



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 32 712 T2 2007.05.03**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 099 477 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 32 712.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 403 037.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **31.10.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.05.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **03.01.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.05.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 27/128 (2006.01)**

**B01J 27/12** (2006.01)

**C10G 49/02** (2006.01)

**C10G 45/48** (2006.01)

**C10G 45/52** (2006.01)

**B01J 23/40** (2006.01)

**B01J 23/89** (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**9914142      10.11.1999      FR**

(73) Patentinhaber:  
**Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison,  
Hauts-de-Seine, FR**

(74) Vertreter:  
**Vonnemann, Kloiber & Kollegen, 87437 Kempten**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, ES, IT, NL**

(72) Erfinder:  
**Marchal-George, Nathalie, 69230 Saint Genis  
Laval, FR; Kasztelan, Salvik, 92500  
Rueil-Malmaison, FR**

(54) Bezeichnung: **Chlorierter und fluorierter bimetallischer Aromatenhydrierungskatalysator**

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

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

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen geträgerten Katalysator wie im unabhängigen Anspruch definiert, auf Basis von Metallen der VIII. Gruppe, die voneinander verschieden sind, und mindestens zwei Halogene umfassend. Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieses Katalysators in einem Verfahren zum Hydrotreating von kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzgut mit einem geringen Schwefelgehalt und insbesondere die Hydrierung von aromatischen Verbindungen, die in dem Einsatzgut enthalten sind.

**[0002]** Die Hydrotreating-Verfahren werden häufig bei der Raffination von Erdölfraktionen angewendet, um die Eigenschaften der Endprodukte im Hinblick auf Spezifikationen zu verbessern, die erforderlich sind, um die Qualität der Produkte zu erzielen und die Verschmutzungsnormen zu erfüllen.

**[0003]** Gegenwärtig enthalten die Gasölfraktionen, ob sie nun aus der Destillation hervorgehen oder ob sie aus einem Konversionsverfahren wie etwa einem katalytischen Cracken stammen, nicht vernachlässigbare Mengen von aromatischen, stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Verbindungen. Im Rahmen der gültigen Gesetze der meisten industrialisierten Länder darf der Kraftstoff zur Verwendung in Motoren nur einen Schwefelgehalt haben, der niedriger als 500 Teile pro Million (ppm), bezogen auf das Gewicht, ist. Demnächst wird für die Mitgliedsländer der Europäischen Gemeinschaft diese Höchstmenge auf 350 ppm, geplant für 2000, dann auf 50 ppm, geplant für 2005, herabgesetzt. Was den Gehalt an polyaromatischen Verbindungen in Dieselmotorkraftstoffen betrifft, so könnte es sein, dass dieser Gehalt ab 2005 auf einen sehr niedrigen Wert (in der Größenordnung von 1 bis 2%) gesenkt wird. In diesem Rahmen hat folglich die Hydrierung der Polyaromate, die in den Gasölfraktionen enthalten sind, wegen der neuen Normen zu Schwefel und aromatischen Verbindungen bei dieser Art von Kraftstoffen eine ganz besondere Bedeutung.

**[0004]** Die Entschwefelung erfolgt im Allgemeinen unter Bedingungen und über Katalysatoren, die nicht gleichzeitig die Hydrierung von aromatischen Verbindungen sicherstellen können. Es ist erforderlich, dann eine erste Behandlung der Fraktion vorzunehmen, um den Schwefelgehalt zu verringern, gefolgt von einer zweiten Behandlung, um die in dieser Fraktion enthaltenen aromatischen Verbindungen zu hydrieren. Dieser zweite Schritt wird im Allgemeinen verwirklicht, indem die Fraktion in Gegenwart von Wasserstoff mit einem Katalysator, im Allgemeinen auf Edelmetallbasis, in Kontakt gebracht wird. Da das Entschwefelungsverfahren niemals ermöglicht, die schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen vollständig zu entfernen, müssen jedoch die verwendeten Katalysatoren in Gegenwart dieser Verbindungen wirken können und folglich aktive Phasen aufweisen, die eine gute Widerstandsfähigkeit gegen den Ersatz von Sauerstoffatomen durch Schwefelatome haben.

**[0005]** Die vorliegende Erfindung hat zur Aufgabe, einen neuartigen Katalysator zur Entschwefelung von Erdölfraktionen und zur Hydrierung von Aromaten und Polyaromaten, die in diesen Fraktionen vorliegen, zu schaffen.

## STAND DER TECHNIK

**[0006]** Die Katalysatoren auf Edelmetallbasis sind für ihre Leistungsfähigkeit bei der Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bekannt. Sie reagieren jedoch höchst empfindlich auf die Gegenwart von Schwefel, der ein starker Inhibitor der Aktivität der Edelmetalle ist. Es scheint günstig zu sein, zur Vermeidung der Vergiftung durch Schwefel aus der Hydrierungsphase die Metalle auf einen sauren Träger wie Tonerde oder Tonerde-Kieselerde abzulagern.

**[0007]** Es wird berichtet (Patent US-A-3,943,053), dass es im Falle der Verwendung eines Trägers vom Aluminiumoxidtyp erforderlich ist, die Metallgehalte sowie die Bedingungen der präparativen Darstellung genau zu überwachen. Diese Beschränkung hat offensichtliche Nachteile hinsichtlich der Flexibilität bei der großtechnischen Extrapolation dieser Formulierungen zur Folge. Es ist außerdem die Verwendung von Trägern auf Basis von Tonerde-Kieselerde berichtet worden. Zum Beispiel können die Patente US-A-4,960,505, 5,308,814 und 5,151,172 genannt werden. Diese verschiedenen Dokumente lehren, dass der Zeolith-Typ, der ermöglicht, die angestrebten Eigenschaften zu erzielen, sehr spezifisch ist. Andererseits weist die Verwendung derartiger Träger mehrere große Nachteile auf, darunter ihre präparative Darstellung, die einen Formungsschritt einschließt, der die Verwendung von mineralischen Bindern wie etwa Tonerden erfordert. Die Verfahren zur präparativen Darstellung müssen folglich selektive Edelmetallablagerungen auf dem Zeolith-Material im Verhältnis zur Ablagerung auf dem Binder ermöglichen, was eine zusätzliche Eigentümlichkeit darstellt, die mit diesem Katalysatortyp verbunden ist.

**[0008]** Um die Säurestärke von Katalysatoren vom Platin/Aluminiumoxid-Typ zu erhöhen, haben J. P. Franck u.a. (CR Acad. Sci. Paris, Reihe C, t284 (1977) 297) und J. Cosyns u.a. (CR Acad. Sci. Paris, Reihe C, t284 (1978) 85) der katalytischen Zusammensetzung eine begrenzte Menge Halogen und insbesondere Fluor zugesetzt.

**[0009]** Mehrere Patente beschreiben Verfahren zum Hydrieren von aromatischen Verbindungen mit Hilfe von Katalysatoren, deren Zusammensetzung ein Halogen umfasst. Im Besonderen beschreibt die Patentanmeldung EP 0 751 204 ein Verfahren zum Hydrieren von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei einem Einpressen von Chlor über einem Katalysator auf Basis eines Edelmetalls, der mindestens 1% eines Halogens enthält, um die Hydrier-Aktivität des Katalysators zu erhöhen.

**[0010]** Das US-Patent 3,943,053 betrifft ein Verfahren zum Hydrieren von aromatischen Verbindungen mit Hilfe eines Katalysators, der zwei Edelmetalle, und zwar Platin und Palladium, und eine Chlormenge im Bereich zwischen 1,2 und 2,5 Gew.-% enthält.

**[0011]** Das Patent FR-A-2 413 127 beschreibt einen Katalysator für die Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, der Metalle der VIII. Gruppe enthält, wodurch er eine bessere Widerstandsfähigkeit gegen Schwefel aufweist.

**[0012]** Die Patentanmeldung EP 0 955 090 offenbart einen Katalysator, der zwei Edelmetalle (Pt und Pd), Fluor und Chlor enthält. Die katalytische Zusammensetzung ist derart, dass der Gehalt an Fluor im Bereich zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-% und der Gehalt an Chlor zwischen 0,3 und 2 Gew.-% enthalten ist.

#### BEDEUTUNG DER ERFINDUNG

**[0013]** Der Anmelder hat herausgefunden, dass ein Katalysator, wie im Anspruch 1 definiert, der in den Hydrotreating-Verfahren und insbesondere bei der Hydrierung von aromatischen Verbindungen verwendet wird und mindestens zwei verschiedene Metalle der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente, Chlor und Fluor und mindestens eine amorphe Oxidmatrix enthält, wobei die katalytische Zusammensetzung derart ist, dass die Fluormenge im Bereich zwischen 1,8 und 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthalten ist, zu einer höheren Leistungsfähigkeit hinsichtlich des Hydrierungsgrades der aromatischen Verbindungen als die Katalysatoren des Standes der Technik führt, die entweder ein einziges Metall der VIII. Gruppe oder aber eine geringe Halogenmenge enthalten. Der hohe Grad der Umwandlung von aromatischen Verbindungen in entsprechende gesättigte Verbindungen, der mit dem Katalysator der vorliegenden Erfindung erzielt wird, steht im Zusammenhang mit überraschenden Synergieeffekten der Zusammenlagerung von Metallen einerseits und der Verbindung von Halogenen, die in Gehalten vorliegen, die höher als jene des Standes der Technik sind, andererseits. Aus diesem hohen Hydrierungsgrad folgt, dass der Katalysator eine sehr gute Widerstandsfähigkeit gegen Schwefel hat.

**[0014]** Der Katalysator gemäß der Erfindung ermöglicht eine vorteilhafte Durchführung der Hydrodesulfurierung und der Hydrierung der aromatischen Verbindungen, die in kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzgut vorhanden sind, das schwefelhaltige Verbindungen enthält. Insbesondere handelt es sich bei dem kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzgut, das aufbereitet werden kann, um Gasölfractionen, die aus der Destillation des Rohöls und aus verschiedenen Konversionsverfahren stammen, wie etwa die Fraktionen der sogenannten "Kreislauföle" (engl. cycle oils), die aus katalytischen Crackverfahren hervorgehen. Das Einsatzgut, das man mit dem Verfahren unter Verwendung des Katalysators der Erfindung behandeln kann, weist Schwefelgehalte von weniger als 2000 ppm, bezogen auf das Gewicht, vorzugsweise von 0,01 bis 500 ppm, bezogen auf das Gewicht, auf. Dieser Katalysator kann außerdem für jedes Verfahren angebracht sein, das darauf abzielt, die aromatischen Verbindungen eines Einsatzguts, das Spuren von schwefelhaltigen Verbindungen aufweist, vollständig oder teilweise zu hydrieren, wie zum Beispiel die Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Speiseölen und in Lösungsmitteln.

#### BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0015]** Der Katalysator gemäß der Erfindung ist im Wortlaut des Anspruchs 1 definiert und enthält mindestens zwei Metalle der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente, die verschieden sind, mindestens eine amorphe Oxidmatrix, Chlor und Fluor, wobei die Fluormenge im Bereich zwischen 1,8 und 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthalten ist.

**[0016]** Im Folgenden wird unter „amorpher Matrix“ eine Matrix verstanden, die keine im katalytischen Sinne

aktiven Elemente in ihrer Struktur enthält.

**[0017]** Der Katalysator lagert mindestens ein Metall M1 der VIII. Gruppe, das aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Rhodium, Nickel und Kobalt gewählt ist, mit einem Metall M2 der VIII. Gruppe, das aus der Gruppe bestehend aus Platin, Iridium, Osmium und Ruthenium gewählt ist, zusammen. Das Atomverhältnis M1/M2 ist vorzugsweise im Bereich zwischen 0,1/1 und 10/1 enthalten. Der Katalysator der vorliegenden Erfindung enthält bezogen auf seine Gesamtmasse

- 78 bis 98,3 Gew.-% mindestens einer amorphen Oxidmatrix,
- 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens zweier Metalle der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente, wie etwa mindestens eines ersten Metalls M1, das vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Rhodium, Nickel und Kobalt gewählt sein sollte, und mindestens eines zweiten Metall M2, das vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Platin, Iridium, Osmium und Ruthenium gewählt sein sollte, wobei das Atomverhältnis M1/M2 vorteilhaft im Bereich zwischen 0,1/1 und 10/1 ist,
- Fluor in einer Menge im Bereich zwischen 1,8 und 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 10 Gew.-%,
- 0,1 bis 10 Gew.-% Chlor.

**[0018]** Die amorphe Oxidmatrix, die dem Katalysator als Träger dient, ist aus den Übergangstonerden, den Kieselerden und den Tonerden-Kieselerden und Mischungen davon gewählt. Dieser Trägertyp weist eine spezifische Oberfläche auf, die nach den Techniken bestimmt, die dem Fachmann bekannt sind, im Bereich zwischen 100 und 600 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise zwischen 150 und 500 m<sup>2</sup>/g enthalten ist. Die amorphe Oxidmatrix kann in Pulverform oder vorgeformt in Perlenform oder als Extrudat verwendet werden.

**[0019]** Der geträgerte Katalysator der vorliegenden Erfindung kann gemäß allen dem Fachmann wohlbekannten Verfahren hergestellt werden.

**[0020]** Vorzugsweise wird der Katalysator durch das Ablagern von Chlor und Metallen der VIII. Gruppe auf einen die amorphe Oxidmatrix und Fluor enthaltenden Träger, nachstehend als fluorierter Träger bezeichnet, erzielt. Der fluorierter Träger wird vorzugsweise durch das Einbringen von Fluor in Form von Flusssäure, Ammoniumfluorid, Ammoniumhydrogenfluorid oder auch von Organofluorverbindungen bei der Formung der amorphen Oxidmatrix erhalten. Der erhaltene fluorierter Träger weist im Allgemeinen eine spezifische Oberfläche auf, die nach dem Fachmann bekannten Techniken bestimmt im Bereich zwischen 100 und 500 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise zwischen 150 und 420 m<sup>2</sup>/g enthalten ist.

**[0021]** Anschließend können die anderen Bestandteile des Katalysators separat in aufeinanderfolgenden Zugabeschritten, wobei Lösungen von einem Element oder mehreren Elementen verwendet werden, oder gleichzeitig, wobei eine gemeinsame Lösung der Elemente verwendet wird, in den Katalysator eingebracht werden. Man kann sich mehrerer Imprägnierschritte bedienen, um den Katalysator zu erhalten. Es ist dann vorteilhaft, nach jedem Imprägnierschritt Trocknungs- und/oder Aktivierungsschritte (Kalzinierung oder Reduktion) auszuführen.

**[0022]** Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird die amorphe Oxidmatrix mit der fluorhaltigen Verbindung in Kontakt gebracht, um einen Träger zu bilden, der mindestens 1,5 Gew.-% Fluor enthält, dann wird die chlorhaltige Verbindung entweder separat oder gleichzeitig zum Imprägnieren mit den Metallen in den fluorierten Träger eingebracht.

**[0023]** Die präparative Darstellung des Katalysators endet im Allgemeinen mit einem Schritt der Wärmebehandlung unter Luft (Kalzinierung). Vor seiner Verwendung wird der Katalysator eventuell reduziert, indem ein Wasserstoff enthaltendes Gasgemisch über den Katalysator strömen gelassen wird, der auf eine Temperatur gebracht worden ist, die im Allgemeinen im Bereich zwischen 50°C und 600°C enthalten ist.

**[0024]** Die halogenierten Verbindungen, die für die präparative Darstellung des Katalysators verwendet werden, werden vorzugsweise mit Hilfe einer wässrigen Lösung, die aus entsprechenden anorganischen Säuren bereitet ist, beispielsweise aus Flusssäure HF oder Salzsäure HCl, hinzugefügt. Der Abbau einer Organofluor- und/oder Organochlorverbindung auf dem Katalysator ist ein Verfahren, das auch für die präparative Darstellung des Katalysators gemäß der Erfindung geeignet sein kann. Dieses Verfahren ist im Falle von Fluor besonders vorteilhaft, denn es ermöglicht, bei der präparativen Darstellung des Katalysators die Verwendung von Flusssäurelösungen, die nun reglementiert ist, zu vermeiden. Die Organochlorverbindung ist beispielsweise Dichlormethan, Trichlormethan, Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan, Hexachlorethan, Chloroform.

**[0025]** Die Vorläufer der Metalle der VIII. Gruppe, die verwendet werden, sind herkömmliche Vorläufer, die dem Fachmann wohlbekannt sind. Vorteilhaft werden für die Nichtedelmetalle Nitrate, Sulfate, Phosphate, Halogenide wie zum Beispiel Chloride, Bromide und Fluoride, Carboxylate wie zum Beispiel Acetate und Carbonate verwendet. Für die Edelmetalle verwendet man vorzugsweise die Nitrate, wenn sie existieren, die Halogenide wie beispielsweise die Chloride, die Säuren wie Hexachloroplatin(IV)-säure, Chloroiridat, die Chlorometallate der Alkalimetalle, die Chloro- oder Hydroxo-Amminkomplexe, die Oxidchloride wie etwa ammoniakalisches Rutheniumoxidchlorid. Man kann auch in organischen Lösungsmitteln lösliche Koordinationskomplexe einsetzen, wie beispielsweise die Acetylacetonat-Komplexe. Außerdem können auch die Carbonylkomplexe eingesetzt werden.

**[0026]** Der erfindungsgemäße Katalysator kann zur Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Fraktionen verwendet werden. Insbesondere ist er in einem Verfahren zum Hydrieren von aromatischen Verbindungen, die in schwefelhaltige Verbindungen enthaltendem Einsatzgut vorliegen, verwendbar. Vorzugsweise weist das mit dem Verfahren unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators zu behandelnde Einsatzgut Schwefelgehalte unter 2000 ppm, bezogen auf das Gewicht, vorzugsweise zwischen 0,01 und 500 ppm, bezogen auf das Gewicht, auf.

**[0027]** Außerdem kann es abhängig vom Schwefelgehalt des zu behandelnden Einsatzguts vorteilhaft sein, das Einsatzgut mit herkömmlichen Hydrotreating-Verfahren vorzubehandeln, um seinen Gehalt an Schwefel zu verringern.

**[0028]** Ein Vorteil des Katalysators der Erfindung ist, dass er eine gute Widerstandsfähigkeit gegen einen Ersatz von Sauerstoffatomen durch Schwefelatome aufweist, sodass niedrige Restschwefelgehalte die Aktivität des Katalysators nicht beeinträchtigen.

**[0029]** Das erfindungsgemäße Verfahren zum Hydrieren von aromatischen Kohlenwasserstoffen wird im Allgemeinen bei Temperaturen von 100 bis 400°C, vorzugsweise von 150 bis 380°C ausgeführt. Der Betriebsdruck beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 30 MPa, vorzugsweise 1 bis 20 MPa. Die Volumengeschwindigkeit, ausgedrückt in Volumen behandelten flüssigen Einsatzguts pro Katalysatorvolumen und pro Stunde, ist im Allgemeinen zwischen 0,1 und 20 h<sup>-1</sup>. Das Verhältnis Wasserstoff/verwendetes Einsatzgut, ausgedrückt in Wasserstoffvolumen, gemessen unter Normalbedingungen, pro Volumen flüssigen Einsatzguts, ist im Allgemeinen zwischen 50/1 und 2000/1.

**[0030]** Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne ihren Anwendungsbereich einzuschränken.

#### Beispiel Nr. 1: Präparative Darstellung eines Aluminiumoxidträgers

**[0031]** Es ist ein Träger auf Aluminiumoxidbasis in einer großen Menge hergestellt worden, um die nachstehend beschriebenen Katalysatoren ausgehend vom gleichen geformten Träger darstellen zu können. Dazu wurde eine Matrix aus extrem feinem, tafeligem Böhmit oder Tonerde-Gel, das von der Firma Condéa Chemie GmbH unter dem Namen SB3 vermarktet wird, verwendet. Dieses Gel ist einer 66% Salpetersäure (7 Gew.-% Säure pro Gramm trockenes Gel) enthaltenden wässrigen Lösung zugemischt worden, anschließend 15 Minuten lang durch Kneten gemischt worden. Nach diesem Mischen wird die erhaltene breiige Masse durch eine Düse mit zylindrischen Öffnungen geschickt, deren Durchmesser 1,3 mm betragen. Die Extrudate werden anschließend eine Nacht lang bei 120°C getrocknet, dann zwei Stunden lang bei 550°C unter feuchter Luft, die 7,5 Vol.-% Wasser enthält, kalziniert. Auf diese Weise werden zylindrische Extrudate mit einem Durchmesser von 1,2 mm erhalten, die eine spezifische Oberfläche von 243 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen von 0,61 cm<sup>3</sup>/g und eine monomodale Verteilung der Porengröße, die um 10 nm zentriert ist, haben. Die Röntgenbeugungsanalyse der Matrix offenbart, dass diese nur aus kubischem Gamma-Aluminiumoxid niedriger Kristallinität besteht.

#### Beispiel Nr. 2: Präparative Darstellung eines fluorierten Trägers

**[0032]** Es ist ein Träger auf Aluminiumoxidbasis hergestellt worden, der Fluor enthält. Dazu wurde eine Matrix aus extrem feinem, tafeligem Böhmit oder Tonerde-Gel, das von der Firma Condéa Chemie GmbH unter dem Namen SB3 vermarktet wird, verwendet. Dieses Gel ist einer 66% Salpetersäure (7 Gew.-% Säure pro Gramm trockenes Gel) enthaltenden wässrigen Lösung zugemischt worden, anschließend 15 Minuten lang durch Kneten in einem Doppelarm-Z-Mischer gemischt worden. Anschließend wird das Fluor in Form von Ammoniumfluorid auf die Weise eingebracht, dass 4 Masseprozent Fluor eingebracht werden und noch 10 Minuten lang durch Kneten gemischt wird. Nach diesem Mischen wird die erhaltene breiige Masse durch eine Düse mit zy-

lindrischen Öffnungen geschickt, deren Durchmesser 1,3 mm betragen. Die Extrudate werden anschließend eine Nacht lang bei 120°C getrocknet, dann zwei Stunden lang bei 550°C unter feuchter Luft, die 7,5 Vol.-% Wasser enthält, kalziniert. Auf diese Weise werden zylindrische Extrudate mit einem Durchmesser von 1,2 mm erhalten, die eine spezifische Oberfläche von 223 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von 0,66 cm<sup>3</sup>/g haben, wobei sie 3,76% Fluor enthalten. Die Röntgenbeugungsanalyse der Matrix offenbart, dass diese nur aus kubischem Gamma-Aluminiumoxid niedriger Kristallinität besteht.

Beispiel Nr. 3: Präparative Darstellung eines Katalysators A: Pt-Pd/Aluminiumoxid + Cl + F (nicht gemäß der Erfindung)

**[0033]** Das angewendete Verfahren besteht darin, nacheinander die Elemente einzubringen, indem ein Lösungsüberschuss verwendet wird, wobei von dem Träger des Beispiels 1 ausgegangen wird. Zuerst bringt man das Chlor, dann das Fluor und anschließend das Platin ein. Der Träger wird aufeinanderfolgend mit einer Salzsäurelösung mit 2% Chlor 30 Minuten lang behandelt, um die angestrebte Chlormenge auf dem Träger zu erzielen. Nach dem Entfernen der Lösung wird eine Flusssäurelösung 1 h 30 min lang mit dem chlorhaltigen Träger zusammengebracht. Der Träger wird dann gespült, und das Imprägnieren mit Platin erfolgt mit Hilfe von Platinchlorwasserstoffsäure. Nach 12 Stunden Austausch wird der Katalysator 2 Stunden lang bei 530°C unter trockener Luft getrocknet. Nach einer Desoxidation dieses Katalysators wird das Palladium unter neutraler Atmosphäre durch Imprägnieren bei Überschuss einer genauen Menge Palladium-bis(acetylacetonat) abgelagert. Der Katalysator wird getrocknet, dann 2 Stunden lang bei 350°C kalziniert. Der erzielte Katalysator (A) enthält dann:

- 0,15 Gew.-% Platin,
- 0,55 Gew.-% Palladium,
- 0,95 Gew.-% Chlor,
- 0,52 Gew.-% Fluor.

Beispiel Nr. 4: Präparative Darstellung eines Katalysators B: Pt-Pd/fluoriertes Aluminiumoxid (gemäß der Erfindung)

**[0034]** Das angewendete Verfahren besteht darin, nacheinander die Elemente einzubringen, indem ein Lösungsüberschuss verwendet wird, wobei von dem fluorierten Träger des Beispiels 2 ausgegangen wird. Man bringt das Platin mit dem Chlor und anschließend das Palladium ein. Das Imprägnieren mit Platin wird mit Hilfe von Platinchlorwasserstoffsäure, gelöst in einer 2% Chlor enthaltenden Salzsäurelösung, bewerkstelligt. Nach 12 Stunden Austausch wird der Katalysator 2 Stunden lang unter trockener Luft bei 530°C getrocknet. Nach einer Desoxidation dieses Katalysators wird das Palladium unter neutraler Atmosphäre durch Imprägnieren bei Überschuss einer genauen Menge Palladium-bis(acetylacetonat) abgelagert. Der Katalysator wird getrocknet, dann 2 Stunden lang bei 350°C kalziniert. Der erzielte Katalysator (B) enthält dann:

- 0,15 Gew.-% Platin,
- 0,54 Gew.-% Palladium,
- 0,76 Gew.-% Chlor,
- 3,44 Gew.-% Fluor.

Beispiel Nr. 5: Hydrierende Konversion bei einem Einsatzgut vom Typ LCO (Light Cyc1e Oil (engl.))

**[0035]** In diesem Beispiel werden die Katalysatoren, die wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben erhalten wurden, mit Hilfe eines katalytischen Tests bewertet, dessen allgemeine Betriebsbedingungen wie folgt sind:

- Gesamtdruck: 60 Bar
- Einsatzgut: LCO nach Hydrotreating
- Reaktor: mit Aufwärtsstrom

**[0036]** Vor seiner Verwendung wird der Katalysator einem 2 Stunden dauernden Schritt der Aktivierung unter einem Wasserstoffstrom auf 450°C unterzogen. Diese Reduktion kann entweder in dem Reaktor des katalytischen Tests (in situ-Bedingungen) oder aber in einer angeschlossenen Reduktionszelle (ex situ-Bedingungen) geschehen.

**[0037]** Die Eigenschaften des Einsatzguts vom Typ LCO nach Hydrotreating sind in die folgende Tabelle 2 übertragen worden.

Tabelle 2

Eigenschaften	Einsatzgut LCO
Dichte bei 20 °C	0,898
Schwefel (ppm)	128
Stickstoff (ppm)	110
Destillation (°C)	
Startpunkt	171
10 Vol.-%	238
50 Vol.-%	301
90 Vol.-%	377
Endpunkt	405
Zusammensetzung an aromatischen Kohlenwasserstoffen (Gew.-%)	
Monoaromate	37
Diaromate	15
Triaromate	2
Gesamt:	54

CA* (Gew.-%)	30
--------------	----

(\*)CA = aromatisch gebundener Kohlenstoff, gemessen mittels magnetischer Kernresonanz

**[0038]** Die katalytische Leistungsfähigkeit der Katalysatoren, deren Beschreibung anhand der vorhergehenden Beispiele vorgenommen wurde, ist dann in einem katalytischen Test mit den folgenden Betriebsbedingungen bewertet worden:

- Gesamtdruck: 60 Bar
- Volumengeschwindigkeit: 1 Liter Einsatzgut/Liter Katalysator/Stunde
- Temperatur: 280°C
- Verhältnis H<sub>2</sub>/Einsatzgut: 450 NI/NI Einsatzgut

**[0039]** In der folgenden Tabelle 3 ist die Konversion der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die mit den Katalysatoren A und B erzielt wird, angegeben. Das Einsatzgut LCO, das verwendet wird, enthält, bezogen auf das Gewicht, 128 ppm S.

Tabelle 3

Einsatzgut LCO	Katalysator A	Katalysator B
CA* des anfänglichen Einsatzguts	30	
CA* des Abstroms (Gew.-%)	23	15
% HDCA**	23,3	50,0

(\*)CA = aromatisch gebundener Kohlenstoff, gemessen mittels magnetischer Kernresonanz

(\*\*)HDCA = Hydrierungsgrad des aromatisch gebundenen Kohlenstoffs

**[0040]** Es ist festzustellen, dass sich der Katalysator B infolge seines hohen Fluorgehaltes bezüglich der Konversion und folglich der Widerstandsfähigkeit gegen Schwefel als dem Katalysator A überlegen erweist. Ein

hoher Fluorgehalt erweist sich also als positiv für die Aktivität einer Zusammenlagerung von zwei Metallen der VIII. Gruppe. Dieser Katalysatortyp ermöglicht folglich die Behandlung von Einsatzgut, das verhältnismäßig große Mengen Schwefel enthält, wobei er einen höheren Hydrieraktivitätsgrad aufweist.

### Patentansprüche

1. Katalysator, der mindestens eine amorphe Oxidmatrix, Chlor und Fluor und mindestens zwei Metalle der VIII. Gruppe, die voneinander verschieden sind, umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Fluorgehalt 1,8 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, darstellt.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Fluorgehalt im Bereich zwischen 2 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthalten ist.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er, bezogen auf seine Gesamtmasse, 78 bis 98,3% mindestens einer amorphen Oxidmatrix, 0,1 bis 10% mindestens zweier Metalle der VIII. Gruppe und 0,1 bis 10% Chlor enthält.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens ein Metall M1 der VIII. Gruppe, das aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Rhodium, Nickel und Kobalt gewählt ist, und mindestens ein Metall M2 der VIII. Gruppe, das aus der Gruppe bestehend aus Platin, Iridium, Osmium und Ruthenium gewählt ist, enthält.
5. Katalysator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Atomverhältnis M1/M2 im Bereich zwischen 0,1/1 und 10/1 enthalten ist.
6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die amorphe Oxidmatrix aus Tonerde, Kieselerde und Tonerde-Kieselerde gewählt ist.
7. Verfahren zum Herstellen eines Katalysators nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst Fluor mit der amorphen Oxidmatrix in Kontakt gebracht wird, um einen fluorierten Träger zu bilden, dann Chlor und die Metalle der VIII. Gruppe gleichzeitig oder getrennt voneinander eingebracht werden.
8. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder hergestellt nach Anspruch 7 zur Behandlung von Kohlenwasserstoff-Fractionen.
9. Verwendung nach Anspruch 8 in einem Verfahren zur Hydrierung aromatischer Verbindungen, die in schwefelhaltigen Kohlenwasserstoff-Fractionen vorliegen.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 8 bis 9 in einem Verfahren, das bei Temperaturen von 100 bis 400°C, bei einem Betriebsdruck von 0,1 bis 30 MPa, bei einer Volumengeschwindigkeit, ausgedrückt in Volumen behandelten flüssigen Einsatzgutes pro Katalysatorvolumen und pro Stunde, im Bereich zwischen 0,1 und 20, bei einem Wasserstoff/Einsatzgut-Verhältnis von 50/1 bis 2000/1, ausgedrückt in Wasserstoffvolumen pro Einsatzgutvolumen, durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen