Ausgangsmaterial im Test Typ E unterschied sich vom Test Typ D-Gasöl überwiegend in der Konzentration von Stickstoff enthaltenden Molekülen.

[0078] Unter den Bedingungen des niedrigen Drucks und der niedrigen Wasserstoffbehandlungsgeschwindigkeit dieser Tests ist die Entfernung von Stickstoff enthaltenden Molekülen weit davon entfernt, vollständig zu sein. Zusätzlich werden die nicht umgewandelten, Stickstoff enthaltenden Moleküle während der teilweisen (unvollständigen) Hydrodenitrierung des Gasöls zu hydrierten (basischen) Stickstoffmolekülen. Von derartigen Molekülen ist bekannt, daß sie die Aktivität des Desulfurierungskatalysator durch Adsorption an seinen sauren Stellen verringern. Es ist daher vernünftig vorzuschlagen, daß die Katalysatoren, welche eine verstärkte Entfernung von Stickstoff enthaltenden Molekülen erzielen (Katalysator B) und mehr verfügbare HDS-Stellen besitzen, den "dynamischen Vergiftungseffekt" der verbleibenden, Stickstoff enthaltenden Moleküle verringern und dadurch eine höhere Desulfurierungsaktivität im Katalysator aufrechterhalten werden. Diese Daten weisen daher darauf hin, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren für eine optimale Leistung in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Konzentrationen an Stickstoff enthaltenden Molekülen im Einsatzmaterial maßgeschneidert werden könnten.

Beispiel 10

[0079] In diesem Beispiel wird die Leistung eines Katalysators, welcher mit einer "ausreichenden" Menge an Siliciumoxid im Siliciumoxid-Aluminiumoxid hergestellt wurde, mit einem Katalysator, welcher mit einer "knapp ausreichenden" Menge an Siliciumoxid im Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Träger hergestellt wurde, verglichen. Der Katalysator D-2 wird mit dem Katalysator D-3 und einem Raffineriestandardkatalysator ("Standard"), welcher durch herkömmliche Mittel hergestellt wurde, in einem Standardtest, dem Test Typ F, verglichen.

Tabelle 8

Katalysator	S _{Produkt} , Gew. -ppm	RVA (1)
Standard	212	100
D-2	117	140
D-3	161	117

(1) Die relative Volumesaktivität (RVA) ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Katalysatoren, ermittelt aus der Konzentration an Schwefel im Produkt.

[0080] Dieser Test zeigt, daß die Verwendung eines Ausgangsmaterials, welches knapp ausreichend Siliciumoxid enthält, im Katalysatorherstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung einen Katalysator liefert, d.i. der Katalysator D-3, welcher wirksamer als ein Raffineriestandardkatalysator ist, aber nicht so wirksam wie der Katalysator mit ausreichend Siliciumoxid im Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Träger, der Katalysator D-2.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend eine Aluminiumtrihydroxidphase mit meßbaren Röntgenbeugungslinien zwischen etwa $2\theta = 18,15^\circ$ und etwa $2\theta = 18,50^\circ$, zwischen etwa $2\theta = 36,1^\circ$ und etwa $2\theta = 36,85^\circ$, zwischen etwa $2\theta = 39,45^\circ$ und etwa $2\theta = 40,30^\circ$ und zwischen etwa $2\theta = 51,48^\circ$ und etwa $2\theta = 52,59^\circ$.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, welche ferner dadurch gekennzeichnet ist, daß die Aluminiumtrihydroxidphase meßbare Röntgenbeugungslinien zwischen etwa $2\theta = 27,35^\circ$ und etwa $2\theta = 27,90^\circ$, zwischen etwa $2\theta = 34,75^\circ$ und etwa $2\theta = 35,48^\circ$ und zwischen etwa $2\theta = 62,40^\circ$ und etwa $2\theta = 63,80^\circ$ aufweist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, welche ferner dadurch gekennzeichnet ist, daß die Aluminiumtrihydroxidphase keine meßbaren Röntgenbeugungslinien zwischen etwa $2\theta = 20,15^\circ$ und etwa $2\theta = 20,65^\circ$ aufweist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, welche ferner dadurch gekennzeichnet ist, daß die Aluminiumtrihydroxidphase keine meßbaren Röntgenbeugungslinien zwischen etwa $2\theta = 20,15^\circ$ und etwa $2\theta = 20,65^\circ$ und zwischen etwa $2\theta = 37,35^\circ$ und etwa $2\theta = 37,75^\circ$ aufweist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, welche ferner dadurch gekennzeichnet ist, daß die Aluminiumtrihydroxidphase keine meßbaren Röntgenbeugungslinien zwischen etwa $2\theta = 18,70^\circ$ und etwa $2\theta = 18,90^\circ$, zwischen etwa $2\theta = 20,30^\circ$ und etwa $2\theta = 20,50^\circ$ und zwischen etwa $2\theta = 40,30^\circ$ und etwa $2\theta = 40,70^\circ$ aufweist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, welche ferner dadurch gekennzeichnet ist, daß die Aluminiumtrihydroxidphase meßbare Röntgenbeugungslinien zwischen etwa $2\theta = 27,35^\circ$ und etwa $2\theta = 27,90^\circ$, zwischen etwa $2\theta = 34,75^\circ$ und etwa $2\theta = 35,48^\circ$ und zwischen etwa $2\theta = 62,40^\circ$ und etwa $2\theta = 63,80^\circ$ aufweist und keine meßbaren Peaks zwischen etwa $2\theta = 18,70^\circ$ und etwa $2\theta = 18,90^\circ$, zwischen etwa $2\theta = 20,15^\circ$ und etwa $2\theta = 20,65^\circ$, zwischen etwa $2\theta = 37,35^\circ$ und etwa $2\theta = 37,75^\circ$ und zwischen etwa $2\theta = 40,30^\circ$ und etwa $2\theta = 40,70^\circ$ aufweist.
7. Katalysatorvorläufer, umfassend die Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 6.
8. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 oder des Katalysatorvorläufers nach Anspruch 7, umfassend:
 - (a) Befeuchten eines Ausgangsmaterials, welches mit Siliciumoxid beschichtetes amorphes Aluminiumoxid umfaßt, mit etwa 4 Gew.-% bis etwa 8 Gew.-% Siliciumoxid, worin wenigstens etwa 20 Gew.-% des Aluminiumoxids amorph sind, durch Inkontaktbringen mit einer Menge eines Chelatbildners in einer Trägerflüssigkeit und einer metallischen Verbindung;
 - (b) Altern des so befeuchteten Ausgangsmaterials im feuchten Zustand;
 - (c) Trocknen des so gealterten Ausgangsmaterials bei einer Temperatur von etwa 100°C bis etwa 230°C und unter Bedingungen, um die Trägerflüssigkeit im wesentlichen zu verflüchtigen; und
 - (d) Calcinieren des so getrockneten Materials.
9. Verfahren nach Anspruch 8, worin das Ausgangsmaterial weniger als etwa 8 Gew.-% Siliciumoxid enthält und wenigstens 30 Gew.-% des Aluminiumoxids amorph sind.
10. Verfahren nach Anspruch 8, worin das Ausgangsmaterial etwa 5 Gew.-% bis etwa 7 Gew.-% Siliciumoxid umfaßt und etwa 20 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% des Aluminiumoxids amorph sind.
11. Verfahren nach Anspruch 8, 9 oder 10, worin der Chelatbildner unter Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylendiamintetraessigsäure, Diammoniummethyldiamintetraessigsäure, Tris(2-aminoethyl)amin, Triethyltetraamin, Diethylentriaminpentaessigsäure, Cyclohexandiamintetraessigsäure, Ethylen-glycol-bis-(beta-aminoethylether)-N,N'-tetraessigsäure oder Tetraethylenpentaamin ausgewählt ist.
12. Verfahren nach Anspruch 8, 9, 10 oder 11, worin die Menge an Chelatbildner von etwa 0,1 g bis etwa 1,0 g pro g des Ausgangsmaterials beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 8, 9, 10, 11 oder 12, worin das Altern des so befeuchteten Ausgangsmaterials im feuchten Zustand, bei Raumtemperatur während wenigstens etwa 30 Tagen erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 8, 9, 10, 11 oder 12, worin das Altern des so befeuchteten Ausgangsmateri-

als im feuchten Zustand, bei einer Temperatur von wenigstens 80°C während wenigstens etwa 2 Tagen durchgeführt wird.

15. Katalysator umfassend einen Träger, welcher aus der Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 oder dem Katalysatorvorläufer nach Anspruch 7 hergestellt wurde, und eine katalytisch wirksame Menge von einem oder mehreren Metallen, metallischen Verbindungen oder Kombinationen hiervon.

16. Katalysator nach Anspruch 15, worin das eine oder die mehreren Metalle, die eine oder die mehreren metallischen Verbindungen, oder die Kombinationen hiervon aus den katalytisch aktiven Übergangsmetallen der Gruppe VIB und der Gruppe VIII des Periodensystems, aus Verbindungen hiervon und aus Kombinationen derartiger Metalle und Verbindungen ausgewählt sind.

17. Katalysator nach Anspruch 15, worin der Katalysator ferner einen Promotor umfaßt.

18. Katalysator nach Anspruch 17, worin der Promotor unter Phosphor, Phosphorverbindungen und Kombinationen hiervon ausgewählt ist.

19. Katalysator nach Anspruch 15, 16, 17 oder 18, worin das eine oder die mehreren Metalle, die eine oder die mehreren Metallverbindungen, oder die Kombinationen hiervon unter Nickel, Kobalt, Molybdän und Wolfram, Verbindungen hiervon und Kombinationen derartiger Metalle und Verbindungen ausgewählt sind.

20. Katalysator nach Anspruch 19, worin das eine oder die mehreren Metalle, die eine oder die mehreren Metallverbindungen, oder Kombinationen hiervon Molybdän oder Molybdänverbindungen in einer Menge bis zu 35 Gew.-%, berechnet als MoO_3 , Kobalt oder Kobaltverbindungen in einer Menge bis zu 9 Gew.-%, berechnet als CoO , und wahlweise Phosphor, Phosphorverbindungen und Kombinationen hiervon in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, berechnet als P_2O_5 , umfassen, wobei die Gewichtsprozent auf das Gesamtgewicht des Katalysators bezogen sind.

21. Katalysator nach Anspruch 19, worin das eine oder die mehreren Metalle, die eine oder die mehreren Metallverbindungen, oder die Kombinationen hiervon Molybdän oder Molybdänverbindungen in einer Menge bis zu 35 Gew.-%, berechnet als MoO_3 , und Nickel oder Nickelverbindungen in einer Menge bis zu 7 Gew.-%, berechnet als NiO , und wahlweise Phosphor, Phosphorverbindungen und Kombinationen hiervon in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, berechnet als P_2O_5 , umfassen, wobei die Gewichtsprozent auf das Gesamtgewicht des Katalysators bezogen sind.

22. Katalysator nach Anspruch 19, worin das eine oder die mehreren Metalle, die eine oder die mehreren Metallverbindungen, oder die Kombinationen hiervon Molybdän oder Molybdänverbindungen in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, berechnet als MoO_3 , und Nickel und/oder Kobalt und Verbindungen hiervon in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, berechnet als NiO und/oder CoO , und wahlweise Phosphor, Phosphorverbindungen und Kombinationen hiervon in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, berechnet als P_2O_5 , umfassen, wobei die Gewichtsprozent auf das Gesamtgewicht des Katalysators bezogen sind.

23. Katalysator nach Anspruch 19, worin das eine oder die mehreren Metalle, die eine oder die mehreren metallischen Verbindungen, oder die Kombinationen hiervon Molybdän oder Molybdänverbindungen in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, berechnet als MoO_3 , und Nickel und/oder Kobalt und Verbindungen hiervon in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, berechnet als NiO und/oder CoO , und wahlweise Phosphor, Phosphorverbindungen und Kombinationen hiervon in einer Menge bis zu 6 Gew.-%, berechnet als P_2O_5 , umfassen, worin die Gewichtsprozent auf das Gesamtgewicht des Katalysators bezogen sind.

24. Katalysator nach Anspruch 16, worin das eine oder die mehreren Metalle ein oder mehrere Edelmetalle in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, sind.

25. Katalysator nach Anspruch 24, worin das Edelmetall Pt oder eine Kombinationen von Pt und Rh ist.

26. Verfahren zur Behandlung eines kohlenwasserstoffhaltigen Materials, umfassend das Inkontaktbringen des kohlenwasserstoffhaltigen Materials mit dem Katalysator nach Anspruch 15.

27. Verfahren zur katalytischen Hydrodesulfurierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials umfassend das Inkontaktbringen des Einsatzmaterials unter Hydrodesulfurierungsbedingungen mit dem Katalysator nach Anspruch 20.

28. Verfahren zur katalytischen Hydrodenitrierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials, umfassend das Inkontaktbringen des Einsatzmaterials unter Hydrodenitrierungsbedingungen mit dem Katalysator nach Anspruch 21.

29. Verfahren zur katalytischen Hydrodemetallisierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials, umfassend das Inkontaktbringen des Einsatzmaterials unter Hydrodemetallisierungsbedingungen mit dem Katalysator nach Anspruch 22.

30. Verfahren zum katalytischen Hydrocracken eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials, umfassend das Inkontaktbringen des Einsatzmaterials unter Hydrocrackbedingungen mit dem Katalysator nach Anspruch 22.

31. Verfahren zur katalytischen Hydroumwandlung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials, umfassend das Inkontaktbringen des Einsatzmaterials unter Hydroumwandlungsbedingungen mit dem Katalysator nach Anspruch 23.

32. Verfahren zur katalytischen Reformierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials, umfassend das Inkontaktbringen des Einsatzmaterials unter Reformierungsbedingungen mit dem Katalysator nach Anspruch 24.

33. Verfahren zur katalytischen Hydrierung-Dehydrierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials, umfassend das Inkontaktbringen des Einsatzmaterials unter Hydrierungs-Dehydrierungsbedingungen mit dem Katalysator nach Anspruch 25.

34. Verfahren zur katalytischen Isomerisierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials, umfassend das Inkontaktbringen des Einsatzmaterials unter Isomerisierungsbedingungen mit dem Katalysator nach Anspruch 24.

35. Verfahren zur Herstellung des Katalysators nach Anspruch 15, umfassend:

- (a) Formen eines Ausgangsmaterials, welches mit Siliciumoxid beschichtetes amorphes Aluminiumoxid umfaßt, mit etwa 4 Gew.-% bis etwa 8 Gew.-% Siliciumoxid umfaßt, worin wenigstens etwa 20 Gew.-% des Aluminiumoxids amorph sind, zu einer Form;
- (b) Befeuchten des Ausgangsmaterials durch Inkontaktbringen mit einer Menge eines Chelatbildners und einer katalytisch aktiven Menge eines oder mehrerer Metalle, Metallverbindungen, oder Kombinationen davon in einer Trägerflüssigkeit;
- (c) Altern des so befeuchteten Ausgangsmaterials im feuchten Zustand;
- (d) Trocknen des so gealterten Ausgangsmaterials bei einer Temperatur von etwa 100°C bis etwa 230°C und unter Bedingungen, um die Trägerflüssigkeit im wesentlichen zu verflüchtigen; und
- (e) Calcinieren des so getrockneten Materials.

36. Verfahren nach Anspruch 35, worin das Ausgangsmaterial weniger als etwa 8 Gew.-% Siliciumoxid enthält und wenigstens 30 Gew.-% des Aluminiumoxids amorph sind.

37. Verfahren nach Anspruch 35, worin das Ausgangsmaterial etwa 5 Gew.-% bis etwa 7 Gew.-% Siliciumoxid umfaßt und etwa 20 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% des Aluminiumoxids amorph sind.

38. Verfahren nach Anspruch 35, 36 oder 37, worin der Chelatbildner unter Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylendiamintetraessigsäure, Diammoniummethylenediamintetraessigsäure, Tris(2-aminoethyl)amin, Triethyltetraamin, Diethylentriaminpentaessigsäure, Cyclohexandiamintetraessigsäure, Ethylenglycol-bis-(beta-aminoethylether)-N,N'-tetraessigsäure oder Tetraethylenpentaamin ausgewählt ist.

39. Verfahren nach Anspruch 35, 36, 37 oder 38, worin die Menge an Chelatbildner von etwa 0,1 g bis etwa 1,0 g pro g des Ausgangsmaterials beträgt.

40. Verfahren nach Anspruch 35, 36, 37, 38 oder 39, worin das Altern des so befeuchteten Ausgangsmaterials im feuchten Zustand bei Raumtemperatur während wenigstens etwa 30 Tagen erfolgt.

41. Verfahren nach Anspruch 35, 36, 37, 38 oder 39, worin das Altern des so befeuchteten Ausgangsmaterials im feuchten Zustand bei einer Temperatur von wenigstens 80°C während wenigstens etwa 2 Tagen durchgeführt wird.

42. Verfahren zur Verbesserung der katalytischen Aktivität eines Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Trägerkatalysators, welcher etwa 4 Gew.-% bis etwa 8 Gew.-% Siliciumoxid, wobei wenigstens etwa 20 Gew.-% des Aluminiumoxids amorph sind, und ein Metall oder eine Metallverbindung umfaßt, welches Verfahren:

- (a) das Befeuchten des Katalysators durch Inkontaktbringen mit einem Chelatbildner in einer Trägerflüssigkeit;
- (b) das Altern des so befeuchteten Katalysators im feuchten Zustand;
- (c) das Trocknen des so gealterten Katalysators bei einer Temperatur von etwa 100°C bis etwa 230°C und unter Bedingungen, um die Trägerflüssigkeit im wesentlichen zu verflüchtigen; und
- (d) das Calcinieren des so getrockneten Katalysators umfaßt.

43. Verfahren zur Regenerierung eines zuvor verwendeten Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Trägerkatalysators, umfassend etwa 4 Gew.-% bis etwa 8 Gew.-% Siliciumoxid, wobei wenigstens etwa 20 Gew.-% des Aluminiumoxids amorph sind, und ein Metall oder eine Metallverbindung, umfassend:

- (a) das Entfernen des auf dem Katalysator während seiner vorhergehenden Anwendung abgelagerten Materials
- (b) das Befeuchten des Katalysators durch Inkontaktbringen mit einem Chelatbildner in einer Trägerflüssigkeit;
- (c) das Altern des so befeuchteten Katalysators im feuchten Zustand;
- (d) das Trocknen des so gealterten Katalysators bei einer Temperatur von etwa 100°C bis etwa 230°C und unter Bedingungen, um die Trägerflüssigkeit im wesentlichen zu verflüchtigen; und
- (e) das Calcinieren des so getrockneten Katalysators.

44. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, welcher zur Behandlung eines kohlenwasserstoffhaltigen Materials maßgeschneidert ist, umfassend:

- (a) das Ermitteln der Konzentration von Stickstoff-enthaltenden Verbindungen im kohlenwasserstoffhaltigen Material;
- (b) das Auswählen eines Ausgangsmaterials, umfassend mit Siliciumoxid beschichtetes amorphes Aluminiumoxid, welches etwa 4 Gew.-% bis etwa 8 Gew.-% Siliciumoxid aufweist, wobei wenigstens etwa 20 Gew.-% des Aluminiumoxids amorph sind, wobei das Aluminiumoxid eine geeignete Konzentration an Siliciumoxid aufweist, sodaß es, wenn es bei einer geeigneten Naßalterungstemperatur während einer geeigneten Zeitspanne naß gealtert wurde, einen Katalysatorvorläufer ausbildet, welcher Katalysatorvorläufer eine ausreichende Konzentration einer Zusammensetzung aufweist, die eine Aluminiumtrihydroxidphase mit meßbaren Röntgenbeugungslinien zwischen etwa $2\theta = 18,15^\circ$ und etwa $2\theta = 18,50^\circ$, zwischen etwa $2\theta = 36,1^\circ$ und etwa $2\theta = 36,85^\circ$, zwischen etwa $2\theta = 39,45^\circ$ und etwa $2\theta = 40,30^\circ$ und zwischen etwa $2\theta = 51,48^\circ$ und etwa $2\theta = 52,59^\circ$ umfaßt, sodaß ein aus dem Katalysatorvorläufer hergestellter Katalysator bei der Behandlung des kohlenwasserstoffhaltigen Materials wirksam sein wird; wobei die geeignete Konzentration an Siliciumoxid, die geeignete Naßalterungstemperatur und die geeignete Zeitspanne im Verhältnis zur Konzentration der stickstoffhaltigen Verbindungen ausgewählt werden;
- (c) das Formen des genannten Ausgangsmaterials zu einer Form;
- (d) das Befeuchten des Ausgangsmaterials durch Inkontaktbringen mit einem Chelatbildner und einer Menge einer Metallverbindung in einer Trägerflüssigkeit;
- (e) das Altern des so befeuchteten Ausgangsmaterials im feuchten Zustand bei der Temperatur, welche in (b) ausgewählt wurde, während der Zeitspanne, die in (b) ausgewählt wurde;
- (f) das Trocknen des so gealterten Ausgangsmaterials bei einer Temperatur von etwa 100°C bis etwa 230°C und unter Bedingungen, um die Trägerflüssigkeit im wesentlichen zu verflüchtigen; und
- (g) das Calcinieren des so getrockneten Materials.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1.

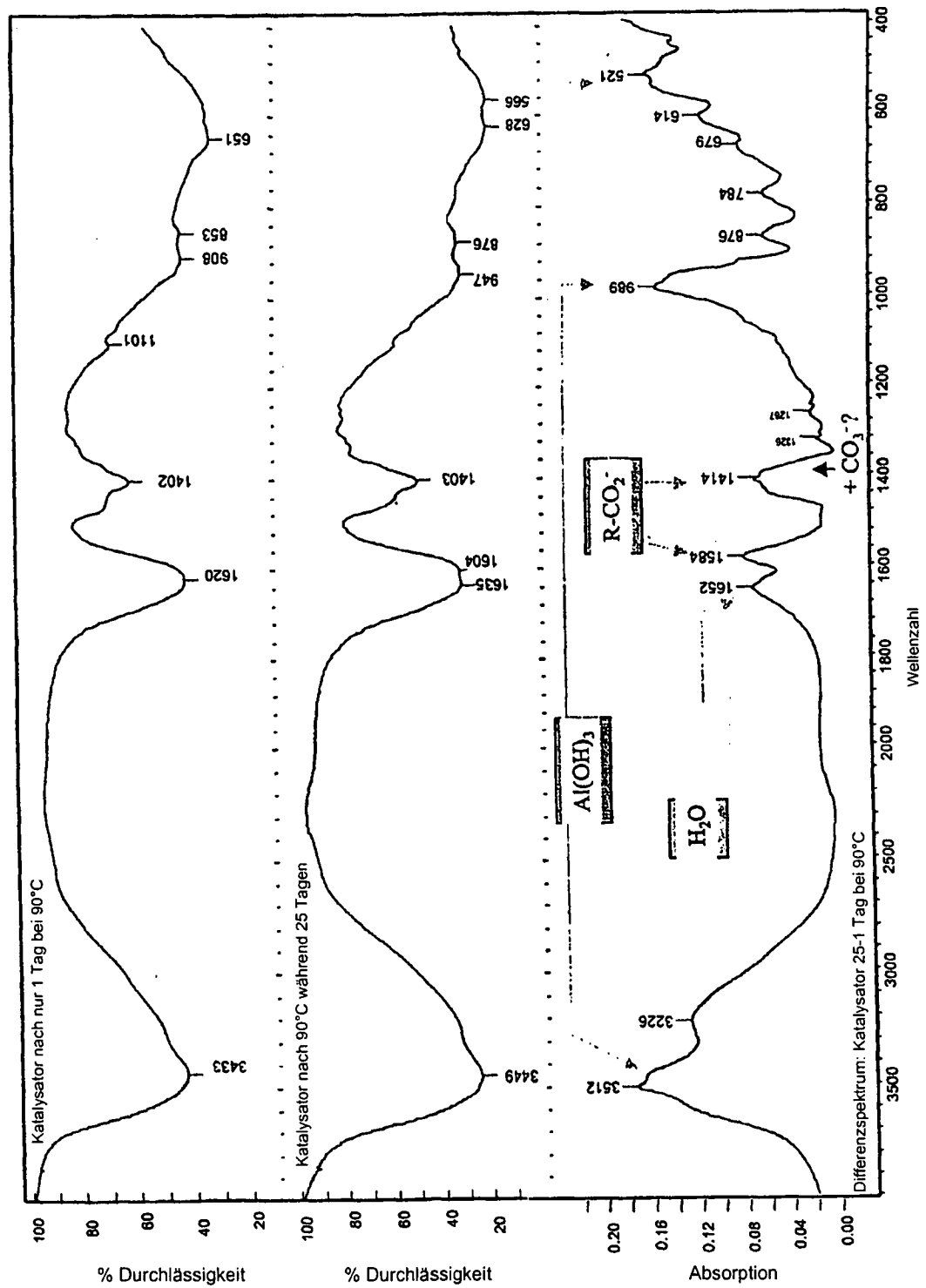


FIG 2.

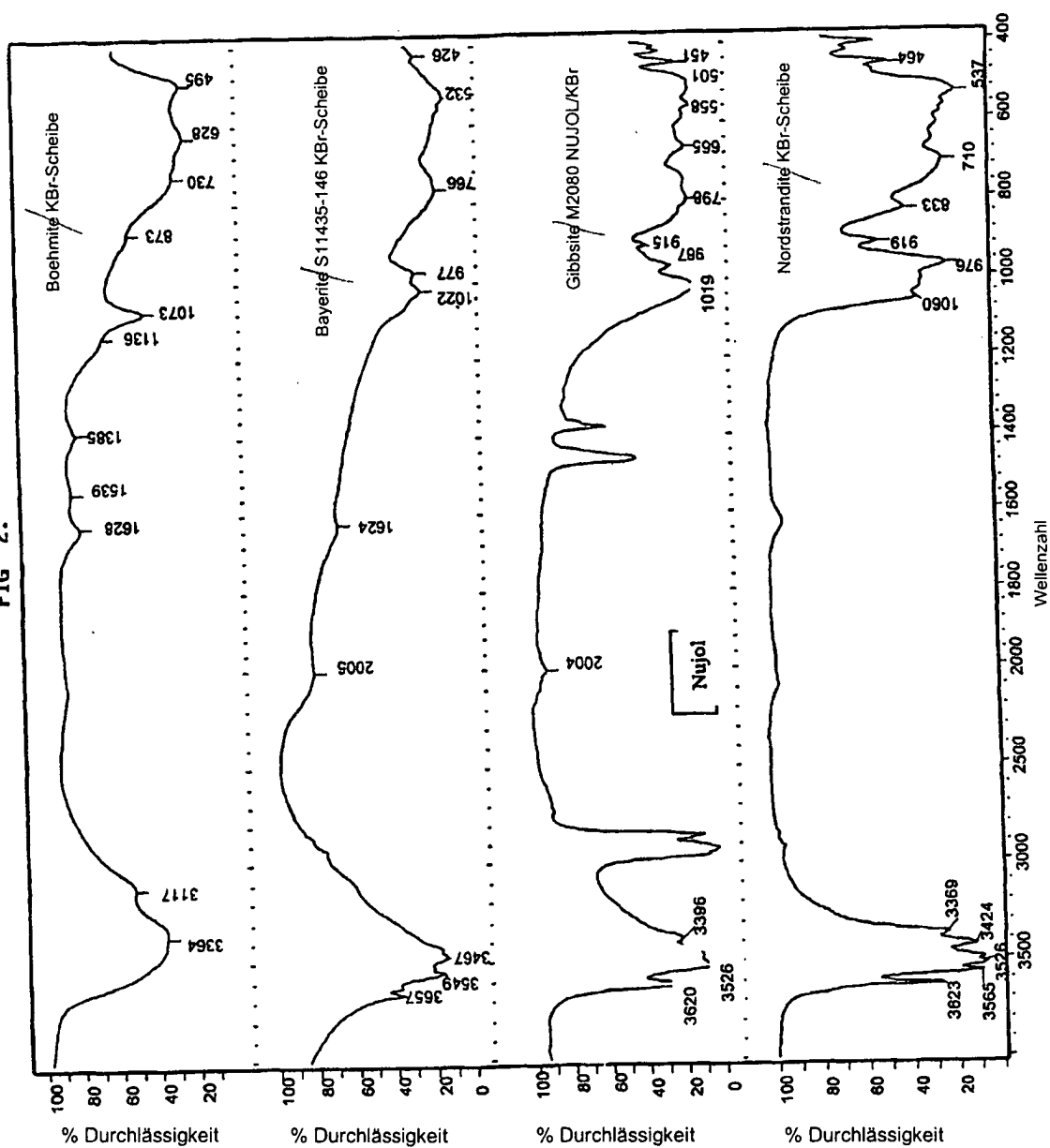
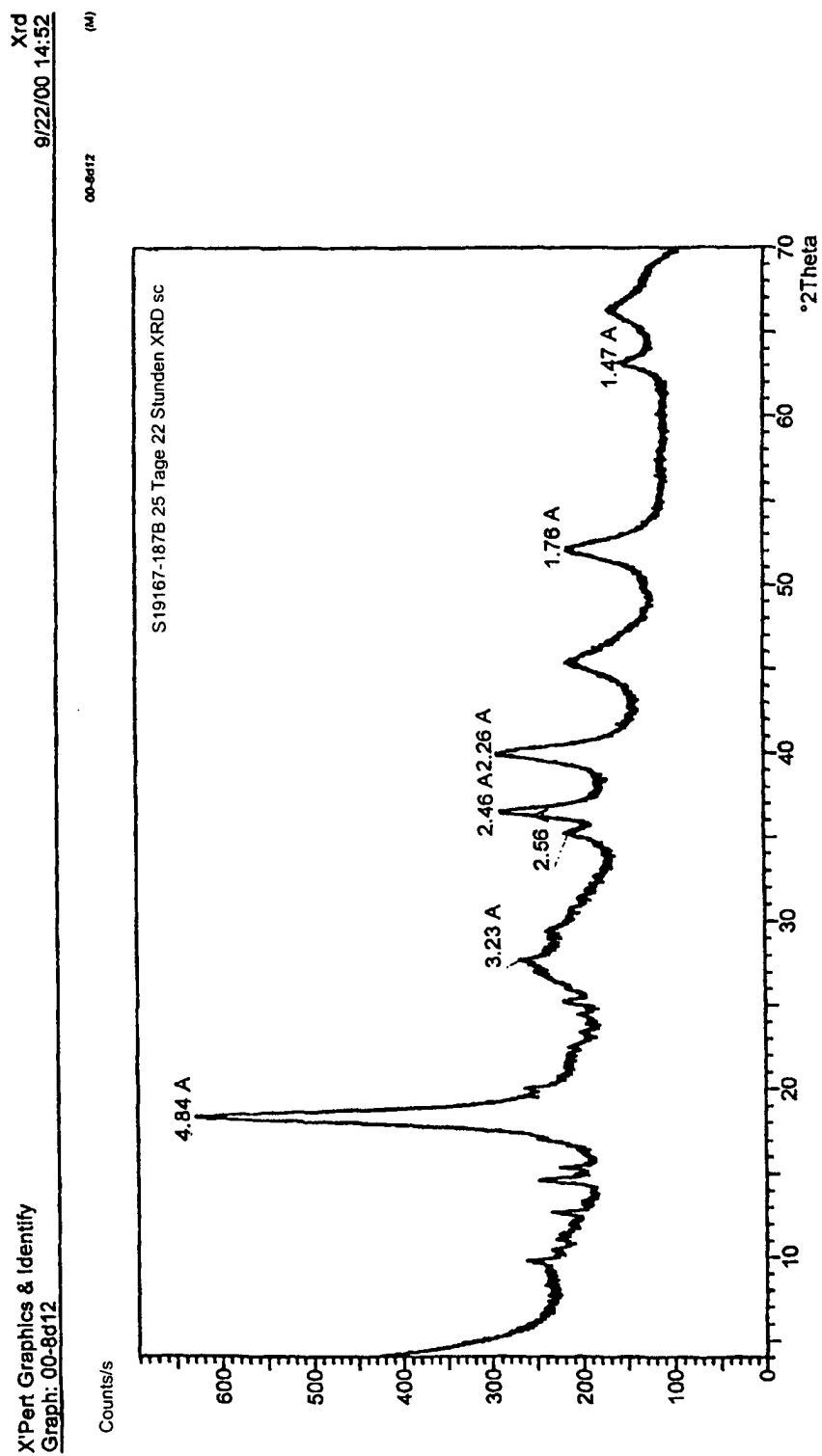


FIG 3.



Cytac Industries, Inc. - Analytical Services