



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 20 850 T2 2006.05.04**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 202 800 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 20 850.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/06049**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 949 223.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/002091**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **11.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 38/12 (2006.01)**

C10G 45/08 (2006.01)

B01J 38/20 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

99202193 05.07.1999 EP

142632 P 06.07.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Albemarle Netherlands B.V., Amersfoort, NL;

Nippon Ketjen Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

EIJSBOUTS, Sonja, NL-5253 BE Nieuwkuijk, NL;

HOUTERT, Wilhelmus, Franciscus, NL-1121 CV

Landsmeer, NL; JANSEN, Adriaan, Marcel,

NL-2133 HS Hoofddorp, NL; KAMO, Tetsuro,

Niihama-shi, Ehime pref. 792-002, JP;

PLANTENGA, Lodewijk, Frans, NL-3818 LE

Amersfoort, NL

(74) Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,

50667 Köln

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR REGENERIERUNG VON ADDITIVEN ENTHALTENDEN 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

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf regenerierte Katalysatoren auf Additivbasis.

[0002] Additivhaltige Hydrotreating-Katalysatoren sind in der Technik bekannt. Zum Beispiel beschreibt die Europäische Patentanmeldung 0 601 722 Hydrotreating-Katalysatoren, die einen Träger aus γ -Aluminiumoxid umfassen, der mit einer Metallkomponente der Gruppe VIB, einer Metallkomponente der Gruppe VIII und einem organischen Additiv imprägniert ist, bei dem es sich um wenigstens eine Verbindung handelt, die aus der Gruppe von Verbindungen, die wenigstens zwei Hydroxygruppen und 2-10 Kohlenstoffatome umfassen, und den (Poly)ethern dieser Verbindungen ausgewählt ist.

[0003] WO 96/41848 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines additivhaltigen Katalysators, bei dem das oben genannte Additiv in eine fertige Katalysatorzusammensetzung eingearbeitet wird. Das heißt, eine Katalysatorzusammensetzung, die Hydriermetallkomponenten in oxidischer Form umfasst, welche durch Calcinierung in diese Form gebracht wurden, wird mit dem speziellen Additiv in Kontakt gebracht.

[0004] Die Japanische Patentanmeldung 04-166231 beschreibt einen Hydrotreating-Katalysator, der durch ein Verfahren hergestellt wird, bei dem ein Träger mit einer Imprägnierungslösung imprägniert wird, die eine Metallkomponente der Gruppe VIB, eine Metallkomponente der Gruppe VIII und gegebenenfalls eine Phosphorkomponente umfasst. Der Träger wird bei einer Temperatur unterhalb 200 °C getrocknet, mit einem Polyol in Kontakt gebracht und dann wiederum bei einer Temperatur unterhalb 200 °C getrocknet. Die Japanische Patentanmeldung 04-166233 beschreibt einen Katalysator, der eine Alkoxycarbonsäure enthält und im Wesentlichen durch dasselbe Verfahren hergestellt wird.

[0005] Die Japanische Patentanmeldung 06-339635 beschreibt einen Hydrotreating-Katalysator, der durch ein Verfahren hergestellt wird, bei dem ein Träger mit einer Imprägnierungslösung imprägniert wird, die eine organische Säure, Hydriermetallkomponenten der Gruppe VIB und der Gruppe VIII sowie vorzugsweise eine Phosphorkomponente umfasst. Der imprägnierte Träger wird bei einer Temperatur unterhalb 200 °C getrocknet. Der getrocknete imprägnierte Träger wird mit einer organischen Säure oder einem Polyol in Kontakt gebracht, und danach wird der so behandelte Träger bei einer Temperatur unterhalb 200 °C getrocknet.

[0006] Die Japanische Patentanmeldung 06-210182 beschreibt einen additivhaltigen Katalysator auf der Basis eines Boroxid-Aluminiumoxid-Trägers, der 3-15 Gew.-% Boroxid umfasst.

[0007] Die nicht vorveröffentlichte Europäische Patentanmeldung Nr. 00 201 039 im Namen von Akzo Nobel, die am 23. März 2000 eingereicht wurde, beschreibt einen Katalysator, der eine organische Verbindung enthält, die N und Carbonyl umfasst.

[0008] Die additivhaltigen Katalysatoren der obigen Literaturstellen zeigen alle eine erhöhte Aktivität beim Hydrotreating von Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien im Vergleich zu vergleichbaren Katalysatoren, die kein Additiv enthalten.

[0009] Während des Hydrotreating von Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien nimmt die Aktivität des Katalysators ab. Dies wird unter anderem durch die Anhäufung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen, die allgemein als Koks bezeichnet werden, auf der Katalysatoroberfläche verursacht. Die Anhäufung dieser Ablagerungen beeinträchtigt die Aktivität des Katalysators. Daher wird ein Katalysator üblicherweise nach einer bestimmten Gebrauchsdauer regeneriert, indem man den Koks wegbrennt, so dass der Katalysator für die Wiederverwendung geeignet ist.

[0010] FR 2 699 430 offenbart ein Verfahren zur Regeneration von Katalysatoren, die in der Raffinations- und petrochemischen Industrie verwendet werden. Das Verfahren umfasst den Schritt des Entfernens von im Katalysator vorhandenen Kohlenwasserstoffen, die Umwandlung von Sulfid in Oxid und schließlich das Wegbrennen von Koks bei einer Temperatur zwischen 400 und 500 °C.

[0011] Im Falle von additivhaltigen Katalysatoren scheint es jedoch, dass spezielle Regenerationsbedingungen, insbesondere eine niedrigere Regenerationstemperatur, wesentlich sind, um eine annehmbare Aktivität des regenerierten Katalysators zu erhalten.

[0012] Außerdem hat sich überraschenderweise gezeigt, dass es durch geeignete Auswahl der Regenerationsbedingungen tatsächlich möglich ist, einen Katalysator auf Additivbasis so zu regenerieren, dass ein Kata-

lysator erhalten wird, der im Vergleich zu einem vergleichbaren Katalysator, der nie ein Additiv enthielt, immer noch eine erhöhte Aktivität zeigt. Dies steht im Widerspruch zu der früheren Annahme, dass die Wirkung des Additivs bei der Regeneration des Katalysators verloren geht. In WO 96/41848 wird dies wie folgt beschrieben: "Obwohl diese Katalysatoren im Vergleich zu herkömmlichen Hydrotreating-Katalysatoren, die kein Additiv enthalten, tatsächlich eine verbesserte Hydrotreating-Aktivität zeigen, tritt diese verbesserte Aktivität nur auf, wenn der Katalysator zum ersten Mal verwendet wird. Eine Regeneration des Katalysators durch Wegbrennen von Koks führt zur Entfernung des Additivs aus dem Katalysator, so dass die Aktivitätsverbesserung in den weiteren Gebrauchscyclen des Katalysators verloren geht."

[0013] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen regenerierten Hydrotreating-Katalysator auf Additivbasis, der durch ein Verfahren zur Regeneration eines gebrauchten Katalysators auf Additivbasis, der in einem Hydrotreating-Verfahren verwendet wurde, erhältlich ist und der ein Hydriermetall der Gruppe VIB, ein Hydriermetall der Gruppe VIII und einen Träger umfasst, wobei der Katalysator ein organisches Additiv enthielt, bevor er verwendet oder presulfidiert wurde, wobei das Verfahren den Schritt des In-Kontakt-Bringens des Katalysators mit einem sauerstoffhaltigen Gas bei einer maximalen Katalysatortemperatur von 500 °C umfasst, wobei der regenerierte Katalysator im Vergleich zu einem entsprechenden Katalysator, der das organische Additiv nie enthielt, eine erhöhte Aktivität hat.

Der gebrauchte Katalysator auf Additivbasis

[0014] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Beschreibung soll sich der Ausdruck "Katalysator auf Additivbasis" auf einen Katalysator beziehen, der vor der Verwendung ein organisches Additiv enthielt, auch wenn das Additiv während der Verwendung oder gegebenenfalls, in Abhängigkeit von den Presulfidierungsbedingungen, während der Presulfidierung aus dem Katalysator verloren ging.

[0015] Der gebrauchte Katalysator auf Additivbasis, der gemäß der vorliegenden Erfindung regeneriert werden soll, kann bei einem beliebigen Hydrotreating-Verfahren verwendet worden sein. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Beschreibung soll sich der Ausdruck "Hydrotreating" auf alle Verfahren beziehen, bei denen einer oder mehrere der Vorgänge Hydrodesulfurierung, Hydrodenitrogenierung und Hydrodearomatisierung, gegebenenfalls einhergehend mit einer Umwandlung in Produkte mit einem niedrigeren Siedebereich, stattfinden. Die Verwendung bei der (tiefen) Hydrodesulfurierung, Hydrodenitrogenierung oder Hydrodearomatisierung ist für die meisten Katalysatoren auf Additivbasis am üblichsten. Beispiele für geeignete Einsatzmaterialien sind Straight-Run-Gasöl, leichtes katalytisch gecracktes Gasöl und leichtes thermisch gecracktes Gasöl, Mitteldestillate, Kerosin, Schwerbenzin, Vakuumgasöle, schwere Gasöle und Rückstände.

[0016] Die Reaktionstemperatur beträgt im Allgemeinen 200-500 °C, vorzugsweise 280-430 °C. Der Wasserstoffpartialdruck am Reaktoreinlass beträgt im Allgemeinen 5-200 bar, vorzugsweise 10-150 bar. Die Raumgeschwindigkeit (liquid hourly space velocity) liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 vol/vol-h, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 4 vol/vol-h. Das H₂/Öl-Verhältnis liegt im Allgemeinen im Bereich von 50-2000 NI/I, vorzugsweise im Bereich von 80-1500 NI/I.

[0017] Im Prinzip kann der gebrauchte Katalysator auf Additivbasis jeder gebrauchte Hydrotreating-Katalysator sein, der ein Hydriermetall der Gruppe VIB, ein Hydriermetall der Gruppe VIII und im Allgemeinen einen Träger umfasst und der ein organisches Additiv enthielt, bevor er verwendet oder, je nach Lage des Falles, presulfidiert wurde.

[0018] Als Metalle der Gruppe VIB seien Molybdän, Wolfram und Chrom erwähnt. Zu den Metallen der Gruppe VIII gehören Nickel, Cobalt und Eisen. Katalysatoren, die Molybdän als Metallkomponente der Gruppe VIB und Nickel und/oder Cobalt als Metallkomponente der Gruppe VIII umfassen, sind am häufigsten. Der Katalysator hat gewöhnlich einen Metallgehalt im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Katalysators berechnet, der das Additiv nicht enthält. Das Metall der Gruppe VIB wird häufig in einer Menge von 5-35 Gew.-%, vorzugsweise 15-30 Gew.-%, berechnet als Trioxid, vorhanden sein. Das Metall der Gruppe VIII wird häufig in einer Menge von 1-10 Gew.-%, vorzugsweise 2-7 Gew.-%, berechnet als Monoxid, vorhanden sein. Der Katalysator kann auch andere Komponenten, wie Phosphor, Halogene und Bor, enthalten. Insbesondere kann die Gegenwart von Phosphor in einer Menge von 1-10 Gew.-%, berechnet als P₂O₅, bevorzugt sein.

[0019] Der Katalysatorträger kann die herkömmlichen Oxide umfassen, z.B. Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Siliciumoxid-Aluminiumoxid, Aluminiumoxid mit darin dispergiertem Siliciumoxid-Aluminiumoxid, siliciumoxidbeschichtetes Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid, Boroxid und Titandioxid sowie Gemische dieser

Oxide. Gewöhnlich wird ein Träger bevorzugt, der Aluminiumoxid, Siliciumoxid-Aluminiumoxid, Aluminiumoxid mit darin dispergiertem Siliciumoxid-Aluminiumoxid oder siliciumoxidbeschichtetes Aluminiumoxid umfasst. Besonders bevorzugt ist ein Träger, der im Wesentlichen aus Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid, das bis zu 25 Gew.-% Siliciumoxid enthält, besteht. Ein Träger, der ein Übergangsaluminiumoxid, zum Beispiel ein eta-, theta- oder gamma-Aluminiumoxid, umfasst, ist innerhalb dieser Gruppe bevorzugt, wobei ein gamma-Aluminiumoxid-Träger besonders bevorzugt ist. Außerdem kann der Katalysator auch 0-60 Gew.-% Zeolith enthalten.

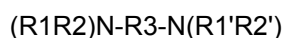
[0020] Das Porenvolumen des Katalysators (gemessen durch N₂-Adsorption) liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,25 bis 1 ml/g. Die spezifische Oberfläche liegt im Allgemeinen im Bereich von 50 bis 400 m²/g (gemessen mit Hilfe des BET-Verfahrens). Im Allgemeinen hat der Katalysator einen medianen Porendurchmesser im Bereich von 7-20 nm, bestimmt durch N₂-Adsorption. Die oben angegebenen Zahlen für die Porengrößenverteilung und die spezifische Oberfläche werden bestimmt, nachdem man den Katalysator eine Stunde lang bei 500 °C calciniert hat.

[0021] Der Katalysator liegt geeigneterweise in Form von Kügelchen, Granulat, Perlen oder Extrudaten vor. Beispiele für geeignete Typen von Extrudaten sind in der Literatur offenbart (siehe unter anderem US 4,028,227). In hohem Maße geeignet sind zylindrische Teilchen (die hohl sein können oder auch nicht) sowie symmetrische und asymmetrische polylobale Teilchen (2, 3 oder 4 Lappen).

[0022] Das im Katalysator vorhandene Additiv kann ein beliebiges organisches Additiv sein. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Beschreibung bezieht sich der Ausdruck "organisches Additiv" auf ein Additiv, das wenigstens ein Kohlenstoffatom und wenigstens ein Wasserstoffatom umfasst. Bevorzugte Verbindungen sind solche, die aus der Gruppe von Verbindungen, die wenigstens zwei Sauerstoffatome und 2-10 Kohlenstoffatome umfassen, sowie den aus diesen Verbindungen aufgebauten Verbindungen ausgewählt sind. Organische Verbindungen, die aus der Gruppe von Verbindungen, die wenigstens zwei sauerstoffhaltige Struktureinheiten, wie Carboxy-, Carbonyl- oder Hydroxygruppen, und 2-10 Kohlenstoffatome umfassen, sowie den aus diesen Verbindungen aufgebauten Verbindungen ausgewählt sind, sind bevorzugt. Beispiele für geeignete Verbindungen sind Zitronensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Äpfelsäure, Butandiol, Pyruvinaldehyd, Glycolaldehyd und Acetaldehyd. Zur Zeit wird ein Additiv bevorzugt, das aus der Gruppe von Verbindungen, die wenigstens zwei Hydroxygruppen und 2-10 Kohlenstoffatome pro Molekül umfassen, und den (Poly)-ethern dieser Verbindungen ausgewählt sind. Geeignete Verbindungen aus dieser Gruppe sind aliphatische Alkohole, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan usw. Zu den Ethern dieser Verbindungen gehören Diethylenglycol, Dipropylenglycol, Trimethylenglycol, Triethylenglycol, Tributylenglycol, Tetraethylenglycol, Tetrapentylenglycol. Dieser Bereich kann so erweitert werden, dass er Polyether wie Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von bis zu z.B. 8000 mit umfasst. Weitere Ether, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Ethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycolmonomethylether, Diethylenglycolmonoethylether, Diethylenglycolmonopropylether und Diethylenglycolmonobutylether. Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol und Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 600 gelten zur Zeit als bevorzugt.

[0023] Eine weitere Gruppe von Verbindungen, die wenigstens zwei Hydroxygruppen und 2-10 Kohlenstoffatome pro Molekül umfassen, sind die Saccharide. Zu den bevorzugten Sacchariden gehören Monosaccharide, wie Glucose und Fructose. Zu ihren Ethern gehören Disaccharide, wie Lactose, Maltose und Saccharose. Zu den Polyethern dieser Verbindungen gehören die Polysaccharide.

[0024] Eine weitere Gruppe von Additiven sind diejenigen Verbindungen, die wenigstens ein kovalent gebundenes Stickstoffatom und wenigstens eine Carbonylgruppe umfassen. Beispiele dafür sind Aminopolycarbonsäuren, wie Nitrilotriessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure. Innerhalb dieser Gruppe umfasst die organische Verbindung vorzugsweise wenigstens zwei Stickstoffatome und vorzugsweise wenigstens zwei Carbonylgruppen. Weiterhin befindet sich vorzugsweise wenigstens eine Carbonylgruppe in einer Carboxygruppe. Weiterhin ist vorzugsweise wenigstens ein Stickstoffatom kovalent an wenigstens zwei Kohlenstoffatome gebunden. Eine bevorzugte organische Verbindung ist eine Verbindung, die der Formel (I)



(I)

genügt, wobei R1, R2, R1' und R2' unabhängig aus Alkyl, Alkenyl und Allyl mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, die gegebenenfalls mit einer oder zwei Gruppen substituiert sind, die aus Carbonyl, Carboxy, Ester, Ether, Amino oder Amido ausgewählt sind. R3 ist eine Alkylengruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, die durch -O- oder -NR4- unterbrochen sein kann. R4 ist aus derselben Gruppe ausgewählt, wie sie oben für

R1 angegeben ist. Die R3-Alkylengruppe kann mit einer oder mehreren Gruppen substituiert sein, die aus Carbonyl, Carboxy, Ester, Ether, Amino oder Amido ausgewählt sind. Wie oben dargelegt wurde, ist es wesentlich, dass die organische Verbindung der Formel (I) wenigstens eine Carbonylgruppe umfasst.

[0025] Vorzugsweise haben wenigstens zwei der Reste R1, R2, R1' und R2' die Formel -R5-COOX, wobei R5 eine Alkylengruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen ist und X Wasserstoff oder ein anderes Kation, wie ein Ammonium-, Natrium-, Kalium- und/oder Lithiumkation, ist. Wenn X ein mehrwertiges Kation ist, kann ein X an zwei oder mehr -R5-COO-Gruppen gebunden sein. Typische Beispiele für eine solche Verbindung sind Ethylendiamin(tetra)essigsäure (EDTA), Hydroxyethylendiamintriessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure.

[0026] Es kann eine einzige Verbindung sowie eine Kombination von Verbindungen als Additiv verwendet werden. Die im additivhaltigen Katalysator vorhandene Menge des Additivs hängt von der speziellen Situation ab. Es hat sich gezeigt, dass die geeignete Additivmenge im Allgemeinen im Bereich von 0,01-2,5 mol Additiv pro Mol im Katalysator vorhandene Hydriermetalle liegt. Wenn die zugegebene Menge des Additivs zu gering ist, wird die mit seiner Anwesenheit verbundene vorteilhafte Wirkung nicht erhalten. Andererseits wird seine Wirkung durch die Anwesenheit einer außergewöhnlich großen Menge des Additivs nicht verbessert.

[0027] Die Art und Weise, in der das Additiv in die Zusammensetzung des gebrauchten Katalysators auf Additivbasis eingearbeitet wurde, ist nicht entscheidend. Das Additiv kann vor, nach oder während der Einarbeitung der Hydriermetallkomponenten in die Katalysatorzusammensetzung eingearbeitet werden.

[0028] Zum Beispiel kann das Additiv vor den Hydriermetallkomponenten in die Katalysatorzusammensetzung eingearbeitet werden, indem es vor den Hydriermetallkomponenten zu dem Träger gegeben wird. Dies kann dadurch erfolgen, dass man das Additiv mit dem Trägermaterial mischt, bevor dieses geformt wird, oder indem man das geformte Trägermaterial mit dem Additiv imprägniert.

[0029] Alternative dazu kann das Additiv auch gleichzeitig mit den Hydriermetallkomponenten in die Katalysatorzusammensetzung eingearbeitet werden. Dies kann z.B. dadurch erfolgen, dass man das Additiv und die Hydriermetallkomponenten mit dem Trägermaterial mischt, bevor man es formt, oder indem man den Träger mit einer Imprägnierungslösung, die die Hydriermetallkomponenten und das Additiv umfasst, imprägniert und anschließend unter solchen Bedingungen trocknet, dass wenigstens ein Teil des Additivs im Katalysator zurückgehalten wird. Letzteres Verfahren ist in EP 601 722 beschrieben.

[0030] Es ist auch möglich, das Additiv nach den Hydriermetallkomponenten in die Katalysatorzusammensetzung einzuarbeiten. Dies kann z.B. dadurch erfolgen, dass man die Hydriermetallkomponenten zuerst in die Katalysatorzusammensetzung einarbeitet, indem man sie z.B. mit dem Trägermaterial mischt oder indem man den Träger mit ihnen imprägniert und gegebenenfalls anschließend trocknet und/oder calciniert, und anschließend das Additiv einarbeitet, z.B. durch Imprägnierung. Ein Verfahren mit zwischendurch erfolgter Calciniierung ist in WO 96/41848 beschrieben. Zur Zeit werden die additivhaltigen Katalysatoren, die durch die in EP 0 601 722 und WO 96/41848 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, als bevorzugte Quellen für den gebrauchten Katalysator auf Additivbasis angesehen, der als Ausgangsstoff in dem Verfahren zur Regeneration eines gebrauchten Katalysators auf Additivbasis verwendet werden soll.

[0031] Je nach der Natur des Additivs und der Art und Weise, in der es in die Katalysatorzusammensetzung eingearbeitet wird, kann das Additiv in fester Form, in flüssiger Form oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel verwendet werden. Es kann bevorzugt sein, das Additiv in Wasser gelöst in den Katalysator einzuarbeiten.

[0032] Vor der Verwendung wird der additivhaltige Hydrotreating-Katalysator gegebenenfalls einem Sulfidierungsschritt unterzogen, bei dem wenigstens ein Teil der im Katalysator vorhandenen Hydriermetallkomponenten entweder direkt oder nach einer Aktivierungsbehandlung in Gegenwart von Wasserstoff in die sulfidische Form umgewandelt werden. Geeignete Sulfidierungsverfahren sind in der Technik bekannt. Die Sulfidierungsbehandlung kann durchgeführt werden, indem man den Katalysator mit Schwefelwasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck, mit elementarem Schwefel oder mit einer organischen Schwefelverbindung, wie einem Polysulfid, in Kontakt bringt. Es ist auch möglich, den Katalysator zu sulfidieren, indem man ihn mit einem Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial in Kontakt bringt, dem zusätzliche Schwefelverbindungen zugesetzt wurden (Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial mit Zusatz). Letzteres Verfahren kann bevorzugt sein.

Das Regenerationsverfahren

[0033] Vor dem eigentlichen Regenerationsschritt des Regenerationsverfahrens kann Einsatzmaterial, das gegebenenfalls am Katalysator zurückgeblieben ist, durch Abziehen entfernt werden. Das Abziehen kann durchgeführt werden, indem man den Katalysator mit einem Lösungsmittel in Kontakt bringt. Der Katalysator wird jedoch vorzugsweise mit einem Gasstrom in Kontakt gebracht. Das Abziehen erfolgt je nach Abziehverfahren im Allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 370 °C, vorzugsweise unter 350 °C. Wenn das Abziehen in einem Gasstrom erfolgt, wird es vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 bis 370 °C, vorzugsweise 100 bis 350 °C, durchgeführt.

[0034] Das Abziehen kann unter Verwendung eines Inertgases durchgeführt werden, das zweckmäßigerweise Stickstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid und andere Komponenten, wie Edelgase, umfassen kann. Falls gewünscht, kann im Abziehverfahren Luft verwendet werden, aber in diesem Fall sollte die Luftmenge, insbesondere die Sauerstoffmenge, genau überwacht werden, um übermäßige Temperatursteigerungen, die durch das Abbrennen von Koks und Schwefel in Gegenwart von Sauerstoff verursacht werden, zu vermeiden. Wenn im Abziehgas Luft vorhanden ist, kann die Entfernung des Einsatzmaterials vom Katalysator je nach Temperatur mit der Entfernung von Koks durch Verbrennung einhergehen. In diesem Fall ist das Abziehen des Einsatzmaterials tatsächlich mit (einem Teil) der Regeneration kombiniert. Wenn Luft verwendet wird, wird die maximale Temperatur, die während des Abziehens erlaubt ist, gewöhnlich auf einen niedrigeren Wert eingestellt, als wenn keine Luft verwendet wird, um die Exothermie, die sich aus der Koksverbrennung in Gegenwart von Sauerstoff ergibt, vorwegzunehmen. Die Sauerstoffmenge, die während des Abziehschritts im Gasstrom vorhanden ist, liegt im Allgemeinen zwischen 2 und 21 Vol.-%. Das Regenerationsverfahren umfasst sowohl die Ausführungsform, bei der Einsatzmaterial ohne Koksverbrennung vom Katalysator entfernt wird ("reines" Abziehen), als auch die Ausführungsform, bei der Einsatzmaterial unter Verbrennung von Koks vom Katalysator entfernt wird (Abziehen kombiniert mit (einem Teil) der Regeneration). "Reines" Abziehen findet im Allgemeinen in Abwesenheit von Sauerstoff oder, wenn Sauerstoff vorhanden ist, bei einer Temperatur von unter 230 °C statt. Abziehen kombiniert mit (einem Teil) der Regeneration findet bei einer Temperatur oberhalb 230 °C in Gegenwart von Sauerstoff statt.

[0035] Das Regenerationsverfahren wird durchgeführt, indem man den gegebenenfalls abgezogenen gebrauchten Katalysator auf Additivbasis unter solchen Bedingungen, dass die maximale Katalysatortemperatur während des Regenerationsverfahrens höchstens 500 °C beträgt, mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Kontakt bringt. Wenn die maximale Katalysatortemperatur während des Regenerationsschritts zu hoch ist, wird die vorteilhafte Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht erhalten. Vorzugsweise beträgt die maximale Katalysatortemperatur während des Regenerationsverfahrens höchstens 475 °C, besonders bevorzugt höchstens 425 °C. Die maximale Katalysatortemperatur während des Regenerationsverfahrens beträgt im Allgemeinen wenigstens 300 °C, vorzugsweise wenigstens 320 °C, besonders bevorzugt wenigstens 350 °C. Die zu wählende maximale Katalysatortemperatur wird durch die Eigenschaften des zu regenerierenden Katalysators und durch Randbedingungen des Verfahrens bestimmt, wobei eine höhere maximale Temperatur im Prinzip bevorzugt ist, da dies es ermöglicht, die Regenerationszeit zu verkürzen. Wenn die maximale Katalysatortemperatur jedoch zu hoch ist, wird die gewünschte Wirkung des Regenerationsverfahrens nicht erhalten. Was die Katalysatoreigenschaften betrifft, erfordern Katalysatoren mit einem höheren Metallgehalt im Allgemeinen eine niedrigere maximale Katalysatortemperatur als Katalysatoren mit einem niedrigeren Metallgehalt.

[0036] Es sei angemerkt, dass sich jede in dieser Beschreibung angegebene Temperatur auf die Temperatur des Katalysators bezieht, außer wenn ausdrücklich etwas anderes angegeben ist. Die Katalysatortemperatur kann in jeder dem Fachmann bekannten Weise bestimmt werden, z.B. mittels geeignet platzierter Thermoelemente.

[0037] In einer weiteren Ausführungsform des Regenerationsverfahrens wird der Regenerationsschritt in Gegenwart von Sauerstoff in zwei Schritten durchgeführt, nämlich in einem ersten Schritt bei niedrigerer Temperatur und einem zweiten Schritt bei höherer Temperatur.

[0038] Im ersten, bei niedrigerer Temperatur durchgeführten Schritt wird der Katalysator bei einer Temperatur von 100 bis 370 °C, vorzugsweise 175 bis 370 °C, mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Kontakt gebracht. Falls gewünscht, kann dieser bei niedrigerer Temperatur durchgeführte Regenerationsschritt auch verwendet werden, um Einsatzmaterial vom Katalysator abzuziehen. Die spezielle Regenerationstemperatur im ersten Schritt wird in Abhängigkeit von der auf dem Katalysator vorhandenen Koks menge und den Randbedingungen des Verfahrens ausgewählt. Es sollte darauf geachtet werden, dass die Temperatur auf einen solchen Wert ausgewählt wird, dass die Verbrennung von Koks nicht von einer Exothermie begleitet ist, die die Katalysatortempe-

ratur über den angegebenen Maximalwert von 500g bringt. Wenn während des Abziehens bereits etwas Koks entfernt wurde, da dieser Schritt in einem sauerstoffhaltigen Gas durchgeführt wird, kann die Temperatur während des ersten Regenerationsschritts auf einen höheren Wert ausgewählt werden, als wenn der Abziehschritt in Abwesenheit von Sauerstoff stattfinden würde. Selbstverständlich sind höhere Temperaturen im Hinblick auf die Verfahrenseffizienz stets bevorzugt, aber sie beinhalten eine erhöhte Gefahr der Bildung einer Exotherme, die bewirkt, dass die Katalysatortemperatur über das angegebene Maximum hinaus ansteigt.

[0039] Im zweiten, bei höherer Temperatur durchgeführten Regenerationsschritt wird der Katalysator bei einer Temperatur von 300 bis 500 °C, vorzugsweise 320 bis 475 °C, besonders bevorzugt 350 bis 425 °C, mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Kontakt gebracht. Die Temperatur während des zweiten Schritts ist höher als die Temperatur des oben diskutierten ersten Schritts, und zwar vorzugsweise um wenigstens 10 °C, besonders bevorzugt um wenigstens 20 °C.

[0040] Die Bestimmung geeigneter Temperaturbereiche liegt im Bereich des fachmännischen Könnens unter Berücksichtigung der obigen Hinweise.

[0041] Die geeignete Menge an Sauerstoff, die in dem während des Regenerationsschritts vorhandenen sauerstoffhaltigen Gas vorhanden ist, wird durch mehrere Parameter beeinflusst. Zunächst sollte, wie oben erwähnt, die Sauerstoffmenge überwacht werden, um zu gewährleisten, dass die Katalysatortemperatur auf dem gewählten Wert bleibt. Wie viel Sauerstoff geeignet ist, hängt von der Art und Weise ab, wie das Verfahren durchgeführt wird.

[0042] Wenn der Katalysator während des Regenerationsschritts zum Beispiel in relativ dünne Schichten von zum Beispiel 1-15 cm Dicke unterteilt wird, wird die Temperatursteuerung des Katalysators relativ gut sein, und es können höhere Sauerstoffmengen zugelassen werden. Dasselbe gilt, wenn der Katalysator in einem beweglichen Bett anstatt einem Festbett regeneriert wird. Da die erforderliche Reaktionszeit verkürzt wird, wenn größere Sauerstoffmengen pro Gewicht des Katalysators pro Stunde verwendet werden, wird der Katalysator vorzugsweise in einem Verfahren mit beweglichem Bett regeneriert, vorzugsweise gegebenenfalls bei einer Bettstärke von 1-15 cm. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Beschreibung soll sich der Ausdruck "bewegliches Bett" auf alle Verfahren beziehen, bei denen sich der Katalysator im Vergleich zur Einheit in Bewegung befindet; dazu gehören Verfahren mit wallendem Bett, Wirbelschichtverfahren, Verfahren, bei denen der Katalysator durch eine Einheit hindurch rotieren gelassen wird, und alle anderen Verfahren, bei denen sich der Katalysator in Bewegung befindet.

[0043] Wenigstens dann, wenn der Abziehschritt in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt wird, kann es zur besseren Kontrolle des Verfahrens übrigens bevorzugt sein, den Abziehschritt ebenfalls in einem Verfahren mit beweglichem Bett durchzuführen, vorzugsweise gegebenenfalls bei einer Bettstärke von 1-15 cm. Da die Verwendung eines Verfahrens mit beweglichem Bett den bestmöglichen Kontakt zwischen dem Katalysator und dem Regenerationsgas gewährleistet, kann es bevorzugt sein, das gesamte Regenerationsverfahren der vorliegenden Erfindung in einem beweglichen Bett durchzuführen, entweder in derselben Apparatur oder in einer anderen (Art von) Apparatur.

[0044] Das Regenerationsverfahren wurde oben als getrennter Abziehschritt und getrennter Regenerationsschritt, der wiederum in zwei getrennten Schritten durchgeführt werden kann, beschrieben. Man sollte sich jedoch darüber im Klaren sein, dass das Regenerationsverfahren auch ein Verfahren umfassen soll, bei dem es nicht wirklich einen Unterschied zwischen den verschiedenen Schritten gibt. Bei einem solchen Verfahren wird der Katalysator durch einen Ofen befördert, in dem die Temperatur allmählich zunimmt. Der Katalysator kann bei Raumtemperatur in den Ofen eintreten und unter einem Gasstrom, um das Abziehen zu bewirken, allmählich auf eine Temperatur unterhalb 300 °C erhitzt werden. Dann nimmt die Katalysatortemperatur in die Zone des bei niedrigerer Temperatur durchgeführten Regenerationsschritts hinein weiter zu, und anschließend erfolgt eine weitere Erhöhung in die Zone des bei höherer Temperatur durchgeführten Regenerationsschritts hinein, wobei wenigstens die Regenerationsschritte in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases stattfinden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens wird ein sauerstoffhaltiger Luftstrom im Gegenstrom über den Katalysator geleitet, so dass die Sauerstoffkonzentration am Ende des Ofens, wo der bei hoher Temperatur durchgeführte Regenerationsschritt stattfindet, hoch ist. Da bei der Regeneration Sauerstoff verbraucht wird, nimmt die Sauerstoffkonzentration im Gasstrom mit abnehmender Katalysatortemperatur ab.

[0045] Selbstverständlich können verschiedene Variationen dieses Verfahrens ins Auge gefasst werden, von denen eine, bei der der Abziehschritt vom Regenerationsschritt getrennt ist, bevorzugt sein kann, da sie es ermöglicht, die während des Abziehschritts und des Regenerationsschritts herrschenden Bedingungen unab-

hängiger zu regulieren. Die Zusammensetzung des Gases kann auf unterschiedliche Weise reguliert werden, einschließlich des Einblasens von Gas mit einer speziellen Zusammensetzung in die Einheiten) an verschiedenen Punkten.

[0046] Das während des Regenerationsschritts verwendete sauerstoffhaltige Gas ist vorzugsweise Luft, die gegebenenfalls mit anderen Gasen, insbesondere inerten Gasen, wie Stickstoff, verdünnt ist, um die Sauerstoffkonzentration zu senken. Falls gewünscht, können auch andere geeignete Gase, die verschiedene Komponenten enthalten können, solange sie den Regenerationsvorgang nicht beeinträchtigen oder Gefahren für Gesundheit, Sicherheit oder Umwelt verursachen, verwendet werden, falls sie verfügbar sind.

[0047] Die Dauer des Regenerationsverfahrens einschließlich des Abziehens hängt von den Eigenschaften des Katalysators und der genauen Art und Weise, in der das Verfahren durchgeführt wird, ab, liegt jedoch im Allgemeinen zwischen 0,25 und 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 16 Stunden.

[0048] Vor dem Regenerationsschritt (aber nach dem Abziehen) liegt der Kohlenstoffgehalt des Katalysators im Allgemeinen über 5 Gew.-%, typischerweise zwischen 5 und 25 Gew.-%. Der Schwefelgehalt des Katalysators vor dem Regenerationsschritt liegt im Allgemeinen über 5 Gew.-%, typischerweise zwischen 5 und 20 Gew.-%.

[0049] Nach der Regeneration liegt der Kohlenstoffgehalt des Katalysators im Allgemeinen unter 3 Gew.-%, vorzugsweise unter 2 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 1 Gew.-%. Nach der Regeneration liegt der Schwefelgehalt des Katalysators im Allgemeinen unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-%.

[0050] Der mit dem Regenerationsverfahren erhaltene regenerierte Katalysator auf Additivbasis hat eine höhere Aktivität als ein bei höherer Temperatur regenerierter Katalysator auf Additivbasis. Außerdem ist seine Aktivität auch höher als diejenige eines entsprechenden Katalysators, der nie ein Additiv enthielt. Der Katalysator kann beim Hydrotreating von Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien in derselben Weise verwendet werden, wie oben für den Ausgangskatalysator auf Additivbasis beschrieben wurde. Vor der Verwendung kann er in derselben Weise, wie es oben für den Ausgangskatalysator auf Additivbasis beschrieben wurde, presulfidiert werden.

Beispiel 1

[0051] Ein Katalysator wurde gemäß Beispiel 1 von EP 0 601 722 hergestellt. Insbesondere wurde ein Träger aus γ -Aluminiumoxid mit einer Imprägnierungslösung imprägniert, die geeignete Mengen an Molybdäntrioxid, Cobaltcarbonat, Phosphorsäure, Wasser und Diethylenglycol umfasste. Die imprägnierten Extrudate wurden 16 Stunden lang bei 100 °C getrocknet. Der so erhaltene Katalysator enthielt 22 Gew.-% Molybdän, berechnet als Trioxid, 3 Gew.-% Cobalt, berechnet als Oxid, und 4 Gew.-% Phosphor, berechnet als P_2O_5 , sowie 0,5 mol Diethylenglycol pro Mol Hydriermetalle. Der Katalysator wurde beim Hydrotreating eines Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials verwendet, bis seine Aktivität auf ein unannehmbares Niveau gesunken war. Noch vorhandenes Einsatzmaterial wurde mit Toluol von dem Katalysator abgezogen. Der so erhaltene verbrauchte Hydrotreating-Katalysator wurde als Ausgangsstoff für Katalysatorregenerationsexperimente verwendet.

[0052] Die Katalysatoren A und B gemäß der Erfindung wurden durch Regeneration bei einer Temperatur von 340 bzw. 400 °C an der Luft erhalten. Vergleichskatalysator 1 wurde in derselben Weise erhalten, außer dass der Katalysator bei 520 °C an der Luft regeneriert wurde. Zwei Einsatzmaterialien wurden ausgewählt, nämlich: Einsatzmaterial A: Kuwait-Straight-Run-Leichtgasöl (LGO), das 1,2 Gew.-% Schwefel und 100 ppm Stickstoff enthielt, wobei das Einsatzmaterial eine Dichte von 0,84 (bei 15/4 °C) hat.

[0053] Einsatzmaterial B: Einsatzmaterial A, dem DMDS bis zu einem Gesamtschwefelgehalt von 2,5 Gew.-% zugesetzt wurde.

[0054] Der Katalysator wurde in einen Testreaktor eingeführt, wo er presulfidiert wurde, indem man ihn unter den unten angegebenen Bedingungen mit Einsatzmaterial B in Kontakt brachte. Dann wurde der Katalysator zum Hydrotreating von Einsatzmaterial A unter den unten angegebenen Reaktionsbedingungen verwendet.

	Presulfidierung	Reaktionsbedingungen
Temperatur (°C)	320	340
H ₂ -Druck (bar)	30	30
Raumgeschwindigkeit (h ⁻¹)	4	variabel (siehe unten)
Verhältnis H ₂ /Einsatzmaterial (NI/I)	120	120

[0055] Die verschiedenen Katalysatoren wurden bei drei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten (LHSV) getestet, nämlich 2,0 h⁻¹, 1,0 h⁻¹ und 0,6 h⁻¹. Die im Ausfluss vorhandene Schwefelmenge wurde für jeden Katalysator unter den drei Bedingungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben.

	Katalysator A	Katalysator B	Vergleichskatalysator 1
ppm S bei LHSV 2,0 h ⁻¹	459	478	520
ppm S bei LHSV 1,0 h ⁻¹	150	150	170
ppm S bei LHSV 0,6 h ⁻¹	46	45	52

[0056] Aus der obigen Tabelle ist zu erkennen, dass Vergleichskatalysator 1, der bei 520 °C regeneriert wurde, eine weniger effiziente Schwefelentfernung zeigt als die Katalysatoren A und B gemäß der Erfindung, die bei 340 °C bzw. 400 °C regeneriert wurden.

Beispiel 2

[0057] Die folgenden Katalysatoren wurden ausgewählt:
Ausgangskatalysator I, bei dem es sich um den oben in Beispiel 1 hergestellten Ausgangskatalysator handelte.

[0058] Vergleichsausgangskatalysator II, der in derselben Weise wie Ausgangskatalysator I hergestellt wurde, außer dass die Imprägnierungslösung kein Diethylenglycol enthielt und der Katalysator nach dem Trocknen bei einer Temperatur von 400 °C calciniert wurde.

[0059] Katalysator C gemäß der Erfindung, der durch Regenerieren des gebrauchten Ausgangskatalysators I bei 450 °C an der Luft erhalten wurde.

[0060] Jeder Katalysator wurde in einen Testreaktor eingeführt, wo er presulfidiert wurde, indem er unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen mit dem in Beispiel 1 definierten Einsatzmaterial B in Kontakt gebracht wurde. Dann wurde der Katalysator zum Hydrotreating von Einsatzmaterial A unter den in der folgenden Tabelle angegebenen Reaktionsbedingungen verwendet.

	Reaktionsbedingungen
Temperatur (°C)	340
H ₂ -Druck (bar)	30
LHSV (h ⁻¹)	variabel (siehe unten)
Verhältnis H ₂ /Einsatzmaterial (NI/I)	120

[0061] Die verschiedenen Katalysatoren wurden bei drei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten (LHSV) getestet, nämlich 4,0 h⁻¹, 2,0 h⁻¹ und 1,0 h⁻¹.

[0062] Die relativen Volumenaktivitäten für die verschiedenen Katalysatoren wurden wie folgt bestimmt. Für jeden Katalysator wurde die Reaktionskonstante K_n anhand der folgenden Formel berechnet:

$$K_n = \text{LHSV} \cdot 1 / (n - 1) \cdot (1/5^{n-1} - 1/S_0^{n-1}),$$

wobei S für den Prozentsatz an Schwefel im Produkt steht, S_0 für den Prozentsatz an Schwefel im Einsatzmaterial steht und n für die Reaktionsordnung der Hydrodesulfurierungsreaktion (HDS) steht. In den vorliegenden Experimenten hat n den Wert 1,75. Die Anfangsaktivität des Vergleichsausgangskatalysators II wurde auf 100 festgesetzt, und die Reaktionskonstanten der anderen Katalysatoren wurden neu berechnet, um die relativen Gewichtsaktivitäten (RWA) zu erhalten.

	Vergleichsausgangskatalysator II	Ausgangskatalysator I	Katalysator C
RWA in HDS bei LHSV von $4,0 \text{ h}^{-1}$	100	123	110
RWA in HDS bei LHSV von $2,0 \text{ h}^{-1}$	100	130	125
RWA in HDS bei LHSV von $1,0 \text{ h}^{-1}$	100	150	150

[0063] Die obigen Ergebnisse zeigen, dass die Aktivität des regenerierten Katalysators C unter einigen Bedingungen zwar niedriger ist als diejenige des Ausgangskatalysators I, doch immer noch höher ist als diejenige des Vergleichsausgangskatalysators II.

Patentansprüche

1. Regenerierter Hydrotreating-Katalysator auf Additivbasis, der durch ein Verfahren zur Regeneration eines gebrauchten Katalysators auf Additivbasis, der in einem Hydrotreating-Verfahren verwendet wurde, erhältlich ist und der ein Hydriermetall der Gruppe VIB, ein Hydriermetall der Gruppe VIII und einen Träger umfasst, wobei der Katalysator ein organisches Additiv enthielt, bevor er verwendet oder presulfidiert wurde, wobei das Verfahren den Schritt des In-Kontakt-Bringens des Katalysators mit einem sauerstoffhaltigen Gas bei einer maximalen Katalysatortemperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ umfasst, wobei der regenerierte Katalysator im Vergleich zu einem entsprechenden Katalysator, der das organische Additiv nie enthielt, eine erhöhte Aktivität hat.

2. Verfahren zum Hydrotreating von Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien, wobei ein Einsatzmaterial bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit dem Katalysator von Anspruch 1 in Kontakt gebracht wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen