

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Januar 2011 (06.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/000697 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/94 (2006.01) *B01J 38/20* (2006.01)
B01J 38/26 (2006.01) *B01J 38/68* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) *C07C 2/24* (2006.01)
B01J 38/14 (2006.01) *B01J 21/12* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/058434

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juni 2010 (16.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102009027408.1 1. Juli 2009 (01.07.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK OXENO GMBH** [DE/DE]; Paul-Baumann-Str. 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MASCHMEYER, Dietrich** [DE/DE]; Wickingstr. 5 a, 45657 Recklinghausen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: REGENERATING OLIGOMERISATION CATALYSTS

(54) Bezeichnung : REGENERIERUNG VON OLIGOMERISIERUNGSKATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for activating a catalyst comprising nickel oxide, wherein the catalyst is calcined in the presence of a gas containing oxygen at a temperature between 300 and 750°C. The aim of the invention is to reduce the catalyst costs of an oligomerisation and to prevent environmental pollution. It was found that used, deactivated oligomerisation catalysts comprising nickel can be regenerated with little effort when being calcined in the presence of a gas comprising oxygen at a temperature between 400 and 750°C. Thus, the activation according to the invention relates to a regeneration of the catalyst in the used state.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung eines Nickeloxid enthaltenden Katalysators, bei welchem der Katalysator in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases in einem Temperaturbereich von 300 bis 750°C kalziniert wird. Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, die Katalysatorkosten einer Oligomerisierung zu senken und Umweltbelastungen zu vermeiden. Es wurde gefunden, dass gebrauchte, desaktivierte Nickel enthaltende Oligomerisierungskatalysatoren mit geringem Aufwand regeneriert werden können, wenn sie in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases im Temperaturbereich von 400 bis 750°C kalziniert werden. Mithin handelt es sich bei der erfindungsgemäßen Aktivierung um eine Regeneration des Katalysators im gebrauchten Zustand.



WO 2011/000697 A1

Regenerierung von Oligomerisierungskatalysatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung eines Nickeloxid enthaltenden Katalysators, bei welchem der Katalysator in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases in einem Temperaturbereich von 300 bis 750 °C kalziniert wird. Bekannt ist ein derartiges Verfahren aus US 5,254,783.

Nickel enthaltende, feste Katalysatoren werden für die Oligomerisierung von C₃- bis C₆-Olefinen, insbesondere für die Oligomerisierung von linearen Butenen verwendet. Bei der Oligomerisierung von linearen Butenen soll der Katalysator eine hohe Umsatzgeschwindigkeit, eine hohe Selektivität für die Dimeren und einen geringen Verzweigungsgrad der Produkte, insbesondere der Dimeren, bewirken.

Entsprechende Katalysatoren sind schon seit mehr als 60 Jahren bekannt. Eine der ersten Beschreibungen ist US 2,581,228. Auf Basis von Zeolith X sind sie z. B. in DE 3914817 (Hüls AG) oder DE 102005060376 (BASF) beschrieben. DE 199 57173 (BASF) beschreibt Katalysatoren mit Trägern aus Al₂O₃, die durch Zusatz von sauren Sulfaten, insbesondere Schwefelsäure, aktiviert werden. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Träger auf Basis von Silica-Alumina, dem bekannten Mischoxid aus SiO₂ mit definierten Beimengungen von Al₂O₃, erwiesen.

EP 0734766 (KOA) beschreibt die Aktivierung neben Aluminiumoxid auch von Silica-Alumina mittels schwefelsaurer Verbindungen. Bei diesem amorphen Material können Eigenschaften wie Acidität, spezifische BET-Oberfläche und Porosität besonders effektiv durch gezielte Steuerung der Syntheseparameter, weitere Additive sowie durch die Bedingungen der aktivierenden Kalzinierung eingestellt werden. Solche Katalysatoren werden beispielsweise in DE 4339713 (BASF) mit Zusammensetzungen von 10 - 70 % NiO, 5 - 30 % TiO₂ oder ZrO₂, 20 - 40 % SiO₂, 0 - 20 % Al₂O₃ und 0,01 bis 1 % eines Alkalimetalloxides beschrieben.

In EP 0606314 wird ein Katalysator verwendet, dessen Silica-Alumina sogar etwa weniger als 1,0 mol-% Al₂O₃ (bezogen auf SiO₂) enthält.

US 5,254,783 beschreibt ähnliche Katalysatoren, die durch Abscheiden einer Monolage NiO auf Silica mit Zusätzen von Aluminium, Indium oder Gallium

dargestellt werden. Zur ersten Aktivierung wird dieser Katalysator in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases in einem Temperaturbereich von 500 bis 700 °C kalziniert. Nach Gebrauch als Oligomerisierungskatalysator findet eine Regenerierung in Stickstoff statt.

All diese Katalysatoren sind jedoch beständig gegen Temperaturen von mindestens 350 °C, meist jedoch sogar bis 500 °C oder sogar bis 700 °C und mehr. Sie werden nach den Beschreibungen in der Regel durch thermische Behandlung in Luft oder Stickstoff bei mindestens 300 °C voraktiviert und sind in der Regel alle für das vorliegend offenbarte Regenerierverfahren geeignet.

Während des Einsatzes der Katalysatoren in der Reaktion verändern sich mit der Zeit die Katalysatoreigenschaften, wobei eine Ursache die Ablagerung von organischen Verbindungen auf dem Katalysator, eine andere eine Veränderung der maßgeblichen Strukturen der Katalysatoroberfläche sein kann. Seine Aktivität verringert sich und die Umsatzgeschwindigkeit nimmt ab. Der Katalysator nimmt einen gebrauchten Zustand ein. Eine Erhöhung des Umsatzes auf den Ausgangswert durch Temperaturerhöhung ist nur eingeschränkt möglich, da in stark gealterten Katalysatoren oft mit zunehmender Temperatur der Verzweigungsgrad der Produkte zunimmt. Beispielsweise verringert sich bei der Oligomerisierung von linearen Butenen in der Dimerenfraktion das Verhältnis von linearen Octenen zu verzweigten Octenen. Da Produkte mit geringen Verzweigungsgraden erwünscht sind, kann nach einer gewissen Betriebsdauer ein qualitativ hochwertiges Produkt aufgrund der sinkenden Raum-Zeit-Ausbeute wirtschaftlich nicht mehr hergestellt werden, so dass der gebrauchte Katalysator gewechselt werden muss.

Die Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysatoren sind teuer. Die Entsorgung gebrauchter Katalysatoren verursacht ebenfalls Kosten und belastet die Umwelt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, die Katalysatorkosten einer Oligomerisierung zu senken und Umweltbelastungen zu vermeiden.

Es wurde nun gefunden, dass gebrauchte, desaktivierte Nickel enthaltende Oligomerisierungskatalysatoren mit geringem Aufwand regeneriert werden können, wenn sie in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases im Temperaturbereich von 300 bis 750 °C kalziniert werden.

Gelöst wird die Aufgabe mithin durch ein Verfahren zur Aktivierung eines Nickeloxid enthaltenden Katalysators, bei welchem der Katalysator in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases in einem Temperaturbereich von 300 bis 750 °C kalziniert wird, wobei es sich bei der Aktivierung um eine Regeneration des Katalysators im gebrauchten Zustand handelt. Dieses Verfahren ist erfindungsgegenständlich.

Eine Grundidee der Erfindung besteht darin, den Katalysator nicht nur ein einziges Mal bei seiner Herstellung zu aktivieren, sondern eine Aktivierung zu einem späteren Zeitpunkt erneut durchzuführen, wenn der Katalysator mit zunehmenden Verbrauch nicht mehr die gewünschte Leistung erbringt. Bei der erfindungsgemäßen Aktivierung handelt es sich deshalb um eine Regeneration mit dem Ziel, die ursprünglichen Eigenschaften eines verbrauchten Katalysators wieder herzustellen.

Eine Regenerierung im Sinne der Erfindung ist versteht sich als Aktivierung eines Katalysators, die erst dann erfolgt, wenn der zu aktivierende Katalysator zumindest einmal zur Oligomerisierung von Olefinen verwendet wurde und in Folge dessen gebraucht ist. Nach Regenerierung kann der Katalysator wie frisch in die Oligomerisierung zurück geführt werden. Die Regenerierung kann auch mehrmals erfolgen.

Bei dem Nickeloxid handelt es sich vorzugsweise um heterogenes, oxidisches Nickel.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende Vorteile auf: Die Herstellung eines aktiven Katalysators durch Regenerierung eines gebrauchten Katalysators verursacht geringere Kosten als die Herstellung eines Frischkontakts. Die Menge an verbrauchten Katalysator, die entsorgt werden muss, nimmt ab. Dadurch wird die Umwelt entlastet.

Der desaktivierte Katalysator wird vorzugsweise vor Ausbau aus dem Oligomerisierungsreaktor mit Stickstoff und gegebenenfalls auch mit Wasserdampf gespült, um flüchtige organische Verbindungen zu entfernen. Vor der Regenerierung kann ein Feinkornanteil, entstanden durch die Handhabung (Einbau, Ausbau, Transport, Abrieb während der Oligomerisierung), durch Sieben abgetrennt werden.

Die Regenerierung wird in üblichen technischen Öfen für Schüttgüter wie beispielsweise Drehrohr- oder Schachtöfen durchgeführt.

Die Regenerierung des Katalysators umfasst mehrere Prozesse bzw. Schritte, nämlich der Entfernung von organischen Ablagerungen, die Wiederherstellung der aktiven Oberflächenstruktur sowie die Wiederherstellung geeigneter Vorstufen oligomerisierungsaktiver Zentren.

Es steht zu erwarten, dass der Katalysator im gebrauchten Zustand Ablagerungen organischer Stoffe aufweist. Die Aktivierung ist dann so auszuführen, dass die Ablagerungen zumindest teilweise entfernt werden.

Die Entfernung der im Katalysator abgelagerten organischen Verbindungen geschieht vorzugsweise durch Abbrand (oxidativ). Als Oxidationsmittel werden Sauerstoff enthaltende Gasgemische wie beispielsweise Luft oder andere Stickstoff/Sauerstoff-Gemische eingesetzt. Als Oxidationsprodukte entstehen Kohlenoxide und Wasser.

Ergänzt wird dieser Abbrennschritt durch eine Voraktivierung, die in erster Linie durch Tempern und vor allem Abkühlen in einer definierten Gasatmosphäre erfolgt. Unter Voraktivierung wird hier eine Behandlung des Katalysators verstanden, die dazu führt, dass bei Beaufschlagung mit Olefingemischen ein stationärer Zustand hoher Aktivität sehr viel schneller erreicht wird als ohne eine solche Behandlung. Die Voraktivierung erfolgt zweckmäßigerweise unmittelbar im Anschluss an den Abbrand der letzten Kohlenstoffverbindungen.

Bevorzugt wird der Katalysator vor der Voraktivierung mit einer eine Nickelverbindung enthaltenden Lösung imprägniert und getrocknet.

Das Abkühlen des kalzinierten Katalysators erfolgt bevorzugt in einer sauerstoffarmen Atmosphäre, da zuviel Sauerstoff eine vorübergehende Reduktion und Reoxidation des Katalysators und damit Einfluss auf die Aktivität eines frisch regenerierten Katalysators haben kann. Der Sauerstoffgehalt einer hinreichend sauerstoffarmen Atmosphäre beträgt lediglich 200 bis 5000 ppmv (part per million volumetrisch).

Das Verfahren eignet sich besonders gut zu Regenerierung von Katalysatoren mit folgender Zusammensetzung: 5 bis 50 Massen-% Nickel, 5 bis 30 Massen-% Aluminiumoxid und 30 bis 80 Massen-% aus Siliziumdioxid enthält, wobei die Summe der genannten Anteile 100% nicht überschreitet.

Als besonders gut regenerierbar haben sich Katalysatoren erwiesen, die röntgenamorphes Alumosilikat und 3 bis 25 Massen-% Aluminiumoxidanteil enthalten. Röntgenamorph ist ein Stoff, dessen Fernordnungsreichweite unterhalb der Kohärenzlänge der verwendeten Röntgenstrahlung liegt.

Abbrand:

Die Oxidation (Abbrand organischer Ablagerungen) kann beispielweise in einem Drehrohrofen oder Schachtofen kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die Oxidation kontinuierlich in einem Drehrohrofen. Dazu wird das Granulat des deaktivierten Katalysators über eine Zuführeinrichtung, beispielsweise eine Vibrationsrinne, einem typischerweise etwa 10 m langen Drehrohr zugeführt, dessen Wandungen auf einer Temperatur von 400 bis 600 °C, insbesondere von 500 bis 600 °C gehalten werden. Die notwendige Verbrennungsluft wird über den Rohrquerschnitt im Gegenstrom zugeführt. Gleichzeitig wird über Lanzen in die sich bewegende Schüttung zusätzliche Verbrennungsluft eingeblasen, um einen schnellen Abbrand zu gewährleisten. Unmittelbar nach Eintritt des Kalziniergutes in das Drehrohr beginnen die flüchtigen organischen Komponenten zu

verdampfen und werden über eine durch den Ofen streichende Zündflamme entzündet. Die Temperatur innerhalb der Schüttung wird mit eintauchenden Thermoelementen gemessen und durch Steuerung der Ofenmanteltemperatur und der Luftzugabe auf einen Maximalwert von beispielsweise ca. 670 °C begrenzt. Beim Eintritt in die Kühlzone des Drehrohres, nach einer Verweilzeit von ca. 15 Minuten, hat der Restkohlenstoffgehalt des Granulats einen Wert von höchstens 1,0 %, in der Regel sogar 0,5 % unterschritten.

Nach dieser Vorbehandlung, die in erster Linie der Beseitigung der inhibierenden Ablagerungen dient, kann der Katalysator im Prinzip in die zweite Behandlungsstufe überführt werden, in der die Katalysatoroberfläche für eine schnelle und durchgreifende Aktivierung konditioniert wird. Eine genauere Betrachtung hat jedoch ergeben, dass eine Vergrößerung der Nickeloxidkristallite in dem Katalysator während dieser Oxidationsbehandlung auch bei sehr sorgfältiger Kontrolle des Oxidationsprozesses nicht ganz vermieden werden kann. Diese vergrößerten Kristallite reagieren in der nachfolgenden Aktivierung extrem langsam, so dass mit der Zeit die Leistung des regenerierten Katalysators etwas nachlässt.

Es hat sich daher als vorteilhaft erwiesen, zuvor noch durch eine geeignete Zugabe einer Nickelverbindung, die beim Kalzinieren letztlich zu höchstdispersen Nickeloxid zerfällt, die Konzentration an Präkursoren aktiver Zentren deutlich zu erhöhen. Auf diese Weise kann sogar ein Katalysator hergestellt werden, der das Ausgangsmaterial an Aktivität und Selektivität noch übertrifft (Nickelauftrag später beschrieben).

Ansonsten kann das Material nach dem Abbrand sofort der Voraktivierung zugeführt werden.

Voraktivierung:

Die Voraktivierung kann in verschiedenen technischen Apparaturen, wie beispielsweise einem Schachtofen oder Drehrohrofen, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt sie Voraktivierung

kontinuierlich in einem Schachtofen. Sie wird beispielsweise in einem Schachtofen vorgenommen, durch den im Gegenstrom Kalziniergas durch die Schüttung geleitet wird. Der Schachtofen mündet unten, unterhalb des Kalziniergaseinlasses, in ein stark verjüngtes Kühlrohr, das dem Kalziniergas einen hohen Strömungswiderstand entgegensetzt und es so nach oben ableitet. Aus dem Kühlrohr wird das Granulat unten durch eine steuerbare Vibrationsrinne abgezogen. Zusätzlich wird das Kühlrohr etwa 50 cm unterhalb der Verjüngung mit einem weiteren Gas (Sperrgas) beaufschlagt bei einem Druck, der gleich oder größer ist als der Druck des Kalziniergases. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass das Kühlrohr im Wesentlichen mit Sperrgas beaufschlagt wird und kein Kalziniergas unten aus dem Kühlrohr austritt.

Die Voraktivierung wird beispielsweise mit einer Verweilzeit im Kalzinierteil des Schachtofens von etwa 5 bis 60 h, vorzugsweise 20 bis 40 h, einem Kalziniergasstrom von etwa 0,2 bis 4 m³ Kalziniergas pro zugeführtem kg Granulat und Stunde und einer Eintrittstemperatur des Kalziniergases von 350 bis 750 °C, insbesondere 600 bis 700 °C vorgenommen. Zusätzlich zu dieser über das Gas eingetragenen Wärme kann zusätzlich Energie durch aktives Heizen der Wände des Schachtofens eingetragen werden. Als Kalziniergas kann beispielsweise Luft, Stickstoff oder eine Mischung von beiden verwendet werden. In der letzten Zone der Kalzinierung ist es jedoch von Bedeutung, eine sehr definierte Atmosphäre des Gases einzustellen und den Katalysator darin abzukühlen.

Das kann sehr einfach in der bevorzugten Anordnung eines Schachtofens mit nachgeschaltetem Kühl- und Austragsrohr erfolgen. Das Kalziniergut tritt danach beispielsweise in ein Kühlrohr ein, wo es über eine Länge von wenigen Metern in etwa einer Stunde auf Temperaturen unter 80 °C heruntergekühlt wird. Es hat sich als außerordentlich vorteilhaft erwiesen, in dieser Zone den Sauerstoffgehalt des Kühlgases deutlich sehr niedrig zu halten, nämlich bei 20 bis 10000, vorzugsweise 200 - 1000 ppmv. Unter diesen Bedingungen gibt vermutlich der sich abkühlende Katalysator, genauer die Nickeloxidphase (NiO_x), geringfügige Mengen an Sauerstoff ab. Der nach der Oxidation praktisch schwarze Katalysator wird nahe x = 1 zunächst hellgrün und dann wieder dunkler. Durch das so gebildete Nickeloxid NiO_x mit einem

Stöchiometriefaktor ≤ 1 ist das Gesamtsystem des Katalysators bei Beaufschlagung mit Olefinen besonders leicht für die Oligomerisierung aktivierbar. Benötigt man bis zum Erreichen von etwa 90 % der stationären Aktivität mit schwarzem NiO ($x > 1$) mehrere Tage, erreicht der Katalysator nach dieser Behandlung diese Aktivität schon nach wenigen Stunden.

Der so zweistufig regenerierte Katalysator weist eine Aktivität (definiert als Umsatz unter Standardbedingungen) auf, die 70 % bis 100 % derjenigen eines frisch hergestellten Katalysators entspricht. Bei der Oligomerisierung an einem regenerierten Katalysator wird das gleiche Produktspektrum wie bei der Oligomerisierung an einem frisch hergestellten Katalysator erhalten.

Nickelauftrag:

Wenn es gewünscht wird, kann der gebrauchte und zu regenerierende Katalysator, wie bereits erwähnt, durch zusätzlichen Nickelauftrag, der in der Abfolge zwischen Abbrand und Voraktivierung liegt, zu einem Katalysator aufgearbeitet werden, der bei gleich bleibender Selektivität sogar eine höhere Aktivität als ein frisch hergestellter Katalysator aufweist. Dies kann beispielsweise dann sinnvoll sein, wenn die Aktivität des lediglich mittels Abbrand und Voraktivierung regenerierten Katalysators zu gering sein sollte (beispielsweise unter 90 % eines frisch hergestellten Katalysators). Selbstverständlich kann auch ein bereits voraktivierter Katalysator, sollte sich beispielsweise seine Leistung unerwarteter Weise als unbefriedigend erweisen, ebenfalls der Nachimprägnierung mit Nickel unterworfen werden. Es versteht sich von selbst, dass er danach noch einmal einer Kalzinierung und einer erneuten Voraktivierung unterworfen werden muss.

Die optimale Regenerierung eines gebrauchten Katalysators umfasst folgende Schritte:

- a) oxidative Entfernung von organischen Ablagerungen vom gebrauchten Katalysator (Abbrand wie beschrieben);

- b) Inkontaktbringen der im Schritt a) erhaltenen Katalysatorvorstufe mit mindestens einer Nickelverbindung enthaltenen Lösung (Nickelauftrag);
- c) Trocknen;
- d) Kalzinieren und Voraktivieren der durch Nickelauftrag und Trocknung erhaltenen Masse wie beschrieben.

Der Nickelauftrag kann analog wie bei der Herstellung von frischen Katalysatoren erfolgen, jedoch mit dem Unterschied, dass eine geringere Menge an Nickelverbindungen bezogen auf den Feststoff aufgebracht wird. Dabei kommt es darauf an, Nickel so aus einer löslichen Phase abzuscheiden, dass eine zusätzliche Menge an Nickeloxid mit einer besonders großen Oberfläche auf dem Katalysator abgeschieden wird. Prinzipiell kann dazu jede lösliche Nickelverbindung wie Nickelnitrat, Nickelacetat oder auch Nickelacetylacetonat verwendet werden. Als besonders vorteilhaft hat sich jedoch die Verwendung solcher Verbindungen erwiesen, die unter den Bedingungen der Imprägnierung, Trocknung und Kalzinierung besonders schwerlösliche und feinkristalline Ausfällungen ergeben. Aus diesem Grunde erscheinen alle diejenigen Salze des Nickels weniger geeignet, die beim Trocknen Salzhydrate ergeben, die unter Umständen in ihrem eigenen Kristallwasser aufschmelzen, wie z. B. Nickelnitrat. Die sich so bildenden relativ großen Salzkristalle bilden bei der Kalzinierung relativ große NiO-Kristallite mit relativ geringer spezifischer Oberfläche aus.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Nickelammincarbonatlösungen erwiesen, die einfach durch Auflösen von hochdisperssem Nickelcarbonat oder Nickelhydroxidcarbonat in konzentrierten Ammoniaklösungen mit Zusatz von Ammoniumcarbonat erhältlich sind. Derartige Lösungen werden mit Nickelgehalten von 0,5 bis 14 Massen-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Massen-%, ganz besonders von 0,5 bis 1,5 Massen-% für die Imprägnierung verwendet.

Zum Nickelauftrag wird der abgebrannte Katalysator beispielsweise mit einer etwa 1-prozentigen Nickelammincarbonatlösung bis zur Sättigung der Poren imprägniert. Die Imprägnierung kann mit einem dem Fachmann geläufigen Verfahren wie beispielsweise einer Vakuumtränkung oder durch Besprühen bis zum permanenten

Auftreten eines Flüssigkeitsfilmes auf der Oberfläche (incipient Wetness) durchgeführt werden. Beträgt die Lösungsaufnahme etwa 1 g Lösung pro g Katalysator, erreicht man so die Abscheidung von etwa 0,5 % zusätzlichem Nickel in Form eines basischen Carbonates. Diese Zugabe hat sich in der Praxis bei geeignet optimierter Nachbehandlung, Voraktivierung und Aktivierung als absolut ausreichend erwiesen, um die Aktivität des Katalysators auf mindestens 100 % des Ursprungswertes des frischen Katalysators anzuheben.

Natürlich wird auf diese Weise der Nickelgehalt des Katalysators von Regenerierung zu Regenerierung ein wenig zunehmen, so dass man ihn nicht endlos oft regenerieren kann. In der Praxis jedoch erreichen der frische und der regenerierte Katalysator im Reaktor Standzeiten zwischen einem und mehr als 4 Jahren. Erwägt man, dass der Katalysator mindestens 5 Mal in dieser Weise regeneriert werden kann, kommt man auf eine Gesamtnutzungsdauer einer Materialcharge von mehr als 10, gegebenenfalls sogar mehr als 20 Jahren. Bei einer Produktivität von mindestens etwa 0,4 kg Produkt/kg Katalysator/Stunde wird der Katalysator während seines gesamten Lebenszyklus pro kg also mindestens 30000 kg Produkte herstellen. In der Praxis wird dieser Wert sogar bei weitem übertroffen. Die Amortisation des Katalysators ist durch dies Verfahren also besonders gut.

Nach der Imprägnierung wird der Katalysator in einer geeigneten Apparatur, beispielsweise einem Bandtrockner mit Luftstrom oder auch einem Konustrockner, bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C, insbesondere zwischen 150 und 200 °C und Normaldruck oder auch im Vakuum getrocknet. Dabei wird der größte Teil des gebundenen Ammoniaks besonders effektiv abgetrieben, das eine ungünstige Auswirkung auf die Ausbildung der Dispersität des Nickeloxids hat.

Der so getrocknete, nachimprägnierte Katalysator kann direkt, ohne weitere Behandlung in die bereits beschriebene Voraktivierung eingesetzt werden.

Zur Regenerierung nach dem angegebenen Verfahren eignen sich alle Katalysatoren, deren Oxidstruktur unter den genannten Bedingungen stabil ist. Nicht geeignet sind demnach heterogenisierte metallorganische Komplexkatalysatoren, nur

eingeschränkt geeignet Katalysatoren auf – gegebenenfalls wasserhaltigen – Schichtsilikaten.

Für die Regenerierung sind damit die meisten in der Literatur beschriebenen Katalysatoren geeignet, die z. B. beschrieben werden in US 2581228, DE 3914817 (Hüls AG), DE 102005060376 (BASF), DE 199 57173 (BASF), EP 0734766 (KOA), DE 4339713 (BASF) oder EP 0606314. hinsichtlich des Gehaltes an einzelnen Komponenten unterliegen sie hinsichtlich des Regenerierverfahrens insofern zunächst keinerlei Einschränkungen.

Vorzugsweise werden mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens oxidische Oligomerisierungskatalysatoren regeneriert, die 1 bis 60 Massen-%, insbesondere 10 bis 30 Massen-% Nickel, 3 bis 88 Massen-%, insbesondere 10 bis 30 Massen-% Aluminiumoxid und 10 bis 88 Massen-%, insbesondere 40 bis 80 Massen-% Siliziumdioxid aufweisen.

Ganz besonders bevorzugt werden Katalysatoren regeneriert, die aus einem röntgen-amorphen Alumosilikat mit formal 10 bis 16 Massen-% Aluminiumoxid hergestellt werden.

Der regenerierte Katalysator kann für die Oligomerisierung eines Olefins oder Olefingemisches, für die der verbrauchte Katalysator verwendet wurde, oder für die Oligomerisierung eines anderen Olefins oder Olefingemisch eingesetzt werden.

Die regenerierten Katalysatoren können für die Oligomerisierung von C₂- bis C₁₀-, bevorzugt C₃- bis C₆-Olefine oder Olefingemische eingesetzt werden, die praktisch keine weiteren ungesättigten Verbindungen und mehrfach ungesättigten Verbindungen wie Diene oder Acetylderivate enthalten. Vorzugsweise werden Olefingemische eingesetzt, die weniger als 5 Massen-%, insbesondere weniger als 1 Massen-% an verzweigten Olefinen bezogen auf den Olefinanteil enthalten.

Propylen wird großtechnisch durch Spaltung von Naphtha hergestellt und ist eine Grundchemikalie, die leicht verfügbar ist. C₅-Olefine sind in Leichtbenzinfractionen

aus Raffinerien oder Crackern enthalten. Technische Gemische, die lineare C₄-Olefine enthalten, sind Leichtbenzinfraaktionen aus Raffinerien, C₄-Fraktionen aus FC- oder Steamcrackern, Gemische aus Fischer-Tropsch-Synthesen, Gemische aus Dehydrierung von Butanen, Gemische, entstanden durch Metathese, oder aus anderen technischen Prozessen.

Beispielsweise können für die Oligomerisierung unter Verwendung eines erfindungsgemäß regenerierten Katalysators geeignete Gemische linearer Butene aus der C₄-Fraktion eines Steamcrackers gewonnen werden. Dabei wird im ersten Schritt Butadien entfernt. Dies geschieht entweder durch Extraktion oder Extraktionsdestillation des Butadiens oder dessen Selektivhydrierung. In beiden Fällen wird ein praktisch butadienfreier C₄-Schnitt erhalten, das Raffinat I. Im zweiten Schritt wird Isobuten aus dem C₄-Strom entfernt, z. B. durch Herstellung von Methyl-tert.-butylether (MTBE) durch Umsetzung mit Methanol. Andere Möglichkeiten sind die Umsetzung des Isobutens aus dem Raffinat I mit Wasser zu tert.-Butanol oder die sauer katalysierte Oligomerisierung des Isobutens zu Diisobuten. Der jetzt Isobutenfreie C₄-Schnitt, das Raffinat II, enthält, wie gewünscht, die linearen Butene und gegebenenfalls Butane. Optional kann noch das 1-Buten destillativ abgetrennt werden. Beide Fraktionen, die mit But-1-en oder die mit But-2-en, können nach geeigneter Vorbehandlung, insbesondere der Entfernung letzter Spuren an Butadien, Alkohol und Wasser, die ein starke Inhibierung dieser Katalysatorsysteme bewirken können, unter Verwendung des erfindungsgemäß regenerierten Katalysators oligomerisiert werden.

Eine weitere Möglichkeit, ein geeignetes Edukt herzustellen, besteht darin, Raffinat I, Raffinat II oder ein ähnlich zusammengesetztes Kohlenwasserstoffgemisch in einer Reaktivkolonne zu hydroisomerisieren. Dabei kann u. a. ein Gemisch gewonnen werden, das aus 2-Butenen, geringen Anteilen 1-Buten und gegebenenfalls n-Butan sowie Isobutan und Isobuten besteht.

Die Oligomerisierung mit dem erfindungsgemäß regenerierten Katalysator kann in verschiedenen, chargenweise oder bevorzugt kontinuierlich arbeitenden Reaktoren, die üblicherweise bei Feststoff/Flüssigkeits-Kontaktreaktionen zum Einsatz gelangen,

durchgeführt werden. Bei der Verwendung von kontinuierlich arbeitenden Strömungsreaktoren bedient man sich meistens, jedoch nicht ausschließlich, eines Festbetts. Wenn ein Festbett-Strömungsreaktor verwendet wird, kann die Flüssigkeit aufwärts oder abwärts strömen. Meistens wird ein Abwärtsströmen der Flüssigkeit bevorzugt. Weiterhin ist es möglich, den Reaktor unter Produktrückführung (Schlaufenfahrweise) oder im geraden Durchgang zu betreiben.

Bei der Verwendung von Rohrreaktoren kann das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Katalysatorschüttung variiert werden, entweder durch die geometrischen Maße des Reaktors oder durch dessen Füllgrad. Bei gleicher Kontaktmenge und Belastung (LHSV) können somit unterschiedliche Leerrohrgeschwindigkeiten erreicht werden. Reaktoren, bei denen ein Teil des Reaktionsgemisches zurückgeführt wird, können mit Leerrohrgeschwindigkeiten von 1 bis 50 m/h betrieben werden. In den Reaktoren, die im geraden Durchgang durchströmt werden, können die Leerrohrgeschwindigkeiten im Bereich von 0,4 bis 30 m/h liegen.

Die Katalysatorbelastung (LHSV) beträgt bei den Reaktoren typischerweise netto 0,8 bis 8 kg Frischeinsatzstoff/kg Katalysator/h; die erzielten Umsätze pro Durchgang betragen dann 30 - 60 % bezogen auf die n-Butene.

Da mit zunehmendem Umsatz die Konzentrationen an n-Butenen immer weiter abnimmt und eine zusätzliche Verdünnung durch die gebildeten Produkte stattfindet, besteht eine bevorzugte Verfahrensvariante darin, die Reaktoren unter Rückführung der Edukt-Olefine zu betreiben. Dabei werden von den Reaktionsausträgen zunächst die Oligomeren abgetrennt und die verbleibenden Reste teilweise in die Zuläufe der entsprechenden Reaktoren zurückgeführt oder in folgende Reaktionsstufen weitergeleitet.

In der Regel enthält der eingesetzte Olefinstrom nämlich noch gesättigte Kohlenwasserstoffe des gleichen Siedebereiches, d. h. inerte Stoffe, so dass mit zunehmendem Olefinumsatz immer verdünntere Einsatzströme zur Verfügung stehen. Es bietet sich in diesem Falle an, mehrere Stufen der Oligomerisierung

hintereinander zu schalten, bei denen jede mit Reaktionsbedingungen betrieben werden kann, die der verringerten Olefinkonzentration angepasst sind.

Die Oligomerisierung kann auch in mehreren Verfahrensstufen durchgeführt werden. Die Anzahl der Reaktionsstufen liegt zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 4. Optional kann eine Zwischenabtrennung und Rückführung der inerten Bestandteile des Reaktionsprodukts und/oder der nicht umgesetzten Olefine erfolgen. Die erfindungsgemäße Oligomerisierung der Olefine wird bevorzugt bis zu einer Einstellung des Gehalts an Oligomeren im Reaktionsprodukt zwischen 5 und 50, bevorzugt zwischen 5 und 45, insbesondere zwischen 5 und 35 Massen-% in der jeweiligen Stufe durchgeführt. Auf diese Weise können bei technischen Einsatzgemischen, die vor der ersten Oligomerisierungsstufe etwa 20 % inerte Bestandteile enthalten, über 80 % der im Eduktstrom vorhandenen Olefine oligomerisiert werden. Ein Reststrom mit unter 25 % Gehalt an Olefinen kann zumeist wirtschaftlich nicht mehr eingesetzt werden und wird z. B. als Flüssiggas oder Leichtbenzin weiterverwendet.

Jeder dieser Reaktoren kann im Wesentlichen adiabatisch, polytrop oder im Wesentlichen isotherm, d. h., mit einem Temperaturanstieg unter 10 °C, betrieben werden.

Die Temperaturen, bei denen die Reaktoren betrieben werden, liegen zwischen 20 und 200 °C, vorzugsweise zwischen 70 und 160 °C, ganz besonders zwischen 70 und 130 °C, insbesondere zwischen 80 und 120 °C. Mit steigender Temperatur ist eine höhere Selektivität der Reaktion zu höheren n-Octen-Anteilen zu beobachten, sofern die Katalysatoren nicht eine zu hohe Konzentration an sauren Zentren enthalten und somit zumindest teilweise wie die bekannten sauren Oligomerisierungskatalysatoren arbeiten.

Die Umsetzung kann bei einem Druck gleich oder über dem Dampfdruck des Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisches bei der jeweiligen Reaktionstemperatur durchgeführt werden, vorzugsweise bei einem Druck unter 40 bar. Um in den Reaktoren Verdampfungsprobleme zu vermeiden, sollte der Druck 2 bis 4 bar höher

als der Dampfdruck des Reaktionsgemisches bei der höchsten Temperatur im Reaktor sein.

Der Gesamtumsatz an Olefinen hängt von der Art und Menge des verwendeten Katalysators, den eingestellten Reaktionsbedingungen und Anzahl der Reaktionsstufen ab. Aus wirtschaftlichen Gründen wird über alle Stufen der Olefin-Umsatz im Bereich von 50 bis 95 %, vorzugsweise zwischen 80 und 90 % gehalten. Darüber hinaus ist es sinnvoll, um eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erhalten, Kohlenwasserstoffe mit einem Gehalt an linearen Olefinen nicht unter 60, vorzugsweise nicht unter 80 % einzusetzen.

Es ist zur Erhöhung der Selektivitäten vorteilhaft, den Gehalt an Oligomeren im Reaktionsprodukt zwischen 5 und 45 Massen-%, bevorzugt zwischen 5 und 35 Massen-% durch eine Abtrennung der Reaktionsprodukte (Oligomere und sonstige Schwersieder) von nicht umgesetzten Olefinen und inerten Bestandteilen des Reaktionsprodukts (z. B. Aliphaten) einzustellen.

Der Oligomerenanteil im Austrag der jeweiligen Reaktionsstufe liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 35 Massen-%. Die Begrenzung der Konzentration an Oligomeren kann durch Wahl der Betriebsparameter, wie Temperatur oder Verweilzeit, erfolgen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Konzentration an Eduktolefin am Reaktoreingang durch Zusatz eines Verdünnungsmittels unter 80 Massen-%, insbesondere unter 60 Massen-% zu halten. Zweckmäßig wird ein Verdünnungsmittel verwendet, das im Edukt vorhanden ist und nach teilweiser oder praktisch vollständiger Umsetzung des Eduktolefins aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen wird. Eine bevorzugte Ausführung des Verfahrens ist es daher, das Reaktorausstrittsgemisch in eine Fraktion, die die Oligomeren enthält, und in eine zweite, die das (die) Verdünnungsmittel, die Aliphaten und gegebenenfalls nicht umgesetztes Olefin enthält, zu trennen. Das Verdünnungsmittel mit dem darin enthaltenen Olefin wird zu einem Teil in den gleichen Reaktor oder einen davor geschalteten zurückgeführt und der andere Teil und in einen nachgeschalteten

Reaktor geleitet oder aufgearbeitet. Bei mehreren hintereinandergeschalteten Reaktoren kann auch mehr als eine Oligomerenabtrennung vorhanden sein.

Die abgetrennten Oligomere (aus einer oder mehreren Trenneinheiten) werden in einer weiteren Destillation in Dimere, Trimere und höhere Oligomere getrennt.

Die unter Verwendung eines erfindungsgemäß regenerierten Katalysators hergestellten Oligomeren werden u. a. zur Herstellung von Aldehyden, Alkoholen und Carbonsäuren genutzt. So ergibt beispielsweise das Dimerisat aus linearen Butenen durch Hydroformylierung ein Nonanalgemisch. Dieses liefert entweder durch Oxidation die entsprechenden Carbonsäuren oder durch Hydrierung ein C₉-Alkoholgemisch. Das C₉-Säuregemisch kann zur Herstellung von Schmiermitteln, Estern, Metallseifen oder Salzen verwendet werden. Das C₉-Alkoholgemisch ist Vorstufe für die Herstellung von Weichmachern, insbesondere von Nonylphthalaten. Das entsprechende Trimerisat ist eine Vorstufe für Isotridecanol, das u. a. eine Vorstufe für Tenside ist.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Anwendungsbereich beschränken, der sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

Beispiel 1: Herstellung eines frischen Oligomerisierungskatalysator

600 g eines im Wesentlichen röntgen-amorphen Alumosilikats mit formal 13 Massen-% Aluminiumoxid und einer BET-Oberfläche von 400 m²/g wurden mit 530 g Nickelcarbonatpaste (Gehalt: 50,5 % NiO), 650 g einer Nickelhexammincarbonatlösung (Gehalt: 14,9 % NiO), 16 g Ethylenglykol und 390 g Wasser in einem Knetter zu einer gut gemischten, erdfeuchten Masse vermengt. Diese wurde zu Strängen von 2 mm Durchmesser und 3 - 10 mm Länge extrudiert und getrocknet. Anschließend wurde das Material bei 600 °C 2 Stunden lang im Luftstrom kalziniert, dann auf Stickstoffstrom umgeschaltet und abgekühlt.

Beispiel 2: Oligomerisierung von linearen Butenen an einem frisch hergestellten Katalysator

600 ml Katalysator, im großtechnischen Maßstab analog zu Beispiel 1 hergestellt, wurde in einen außen mit Wasser temperierten Rohrreaktor von 2 m Länge und 2 cm Durchmesser gefüllt. Anschließend wurde ein Gemisch aus 20 Massen-% 1-Buten, 60 Massen-% 2-Butenen und 20 Massen-% n-Butan mit einem Mengenstrom von 1 kg/h bei einer Rohrmanteltemperatur von 80 °C gefahren. Der Druck wurde auf 30 bar konstant gehalten. Nach einer Zeit von 40 h war ein Zustand erreicht, in dem sich der Umsatz nicht mehr änderte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zur weiteren Analyse wurde die Produktfraktion von der n-Butan-Buten-Fraktion durch Abdampfen der Leichtsieder getrennt und in einen hydrierenden Gaschromatographen gespritzt. Die Zusammensetzungen der hydrierten C₈-Fraktion sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefasst.

Der Katalysator wurde unter Laborbedingungen exakt identisch zu den Bedingungen in einem parallel laufenden technischen Rohrbündelreaktor betrieben, wobei der integrale Umsatz und die integrale Aktivität bei beiden identisch waren. Nach 1200 Stunden wurde die Temperatur des Mantels auf 90 °C erhöht, nach weiteren 3400 Stunden auf 100 °C. Der Katalysator wurde unter den genannten Bedingungen 9300 Stunden betrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 3: Erfindungsgemäße Regenerierung des Katalysators durch Oxidation und Voraktivieren

Das Granulat des gebrauchten Katalysators aus dem großtechnischen Reaktor wurde über eine Vibrationsrinne einem typischerweise etwa 10 m langen Drehrohrofen zugeführt, dessen Wandungen auf einer Temperatur von 565 °C gehalten wurden. Die Verbrennungsluft wird über den Rohrquerschnitt im Gegenstrom zugeführt. Gleichzeitig wurde über Lanzen in die sich bewegende Schüttung zusätzliche Verbrennungsluft eingeblasen. Die flüchtigen organischen Komponenten verdampften und wurden durch eine Zündflamme entzündet. Die Temperatur innerhalb der Schüttung wurde mit eintauchenden Thermoelementen

gemessen und durch Steuerung der Ofenmanteltemperatur und der Luftzugabe auf einen Maximalwert von ca. 670 °C begrenzt. Das Granulat hatte nach einer höchstens 0,4 %.

Anschließend wurde der Katalysator in einem Schachtofen mit einem Durchmesser von etwa 30 cm und einer Länge von etwa 6 m mit einem Massenstrom von 15 kg/h bei einer Gaseintrittstemperatur von 650 °C voraktiviert. Im Gegenstrom wurde ein Strom von ca. 40 Nm³/h Luft als Kalziniergas durch die Schüttung geleitet. Der Schachtofen mündete unten in ein stark verjüngtes Kühlrohr, aus dem das Granulat unten durch eine steuerbare Vibrationsrinne abgezogen wurde. Zusätzlich wurde das Kühlrohr, wie oben beschrieben, etwa 50 cm unterhalb der Verjüngung mit Stickstoff mit einem Sauerstoffgehalt von ca. 200 ppmv als Sperrgas beaufschlagt, sodass keinerlei Kalziniergas unten aus dem Kühlrohr austritt. Der austretende Katalysator hatte eine hell olivgrüne Farbe und dunkelte an der Luft schnell nach.

Der so regenerierte Katalysator wurde unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen in dem angegebenen Pilotreaktor etwa 1000 h getestet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Beispiel 4: Erfindungsgemäße Regenerierung durch Oxidation, Aufbringung von Nickelverbindungen und Voraktivieren

Der gebrauchte Katalysator wurde wie in Beispiel 3 abgebrannt, dann durch Imprägnierung mit einer verdünnten Nickelammincarbonatlösung mit ca. 0,5 Gew.-% Nickel (als Oxid) nachbelegt, bei 170 °C im Bandtrockner getrocknet und dann, wie in Beispiel 3 beschrieben, im Schachtofen kalziniert und voraktiviert.

Der so regenerierte Katalysator wurde ebenfalls unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen in dem angegebenen Pilotreaktor etwa 1000 h getestet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Ergebnisse der Oligomerisierungsversuche

Bei- spiel	Katalysator	Tem- peratur	WHSV	Um- satz	Selektivitäten (hydriertes Dimer)			Selek- tivität C8
					°C	Kg Feed / l Kat/h	Dimethyl- hexan	
2	Frisch- katalysator	80	1,7	47 %	21 %	62,5 %	16,5 %	87 %
2	Frisch- katalysator	90	1,7	51 %	20 %	63,0 %	17,0 %	85 %
3	regenerierter Katalysator	80	1,7	43 %	22 %	61,5 %	16,5 %	86 %
3	regenerierter Katalysator	90	1,7	48 %	21 %	62,5 %	16,5 %	85 %
4	regenerierter Katalysator	80	1,7	54 %	16 %	65 %	19 %	84 %
4	regenerierter Katalysator	90	1,7	56 %	15 %	65 %	20 %	83 %

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Aktivierung eines Nickeloxid enthaltenden Katalysators, bei welchem der Katalysator in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases in einem Temperaturbereich von 300 bis 750 °C kalziniert wird, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Aktivierung um eine Regeneration des Katalysators im gebrauchten Zustand handelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivierung des Katalysators durchgeführt wird, nachdem in Gegenwart des zu kalzinierenden Katalysators Olefine oligomerisiert wurden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im gebrauchten Zustand Ablagerungen organischer Stoffe aufweist, welche durch die Aktivierung zumindest teilweise entfernt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung der Ablagerungen durch Abbrand erfolgt, und dass anschließend eine Voraktivierung durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator nach Abbrand der Ablagerungen und vor Voraktivierung mit einer eine Nickelverbindung enthaltenden Lösung imprägniert und getrocknet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,

dass der Katalysator nach Kalzinierung gekühlt wird, wobei die Kühlung in einer Atmosphäre erfolgt, deren Sauerstoffgehalt zwischen 200 und 5000 ppmv beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator 5 bis 50 Massen-% Nickel, 5 bis 30 Massen-% Aluminiumoxid und 30 bis 80 Massen-% aus Siliziumdioxid enthält, wobei die Summe der genannten Anteile 100% nicht überschreitet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator röntgenamorphes Alumosilikat mit 3 bis 25 Massen-% Aluminiumoxidanteil enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/058434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B01J23/94	B01J38/26
	B01J38/68	C07C2/24
ADD.	B01J21/12	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B01J C07C C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 557 242 A (SAMPSON ROY JOHN ET AL) 19 January 1971 (1971-01-19) examples column 1, line 31 - line 40 column 2, line 1 - line 27 column 4, line 2	1-4,6-8
X	DE 10 2005 026213 A1 (BASF AG [DE]) 14 December 2006 (2006-12-14) examples paragraph [0076] paragraph [0018] - paragraph [0021] paragraphs [0029], [0069]	1-4,6-8
X	GB 983 376 A (BRITISH HYDROCARBON CHEM LTD) 17 February 1965 (1965-02-17) page 1, line 71 - page 2, line 3 examples	1-4,6-8
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
		"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
		"&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
25 November 2010	06/12/2010	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Besselmann, Sonja	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/058434

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 15 357 A1 (BASF AG [DE]) 12 October 2000 (2000-10-12) column 3, line 12 - column 4, line 9 -----	1-4,6-8
X	GB 1 151 266 A (BRITISH HYDROCARBON CHEM LTD [GB]) 7 May 1969 (1969-05-07) page 1, line 27 - line 40 page 1, line 83 - page 2, line 8 page 2, line 92 - line 94 claims -----	1-6
A	GB 1 091 094 A (BRITISH PETROLEUM CO) 15 November 1967 (1967-11-15) the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/058434

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3557242 A	19-01-1971	BE 729350 A DE 1911030 A1 FR 2003215 A1 GB 1195307 A NL 6903344 A	04-09-1969 25-09-1969 07-11-1969 17-06-1970 08-09-1969
DE 102005026213 A1	14-12-2006	WO 2006131308 A1	14-12-2006
GB 983376 A	17-02-1965	BE 638763 A DE 1443491 A1 NL 299187 A	24-10-1968
DE 19915357 A1	12-10-2000	WO 0059849 A2 EP 1165469 A2	12-10-2000 02-01-2002
GB 1151266 A	07-05-1969	BE 703049 A DE 1642936 A1 NL 6711642 A	26-02-1968 19-05-1971 26-02-1968
GB 1091094 A	15-11-1967	BE 689048 A DE 1542031 B1 NL 6615473 A	28-04-1967 23-04-1970 03-05-1967

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/058434

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B01J23/94 B01J38/68	B01J38/26 C07C2/24
	B01J23/755	B01J38/14
		B01J38/20
ADD.	B01J21/12	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J C07C C10G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 557 242 A (SAMPSON ROY JOHN ET AL) 19. Januar 1971 (1971-01-19) Beispiele Spalte 1, Zeile 31 - Zeile 40 Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 27 Spalte 4, Zeile 2	1-4,6-8
X	DE 10 2005 026213 A1 (BASF AG [DE]) 14. Dezember 2006 (2006-12-14) Beispiele Absatz [0076] Absatz [0018] - Absatz [0021] Absätze [0029], [0069]	1-4,6-8
X	GB 983 376 A (BRITISH HYDROCARBON CHEM LTD) 17. Februar 1965 (1965-02-17) Seite 1, Zeile 71 - Seite 2, Zeile 3 Beispiele	1-4,6-8
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. November 2010		06/12/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Besselmann, Sonja

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 15 357 A1 (BASF AG [DE]) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) Spalte 3, Zeile 12 - Spalte 4, Zeile 9 -----	1-4,6-8
X	GB 1 151 266 A (BRITISH HYDROCARBON CHEM LTD [GB]) 7. Mai 1969 (1969-05-07) Seite 1, Zeile 27 - Zeile 40 Seite 1, Zeile 83 - Seite 2, Zeile 8 Seite 2, Zeile 92 - Zeile 94 Ansprüche -----	1-6
A	GB 1 091 094 A (BRITISH PETROLEUM CO) 15. November 1967 (1967-11-15) das ganze Dokument -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/058434

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3557242 A	19-01-1971	BE 729350 A DE 1911030 A1 FR 2003215 A1 GB 1195307 A NL 6903344 A	04-09-1969 25-09-1969 07-11-1969 17-06-1970 08-09-1969
DE 102005026213 A1	14-12-2006	WO 2006131308 A1	14-12-2006
GB 983376 A	17-02-1965	BE 638763 A DE 1443491 A1 NL 299187 A	24-10-1968
DE 19915357 A1	12-10-2000	WO 0059849 A2 EP 1165469 A2	12-10-2000 02-01-2002
GB 1151266 A	07-05-1969	BE 703049 A DE 1642936 A1 NL 6711642 A	26-02-1968 19-05-1971 26-02-1968
GB 1091094 A	15-11-1967	BE 689048 A DE 1542031 B1 NL 6615473 A	28-04-1967 23-04-1970 03-05-1967