



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 20 292 T2 2006.05.04**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 043 069 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 20 292.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 201 039.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **23.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **25.05.2005**

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

(51) Int Cl.⁸: **B01J 37/20** (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

99201051	08.04.1999	EP
128256 P	08.04.1999	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

(72) Erfinder:

**Eijsbouts, Sonja, 5253 BE Nieuwkuijk, NL;
Jansen, Marcel Adriaan, 2133 HS Hoofddorp, NL**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Sulfidierung eines organischen Stickstoff und Carbonyl enthaltenden Hydrobehandlungskatalysators**

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 Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines sulfidierten Hydrotreatingkatalysators und die Verwendung des Katalysators zum Hydrotreating eines Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials.

[0002] Im Allgemeinen besteht das Ziel des katalytischen Hydrotreating von kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterialien in der vollständigen oder partiellen Entfernung von Verunreinigungen. Häufige Verunreinigungen sind Schwefelverbindungen und Stickstoffverbindungen. Die wenigstens partielle Entfernung solcher Verunreinigungen aus einem Einsatzmaterial stellt sicher, dass weniger Schwefeloxide und/oder Stickstoffoxide, die für die Umwelt schädlich sind, freigesetzt werden, wenn das Endprodukt verbrannt wird. Außerdem führt ein reduzierter Gehalt an Verunreinigungen zu einer Verbesserung der Farbe, des Geruchs und der Stabilität des Endprodukts. Weiterhin sind Schwefelverbindungen und Stickstoffverbindungen Gifte für viele der Katalysatoren, die in der Ölindustrie zur Umwandlung von Einsatzmaterialien in gebrauchsfertige Produkte eingesetzt werden. Beispiele für solche Katalysatoren sind Cracking-Katalysatoren, Hydrocracking-Katalysatoren und Reforming-Katalysatoren. Es ist daher üblich, dass Einsatzmaterialien einem katalytischen Hydrotreatment unterzogen werden, bevor sie etwa in einer Cracking-Einheit verarbeitet werden. Das katalytische Hydrotreatment beinhaltet das In-Kontakt-Bringen eines Einsatzmaterials mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Hydrotreatingkatalysators. Bei diesem Vorgang wird wenigstens ein Teil der im Einsatzmaterial vorhandenen Schwefelverbindungen und Stickstoffverbindungen in Schwefelwasserstoff und Ammoniak umgewandelt, die leicht entfernbar sind. Dies wird üblicherweise als Hydrodesulfurierung bzw. Hydrodenitrogenierung bezeichnet.

[0003] Im Allgemeinen bestehen Hydrotreatingkatalysatoren aus einem Träger, auf dem eine Gruppe-VIB-Metallkomponente und eine Gruppe-VIII-Nichtedelmetallkomponente abgeschieden sind. Die am häufigsten eingesetzten Metalle der Gruppe VIB sind Molybdän und Wolfram, während Cobalt und Nickel die herkömmlichen Gruppe-VIII-Nichtedelmetalle sind. Phosphor kann ebenfalls im Katalysator vorhanden sein. Die Verfahren des Standes der Technik zur Herstellung dieser Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, dass ein Träger mit Hydriermetallkomponenten zu einem Verbund vereinigt wird, zum Beispiel durch Imprägnierung, woraufhin der Verbund calciniert wird, um die Metallkomponenten in ihre Oxide umzuwandeln. Anschließend werden die calcinierten Katalysatoren im Allgemeinen einer Sulfidierungsbehandlung unterzogen.

[0004] Da die Anforderungen in Bezug auf den gesetzlich erlaubten Schwefel- und Stickstoffgehalt in Brenn- und Kraftstoffen immer strenger werden, gibt es ein ständiges Bedürfnis nach Hydrotreatingkatalysatoren mit verbesserter Aktivität. Weiterhin ermöglicht es ein aktiverer Katalysator bei einem gegebenen Endschwefelgehalt des Kraftstoffs, unter milderer Verfahrensbedingungen zu arbeiten (Energieeinsparung) oder die Lebensdauer des Katalysators zwischen Regenerationen zu erhöhen (Cycluslänge) oder einen höheren Durchsatz zu erreichen.

[0005] In der Technik wurden verschiedene Anstrengungen unternommen, um Hydrotreatingkatalysatoren mit verbesserter Aktivität bereitzustellen. Ein relativ neuer Trend auf diesem Gebiet ist die Verwendung von organischen Verbindungen. Zum Beispiel beschreibt WO 95/31280 ein Verfahren, das Folgendes umfasst:

- (i) Benetzen einer Katalysatorzusammensetzung, die ein Hydriermetall umfasst, durch Kontakt mit einer organischen Verbindung, wie EDTA;
- (ii) Alternlassen des benetzten Substrats, während es feucht ist;
- (iii) Trocknen des gealterten Substrats; und
- (iv) Calcinieren des getrockneten Substrats.

[0006] In WO 95/31280 wird ausdrücklich offenbart, dass die Schritte des Trocknens und Calcinierens so durchgeführt werden, dass die gesamte Menge an organischen Verbindungen, die ursprünglich im Hydrotreatingkatalysator vorhanden waren, entfernt oder zersetzt wird. Der resultierende Hydrotreatingkatalysator, der folglich keine organische Verbindung enthält, wird anschließend mit einem Einsatzmaterial, das hydrodesulfuriert werden soll, in Kontakt gebracht und bei dem Vorgang sulfidiert.

[0007] EP 0 164 162 beschäftigt sich ebenfalls mit der Verwendung von organischen Verbindungen bei der Katalysatorherstellung. Wie im Falle der WO 95/31280 wird jedoch ein Calcinierungsschritt im Anschluss an den Einbau der organischen Verbindung in den Träger als wesentlich beschrieben.

[0008] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines sulfidierten Hydrotreatingkatalysators, bei dem ein Hydrotreatingkatalysator einem Sulfidierungsschritt unterzogen wird, wobei der Hydrotreatingkatalysator einen Träger umfasst, der wenigstens 50 Gew.-% Aluminiumoxid umfasst, wobei der

Katalysator wenigstens eine Hydriermetallkomponente sowie eine organische Verbindung mit wenigstens einem kovalent gebundenen Stickstoffatom und wenigstens einer Carbonyl-Struktureinheit umfasst, wobei das Stoffmengenverhältnis zwischen der organischen Verbindung und dem Gesamtgehalt an Hydriermetall wenigstens 0,01:1 beträgt.

[0009] Der Unterschied zwischen dem Verfahren der vorliegenden Erfindung und demjenigen von WO 95/31280 oder EP 0 164 162 liegt in der Tatsache, dass die organische Verbindung in diesen beiden Literaturstellen vor der Sulfidierung durch Trocknen und Calcinieren aus dem Hydrotreatingkatalysator entfernt wird, während der zu sulfidierende Hydrotreatingkatalysator bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eine organische Verbindung in der oben angegebenen Menge enthält. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass der sulfidierte Katalysator der vorliegenden Erfindung eine Hydrotreating-Aktivität hat, die gleich oder sogar höher ist als die des Katalysators von WO 95/31280 oder EP 0 164 162, während das Weglassen des Calciniierungsschritts ein einfacheres und billigeres Verfahren ergibt.

[0010] Übrigens beschreiben WO 96/41848 und EP 0 601 722 Verfahren zur Herstellung von organische Verbindungen enthaltenden Hydrotreatingkatalysatoren, die verwendet und somit sulfidiert werden, während sie die organische Verbindung enthalten. Beide Literaturstellen beschreiben jedoch organische Verbindungen, die von den stickstoff- und carbonylhaltigen Verbindungen, die im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, völlig verschieden sind. Eine weitere Literaturstelle, in der die Sulfidierung von organische Verbindungen enthaltenden Hydrotreatingkatalysatoren beschrieben ist, ist EP 0 181 035. Diese Literaturstelle ist jedoch ganz auf Katalysatoren gerichtet, die einen Siliciumoxidträger umfassen. Diese Katalysatoren sind von dem Katalysator der vorliegenden Erfindung, dessen Träger wenigstens 50 Gew.-% Aluminiumoxid enthält, völlig verschieden.

[0011] Schließlich sei angemerkt, dass Vergleichsbeispiel 1 von EP 0 482 818 einen Katalysator beschreibt, der aus einem Aluminiumoxidhydrat-Träger besteht, der 22 Gew.-% Molybdän, berechnet als Trioxid, 4 Gew.-% Cobalt, berechnet als Oxid, 3 Gew.-% Phosphor, berechnet als P_2O_5 , und EDTA in einer Stoffmenge, die das 0,6fache der Gesamtstoffmenge der Metalle der Gruppe VI und der Gruppe VIII beträgt, enthält. Diese Literaturstelle befasst sich insgesamt mit einer Katalysatorzusammensetzung, die von derjenigen der vorliegenden Erfindung völlig verschieden ist, nämlich einer Katalysatorzusammensetzung, die ein Aluminiumoxidhydrat, ein Metall der Gruppe VI, ein Metall der Gruppe VIII und eine Hydroxycarbonsäure umfasst, wobei das oben genannte Beispiel lediglich ein Vergleichsbeispiel ist.

[0012] Die Erfindung wird im Folgenden näher beschrieben.

[0013] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines sulfidierten Hydrotreatingkatalysators, wobei ein Hydrotreatingkatalysator einem Sulfidierungsschritt unterzogen wird, wobei der Hydrotreatingkatalysator einen Träger mit wenigstens 50 Gew.-% Aluminiumoxid umfasst, wobei der Katalysator wenigstens eine Hydriermetallkomponente und eine organische Verbindung mit wenigstens einem kovalent gebundenen Stickstoffatom und wenigstens einer Carbonyl-Struktureinheit umfasst, wobei das Stoffmengenverhältnis zwischen der organischen Verbindung und dem Gesamtgehalt an Hydriermetall wenigstens 0,01:1 beträgt.

[0014] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Beschreibung soll der Ausdruck "Sulfidierungsschritt" jeden Verfahrensschritt beinhalten, bei dem wenigstens ein Teil der im Katalysator vorhandenen Hydriermetallkomponenten in die sulfidische Form umgewandelt wird.

[0015] Geeignete Sulfidierungsverfahren sind in der Technik bekannt. Gemeinhin bekannte Sulfidierungsverfahren sind die ex-situ- und die in-situ-Sulfidierung. Ex-situ-Sulfidierungsverfahren finden außerhalb des Reaktors statt, wobei der Katalysator in Hydrotreating-Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien verwendet werden soll. Bei einem solchen Verfahren wird der Katalysator außerhalb des Reaktors mit einer Schwefelverbindung, z.B. einem Polysulfid oder elementarem Schwefel, in Kontakt gebracht und, falls notwendig, getrocknet. In einem zweiten Schritt wird das Material bei erhöhter Temperatur in dem Reaktor, gegebenenfalls in Gegenwart eines Einsatzmaterials; mit Wasserstoffgas behandelt, um den Katalysator zu aktivieren, d.h. in den sulfidierten Zustand zu bringen.

[0016] In-situ-Sulfidierungsverfahren finden im Reaktor statt, wobei der Katalysator in Hydrotreating-Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien verwendet werden soll. Hier wird der Katalysator im Reaktor bei erhöhter Temperatur mit einem Wasserstoffgasstrom in Kontakt gebracht, der mit einem Sulfidierungsmittel, wie Schwefelwasserstoff oder einer Verbindung, die sich unter den herrschenden Bedingungen zu Schwefelwasserstoff zer-

setzen kann, gemischt ist. Es ist auch möglich, einen Wasserstoffgasstrom zu verwenden, der mit einem Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial kombiniert ist, das eine Schwefelverbindung umfasst, die sich unter den herrschenden Bedingungen zu Schwefelwasserstoff zersetzen kann. Im letzteren Fall ist es möglich, ein Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial zu verwenden, das ein zugesetztes Sulfidierungsmittel umfasst (ein sogenanntes Einsatzmaterial mit Zusatz), aber es ist auch möglich, ein schwefelhaltiges Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial ohne ein zugesetztes Sulfidierungsmittel zu verwenden, da die im Einsatzmaterial vorhandenen Schwefelkomponenten in Gegenwart des Katalysators in Schwefelwasserstoff umgewandelt werden. Das Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial kann das Einsatzmaterial sein, das einer Hydrodesulfurierung unterzogen werden soll, aber es kann auch ein anderes Einsatzmaterial sein, eines, das später durch das Einsatzmaterial, das einer Hydrodesulfurierung unterzogen werden soll, ersetzt wird. Kombinationen der verschiedenen Sulfidierungstechniken können ebenfalls angewendet werden. Dies alles ist dem Fachmann bekannt. Zur Zeit gilt das in-situ-Vorsulfidieren mit einem Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial, gegebenenfalls mit Sulfidierungsmittel-Zusatz, als bevorzugt.

[0017] Die im Hydrotreatingkatalysator der vorliegenden Erfindung vorhandene organische Verbindung umfasst wenigstens ein kovalent gebundenes Stickstoffatom und wenigstens eine Carbonyl-Struktureinheit. Beispiele dafür sind Aminopolycarbonsäuren, wie Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamin(tetra)essigsäure (EDTA) und Diethylentriaminpentaessigsäure. Vorzugsweise umfasst die organische Verbindung wenigstens zwei Stickstoffatome und vorzugsweise wenigstens zwei Carbonyl-Struktureinheiten. Weiterhin ist bevorzugt, dass wenigstens eine Carbonyl-Struktureinheit in einer Carboxygruppe vorhanden ist. Weiterhin ist bevorzugt, dass wenigstens ein Stickstoffatom kovalent an wenigstens zwei Kohlenstoffatome gebunden ist. Eine bevorzugte organische Verbindung ist eine Verbindung, die der Formel (I)



(I)

genügt, wobei R_1 , R_2 , R_1' und R_2' unabhängig aus Alkyl, Alkenyl und Allyl mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren aus Carbonyl, Carboxy, Ester, Ether, Amino oder Amido ausgewählten Gruppen substituiert sind, ausgewählt sind. R_3 ist eine Alkylengruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, die durch -O- oder -NR₄- unterbrochen sein kann. R_4 ist aus derselben Gruppe ausgewählt, wie sie oben für R_1 angegeben ist. Die R_3 -Alkylengruppe kann mit einer oder mehreren aus Carbonyl, Carboxy, Ester, Ether, Amino oder Amido ausgewählten Gruppen substituiert sein. Wie oben dargelegt wurde, ist es wesentlich, dass die organische Verbindung der Formel (I) wenigstens eine Carbonyl-Struktureinheit umfasst.

[0018] Vorzugsweise haben wenigstens zwei der Reste R_1 , R_2 , R_1' und R_2' die Formel -R₅-COOX, wobei R₅ eine Alkylengruppe mit 1 bis 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.

[0019] Es ist klar, dass der Hydrotreatingkatalysator der Erfindung eine einzige organische Verbindung oder eine Kombination von verschiedenen organischen Verbindungen umfassen kann.

[0020] Der Träger des Hydrotreatingkatalysators umfasst wenigstens 50 Gew.-% Aluminiumoxid. Das Aluminiumoxid umfasst vorzugsweise ein Übergangsaluminiumoxid, zum Beispiel ein η -, θ - oder γ -Aluminiumoxid, wobei γ -Aluminiumoxid am meisten bevorzugt ist. Der Träger kann zusätzlich weitere Komponenten enthalten, wie herkömmliche Oxide, z.B. Siliciumoxid, Siliciumoxid-Aluminiumoxid, Aluminiumoxid mit darin dispergiertem Siliciumoxid-Aluminiumoxid, mit Siliciumoxid beschichtetes Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid, Boroxid und Titanoxid sowie Gemische dieser Oxide. Das Aluminiumoxid ist in dem Träger vorzugsweise in einer Menge von mehr als 80 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von mehr als 85 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einer Menge von mehr als 95 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers. Ganz besonders bevorzugt ist ein Träger, der mehr als 95 Gew.-% Aluminiumoxid enthält. Am meisten bevorzugt besteht der Träger im Wesentlichen aus Aluminiumoxid, vorzugsweise aus einem Übergangsaluminiumoxid.

[0021] Der Träger kann durch in der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden, z.B. gemäß dem folgenden Verfahren:

Eine Vorstufe für den Aluminiumoxidträger wird ausgewählt, z.B. in Form eines Aluminiumoxid-Hydrogels (Böhmite). Nachdem die Vorstufe z.B. mittels Sprühtrocknen getrocknet wurde oder auch nicht, wird der Träger im Allgemeinen zu Teilchen geformt, zum Beispiel durch Extrusion. Die geformten Teilchen werden im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 850 °C calciniert, was zu einem Träger führt, der ein Über-

gangsaluminiumoxid umfasst, z.B. ein γ -, θ - oder η -Aluminiumoxid.

[0022] Das im Hydrotreatingkatalysator enthaltene Hydriermetall ist vorzugsweise eine Kombination aus einem Metall der Gruppe VIB und einem Nichtedelmetall der Gruppe VIII. Geeignete Metalle der Gruppe VIB sind z.B. Molybdän, Wolfram und Chrom. Zu den geeigneten Nichtedelmetallen der Gruppe VIII gehören z.B. Nickel, Cobalt und Eisen. Besonders bevorzugt ist eine Kombination aus Nickel und/oder Cobalt mit Molybdän und/oder Wolfram. Wenn die Hydrodesulfurierungsaktivität des Katalysators wichtiger ist, ist eine Kombination von Cobalt mit Molybdän vorteilhaft. Wenn die Hydrodenitrogenierungsaktivität des Katalysators wichtiger ist, ist eine Kombination von Nickel mit Molybdän oder Wolfram vorteilhaft.

[0023] Falls gewünscht, können auch andere Komponenten, wie Phosphor, Halogene und Bor, im Katalysator vorhanden sein.

[0024] Der Hydrotreatingkatalysator der Erfindung kann nach einem Verfahren hergestellt werden, das die folgenden Schritte umfasst:

1. Verbinden eines Katalysatorträgers, der wenigstens 50 Gew.-% Aluminiumoxid umfasst, mit wenigstens einer Hydriermetallkomponente;
2. Verbinden des Katalysatorträgers mit der organischen Verbindung vor, während oder nach dem Verbinden mit der Hydriermetallkomponente;
3. gegebenenfalls Trocknen des Trägers, der die Hydriermetallkomponente und die organische Verbindung umfasst, bei einer ausreichend niedrigen Temperatur, um ein Stoffmengenverhältnis der organischen Verbindung zum Gesamthydriermetallgehalt von wenigstens 0,01:1 aufrechtzuerhalten.

[0025] Wie oben beschrieben ist, wird der Träger vor, während oder nach der Hydriermetallkomponente mit der organischen Verbindung verbunden. Diese drei Alternativen werden im Folgenden als Alternativen (a), (b) und (c) ausführlicher beschrieben.

Alternative (a)

[0026] Alternative (a) bezieht sich auf diejenigen Fälle, bei denen der Träger zuerst mit der Hydriermetallkomponente verbunden wird und der resultierende Träger anschließend mit der organischen Verbindung verbunden wird. Dies kann z.B. dadurch erfolgen, dass man in einem ersten Verfahrensschritt einen Träger mit einer Lösung imprägniert, die eine oder mehrere Hydriermetallkomponenten umfasst, und das so erhaltene Produkt gegebenenfalls bei einer ausreichenden Temperatur trocknet und/oder calciniert, um die Hydriermetallkomponente in ein stabiles Oxid umzuwandeln. In einem zweiten Verfahrensschritt wird das so erhaltene Produkt dann mit der organischen Verbindung verbunden. Es ist z.B. möglich, einen herkömmlichen Hydrotreatingkatalysator, der eine Hydriermetallkomponente auf einem Träger, wie es oben definiert ist, umfasst, mit der organischen Verbindung zu verbinden. Der bei diesem Verfahren verwendete herkömmliche Hydrotreatingkatalysator kann entweder ein frisch hergestellter Hydrotreatingkatalysator oder ein gebrauchter Hydrotreatingkatalysator, der regeneriert wurde, sein.

[0027] Alternativ dazu können z.B. eine oder mehrere Hydriermetallkomponenten ganz oder teilweise mit dem Träger gemischt werden, bevor ein Schritt des Formens durchgeführt wird. In einer solchen Ausführungsform kann die Hydriermetallkomponente oder ein Teil davon z.B. auf dem noch nicht geformten Träger, etwa einem Pulver oder einem (Hydro)Gel abgeschieden werden, z.B. mittels Imprägnierung oder durch Einmischen in fester Form, und danach wird der Schritt des Formens durchgeführt, z.B. durch sogenannte (Co)Granulierung oder (Co)Extrusion. Wenn die Hydriermetallkomponenten vor dem Schritt des Formens mit dem Träger verbunden werden sollen, wird empfohlen, dass es sich bei der in diesem Verfahren eingesetzten Gruppe-VIB-Metallkomponente um Molybdäntrioxid handelt. Nach einem wahlfreien Calciniierungsschritt, der auf die geformten Teilchen angewendet wird, werden sie mit der organischen Verbindung verbunden. Wie im Folgenden ausführlicher erläutert wird, ist es im Allgemeinen bevorzugt, einen Calciniierungsschritt durchzuführen, um wenigstens einen Teil des Aluminiumoxids in Übergangsaluminiumoxid umzuwandeln.

[0028] Das Verbinden mit der organischen Verbindung kann z.B. durchgeführt werden, indem man den Träger mit einer geeigneten Menge einer Imprägnierungslösung imprägniert, die die organische Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel umfasst. Dies kann z.B. durch Gleichgewichts-/Tränk-Imprägnierung oder durch Porenvolumenimprägnierung erfolgen, was in der Technik wohlbekannt ist. Bei dieser Technik wird das Gesamtvolumen der Imprägnierungslösung so gewählt, dass es im Bereich des Gesamtporenvolumens des zu imprägnierenden Trägers liegt. Der Träger und eine geeignete Menge der Imprägnierungslösung werden miteinander gemischt, bis praktisch die gesamte Imprägnierungslösung im Träger aufgenommen ist.

[0029] Das Lösungsmittel, das bei der Herstellung der die organische Verbindung enthaltenden Imprägnierungslösung verwendet wird, ist im Allgemeinen Wasser, obwohl je nach der Art der organischen Verbindung auch andere Verbindungen, wie Methanol, Ethanol und andere Alkohole, geeignet sein können. Wenn die organische Verbindung von einer Art ist, dass sie sich selbst dazu eignet, ist die Verwendung eines Lösungsmittels im Prinzip nicht notwendig. Dies gilt z.B. für Verbindungen, die bei Raumtemperatur flüssig sind.

Alternative (b)

[0030] Alternative (b) bezieht sich auf diejenigen Fälle, bei denen der Träger zuerst mit der organischen Verbindung verbunden wird und der Träger, der die organische Verbindung umfasst, mit den oben beschriebenen Techniken mit der Hydriermetallkomponente verbunden wird. Gegebenenfalls kann die organische Verbindung auch mit dem Träger, wie er oben definiert ist, verbunden werden, bevor ein Schritt des Formens durchgeführt wird. Das erhaltene Produkt wird mit den oben beschriebenen Techniken geformt und anschließend mit der Hydriermetallkomponente verbunden. Zur Zeit gilt in dieser Ausführungsform als bevorzugt, einen geformten, ein Übergangsaluminiumoxid enthaltenden Träger mit der organischen Verbindung und anschließend mit den Hydriermetallen zu verbinden.

Alternative (c)

[0031] Alternative (c) bezieht sich auf diejenigen Fälle, bei denen der Träger gleichzeitig mit der organischen Verbindung und der Hydriermetallkomponente verbunden wird. Dies kann z.B. dadurch erfolgen, dass man den Träger mit einer wässrigen Lösung verbindet, die geeignete Mengen der Hydriermetallkomponente und der organischen Verbindung umfasst. Obwohl es zur Zeit weniger bevorzugt ist, ist es jedoch auch möglich, z.B. den Träger, wie er oben definiert ist, vor der Durchführung eines Schritts des Formens z.B. mit einer wässrigen Lösung, die geeignete Mengen der Hydriermetallkomponente und der organischen Verbindung umfasst, oder mit allen Verbindungen in Form von Feststoffen zu verbinden.

[0032] Es sei festgestellt, dass es, wie oben gesagt, bevorzugt ist, dass der Katalysatorträger ein Übergangsaluminiumoxid umfasst, wie ein η -, θ - oder γ -Aluminiumoxid, wobei γ -Aluminiumoxid am meisten bevorzugt ist. Dies bedeutet Folgendes: Wenn ein Aluminiumoxidhydrat, wie Böhmit, als Ausgangsstoff verwendet wird, wird der Träger vorzugsweise einem Calcinierungsschritt unterzogen, um wenigstens einen Teil des Aluminiumoxidhydrats in ein Übergangsaluminiumoxid umzuwandeln. Der Calcinierungsschritt wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 400–850 °C während 0,5 bis 6 Stunden durchgeführt. Da bei diesem Calcinierungsschritt jedes Additiv entfernt wird, ist offensichtlich, dass das Additiv in diesem Fall erst dann in die Katalysatorzusammensetzung eingebaut werden sollte, wenn das Übergangsaluminiumoxid entstanden ist. Es ist also bevorzugt, den Katalysator mittels eines Verfahrens herzustellen, bei dem in einem ersten Schritt ein Träger, der ein Übergangsaluminiumoxid enthält, im Allgemeinen in Form von geformten Teilchen hergestellt wird und danach in einem zweiten Schritt das Additiv mit dem Träger verbunden wird. Die Hydriermetalle können auf beliebige Weise in den Katalysator eingebaut werden, einschließlich des Durchmischens der Aluminiumoxid-Vorstufe vor dem Formen und Calcinieren, wobei das Übergangsaluminiumoxid entsteht, und des Imprägnierens des Übergangsaluminiumoxid enthaltenden Trägers entweder vor, während oder nach dem Einbau des Additivs.

[0033] Anstelle von Imprägnierungstechniken können bei den oben beschriebenen Verfahrensalternativen auch z.B. Tauchverfahren, Sprühverfahren usw. verwendet werden, wobei Imprägnierung, wie Porenvolumenimprägnierung, bevorzugt ist. Wie oben erwähnt, ist es weiterhin je nach der Art der organischen Verbindung möglich, den Träger mit der Hydriermetallkomponente und der organischen Verbindung als solche, d.h. ohne Verwendung eines Lösungsmittels, zu verbinden.

[0034] Bei all den oben beschriebenen Verfahrensalternativen werden die Hydriermetallkomponenten vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-% aufgetragen, berechnet als die jeweiligen Oxide. Wenn die Hydriermetallkomponenten Gruppe-VIB-Metallkomponenten und Gruppe-VIII-Nichtedelmetallkomponenten umfassen, werden sie vorzugsweise in Mengen von 5–50 Gew.-%, vorzugsweise 5–30 Gew.-%, bzw. 1–15 Gew.-%, vorzugsweise 1–10 Gew.-%, berechnet als Trioxid bzw. Monoxid, aufgetragen. Die Metallgehalte werden auf der Basis des Katalysators als Trockensubstanz, d.h. nach 1 Stunde Erhitzen an der Luft bei 600 °C, berechnet.

[0035] Wie oben gesagt wurde, ist es bevorzugt, die organische Verbindung über eine Imprägnierungstechnik in den Träger einzubauen. In diesem Fall wird die richtige Auswahl einer geeigneten Menge an organischer Verbindung, die bei der Herstellung des Hydrotreatingkatalysators verwendet werden soll, wie folgt reguliert:

Ein wichtiger Faktor bei der Entscheidung sowohl über die Eignung einer organischen Verbindung als auch über die zu verwendende Menge an organischer Verbindung ist die Viskosität der Imprägnierungslösung, die die organische Verbindung enthält. Um eine hohe katalytische Aktivität zu erhalten, muss die organische Verbindung homogen über den Katalysator verteilt werden. Wenn die Imprägnierungslösung zu viskos ist, führt der Imprägnierungsschritt nicht zu einer homogenen Verteilung der organischen Verbindung über den Katalysator. Je nach der Natur der organischen Verbindung liegt die geeignete Menge an organischer Verbindung vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 2,5 mol organische Verbindung pro Mol der Gesamtheit der im Katalysator vorhandenen Hydriermetalle. Wenn die zugesetzte Menge der organischen Verbindung zu gering ist, wird die vorteilhafte Wirkung der Erfindung nicht erhalten. Bei Zugabe einer außergewöhnlich großen Menge an organischer Verbindung wird andererseits die Wirkung der Erfindung nicht verbessert. Im Gegenteil, die Zugabe einer höheren Menge an organischer Verbindung als notwendig ist nicht nur Materialverschwendung, sondern führt dazu, dass eine große Menge an organischen Materialien im Katalysator vorhanden ist, was zu einer nachteiligen Koksbildung oder zur Bildung von unerwünschten Zersetzungsprodukten führen kann, wenn der Katalysator sulfidiert und/oder gebraucht wird. Wie bereits erläutert wurde, kann bei Verwendung einer großen Menge an organischer Verbindung weiterhin die Viskosität der Imprägnierungslösung auf einen unannehmbaren Wert erhöht werden. Wie dem Fachmann klar sein wird, hängen die genaue Menge an organischer Verbindung, die in einer speziellen Situation verwendet werden soll, und die Ober- und Untergrenze für diese Bereiche von einer Vielzahl von Parametern ab; dazu gehören der Metallgehalt des Katalysators, das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung des Katalysators, die Art der organischen Verbindung, das in der Imprägnierungslösung zu verwendende Lösungsmittel, die Imprägnierungsbedingungen usw. Es liegt wohl innerhalb des fachmännischen Könnens, die optimale Menge an organischer Verbindung, die in jeder speziellen Situation verwendet werden soll, unter Berücksichtigung der oben genannten Variablen zu bestimmen.

[0036] Geeignete weitere Verbindungen, die bei dem oben beschriebenen Verfahren in den Träger eingebaut werden sollen, sind z.B. Verbindungen, die Phosphor, Bor oder Halogene umfassen. Insbesondere der Einbau von Phosphor in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, berechnet als P_2O_5 , bezogen auf das Gewicht des Katalysators, zur Verbesserung der Hydrodenitrogenierungsaktivität des Katalysators ist bevorzugt. Zu den geeigneten Phosphorverbindungen gehören Phosphorsäure und die verschiedenen Ammoniumhydrogenphosphate. Phosphorhaltige Verbindungen können z.B. dadurch in den Träger eingebaut werden, dass man z.B. im Imprägnierungsschritt eine Imprägnierungslösung anwendet, die zusätzlich phosphorhaltige Verbindungen umfasst.

[0037] Es ist möglich, dass man den Katalysator, der den Träger, die organische Verbindung und die Hydriermetallkomponente umfasst, altern lässt, nachdem der Träger mit der organischen Verbindung und der Hydriermetallkomponente verbunden wurde, und vor dem Schritt des Trocknens, falls ein Trocknen notwendig ist. Zur Zeit ist das Alternlassen jedoch nicht bevorzugt, da es das Verfahren komplizierter macht, während es nicht zu einer Aktivitätserhöhung zu führen scheint.

[0038] Die im Alterungsschritt, falls einer angewendet wird, angewendete Alterungszeit ist eine Funktion der Temperatur. Im Allgemeinen nimmt die Alterungszeit mit steigender Alterungstemperatur ab. Vorzugsweise wird das Alternlassen des resultierenden Katalysators, der den Träger, die Hydriermetallkomponente und die organische Verbindung enthält, bei einer Temperatur zwischen 0 und 50 °C während einer Zeitspanne von über 4 Stunden oder bei einer Temperatur von über 50 °C während einer Zeitspanne von über 3 Stunden durchgeführt. In einer alternativen Ausführungsform wird der resultierende Katalysator, der den Träger, die Hydriermetallkomponente und die organische Verbindung enthält, bei einer Temperatur von über 100 °C unter Hydrothermalbedingungen (d.h. bei einem solchen Druck, dass Wasser noch in flüssiger Phase vorliegt) während einer Zeitspanne von über 15 Minuten altern gelassen. Alternativ dazu wird der Schritt des Alternlassens des resultierenden Katalysators, der den Träger, die Hydriermetallkomponente und die organische Verbindung enthält, durch Erhitzen mit Mikrowellen durchgeführt. Andererseits ist es auch möglich, z.B. den Schritt des Alternlassens des resultierenden Katalysators, der den Träger, die Hydriermetallkomponente und die organische Verbindung enthält, durch Erhitzen unter Verwendung von Induktionsheizung durchzuführen.

[0039] Falls notwendig, wird der gegebenenfalls gealterte Katalysator getrocknet, um das Lösungsmittel zu entfernen. Wenn ein Trocknungsschritt durchgeführt wird, muss er bei einer ausreichend niedrigen Temperatur durchgeführt werden, um im resultierenden Hydrotreatingkatalysator ein Stoffmengenverhältnis des Gesamtgehalts der organischen Verbindung zum Gesamtgehalt des Hydriermetalls von wenigstens 0,01:1, vorzugsweise wenigstens 0,05:1 und besonders bevorzugt wenigstens 0,1:1 aufrechtzuerhalten. Es kann bevorzugt sein, dass das Stoffmengenverhältnis höchstens 0,55:1 beträgt, insbesondere bei Katalysatoren mit einem Porenvolumen von unter 0,65 ml/g.

[0040] Folglich hängen die anzuwendenden Trocknungsbedingungen stark von der Temperatur ab, bei der die im Katalysator vorhandene organische Verbindung siedet oder sich zersetzt. Vorzugsweise wird während des Trocknungsschritts so viel organische Verbindung wie möglich im Katalysator gehalten, aber bei leichter flüchtigen organischen Verbindungen kann die Verdampfung dieser organischen Verbindungen während des Trocknungsschritts nicht immer vermieden werden. Der Trocknungsschritt kann also an der Luft, unter Vakuum oder in Inertgas durchgeführt werden. Im Allgemeinen ist eine Trocknungstemperatur von unter 220 °C vorteilhaft, doch kann je nach der Art der im Katalysator vorhandenen organischen Verbindung auch eine niedrigere Temperatur notwendig sein. Temperaturbereiche von 80 bis 150 °C sind im Allgemeinen bevorzugt.

[0041] Wenn das Herstellungsverfahren außer den oben beschriebenen Schritten noch weitere Verfahrensschritte umfasst, ist klar, dass darauf geachtet werden muss, dass kein Verfahrensschritt angewendet wird, der das Stoffmengenverhältnis zwischen der organischen Verbindung und dem Gesamtgehalt des Hydriermetalls in dem resultierenden Hydrotreatingkatalysator unter den oben angegebenen Wert reduziert. Zum Beispiel darf nach dem Verbinden des Trägers mit der organischen Verbindung und vor der Sulfidierung des resultierenden Hydrotreatingkatalysators keine herkömmliche Calcinierung durchgeführt werden, da bei einer solchen Calcinierung die gesamte Menge der organischen Verbindung entfernt werden würde, wie es bei dem Verfahren von WO 95/31280 oder EP 0 164 162 der Fall ist. Auf den Calcinierungsschritt dieser Literaturstellen kann bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verzichtet werden, was ökonomisch in hohem Maße vorteilhaft ist.

Hydrotreatingverfahren

[0042] Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zum Hydrotreating eines Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials, wobei ein Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial unter Hydrotreating-Bedingungen mit dem oben beschriebenen Hydrotreating-Katalysator in Kontakt gebracht wird.

[0043] Das Hydrotreating erfolgt im Allgemeinen unter herkömmlichen Hydrotreating-Bedingungen, wie bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 450 °C, unter Drücken im Bereich von 5 bis 250 bar, mit Raumgeschwindigkeiten im Bereich von 0,1 bis 10 h⁻¹ und H₂/Öl-Verhältnissen im Bereich von 50 bis 2000 NI/I. Beispiele für geeignete Einsatzmaterialien sind Mitteldestillate, Kerosin, Petrolether, Vakuumgasöle und Schwergasöle. Vorzugsweise enthält das Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial wenigstens 0,2 Gew.-% Schwefel, berechnet als atomarer Schwefel S. Die bevorzugten Hydrotreating-Reaktionen sind (tiefe) Hydrodesulfurierung, Hydrodenitrogenierung und Hydrodearomatisierung.

[0044] Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels erläutert:

Beispiel

[0045] Katalysator 1 gemäß der Erfindung wurde wie folgt hergestellt. Ein herkömmlicher Hydrotreating-Katalysator, der 26 Gew.-% Molybdän, berechnet als Trioxid, 4,7 Gew.-% Nickel, berechnet als Oxid, und 6,7 Gew.-% Phosphor, berechnet als P₂O₅, auf einem Träger aus γ -Aluminiumoxid enthielt, wurde durch Porenvolumenimprägnierung mit einer Diammonium-EDTA-Lösung imprägniert, die 0,11 mol EDTA pro Mol der Gesamtmenge an Molybdän und Nickel enthielt. Der Katalysator wird drei Tage lang in einem geschlossenen Behälter bei 75 °C altern gelassen. Nach dem Altern wird der Katalysator mit heißer Luft rotierend bis zu einer Produkttemperatur von 130 °C getrocknet.

[0046] Katalysator 2 gemäß der Erfindung wurde in derselben Weise wie Katalysator 1 hergestellt, außer dass er nach der EDTA-Imprägnierung nicht altern gelassen, sondern 1,5 Stunden lang getrocknet wurde.

[0047] Vergleichskatalysator 1 wurde in derselben Weise wie Katalysator 1 hergestellt, außer dass der Katalysator nach dem Schritt des Alternlassens 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 454 °C calciniert wurde. Dieser Katalysator steht im Einklang mit der Lehre von WO 95/31280.

[0048] Die Katalysatoren wurden in einem Aufstrom-Rohrreaktor getestet. Jedes Reaktorrohr enthielt 75 ml Katalysator; der homogen mit 70 ml Carborundteilchen gemischt war. Die Katalysatoren wurden unter Verwendung eines Destillationsgasöls, in dem Dimethyldisulfid bis zu einem Gesamt-S-Gehalt von 2,5 Gew.-% gelöst wurde, sulfidiert (LHSV = 4,0, H₂/Öl = 120 NI/I, p = 30 bar, T = 320 °C).

[0049] Nachdem die Sulfidierung beendet war, wurde das Einsatzmaterial auf Vakuumgasöl umgeschaltet, und die Reaktionsbedingungen wurden angepasst. Die Eigenschaften des Vakuumgasöl-Einsatzmaterials sind unten in Tabelle 1 angegeben. Die Reaktionsbedingungen sind unten in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1: Eigenschaften des Einsatzmaterials

Art des Einsatzmaterials	Vakuumgasöl
Stickstoff (ASTM D-4629) (Gew.-ppm)	1271
Schwefel (ASTM D-4294 (Gew.-%))	1,29
Dichte 15 °C (g/ml)	0,9217
Dest. (°C) (ASTM D 1160)	
Anfangssiedepunkt	259
5 Vol.-%	326
10 Vol.-%	358
30 Vol.-%	415
50 Vol.-%	450
70 Vol.-%	485
90 Vol.-%	536
95 Vol.-%	559
Endsiedepunkt	587

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen

Temperatur (°C)	360
Druck (bar)	70
H ₂ /Öl (NI/l)	400
LHSV (h ⁻¹)	1,2

[0050] Das Ölprodukt aus dem Reaktor wurde analysiert, und die relativen Volumenaktivitäten der Katalysatoren für die Hydrodenitrogenierung wurden berechnet, wobei die Aktivität von Vergleichskatalysator 1 auf 100 gesetzt wurde. Die Ergebnisse sind unten in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Testergebnisse

	Katalysator 1	Katalysator 2	Vergleichs-katalysator 1
relative Volumenaktivität für Hydrodenitrogenierung	103	118	100

[0051] Dies zeigt, dass Katalysator 1, der ohne Calcinierungsschritt hergestellt wurde, genauso gut wie Vergleichskatalysator 1 ist. Dies ermöglicht es, auf den Calcinierungsschritt zu verzichten, ohne Aktivität zu verlieren. Katalysator 2, der ohne Calcinierungsschritt und ohne Alterungsschritt hergestellt wurde, zeigt noch bessere Ergebnisse als die anderen Katalysatoren. Anscheinend kann ein einfacheres Katalysator-Herstellungsverfahren zu einem Katalysator mit erhöhter Aktivität führen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines sulfidierten Hydrotreatingkatalysators, das die folgenden Schritte umfasst:

1. Bereitstellen eines Katalysatorträgers, der wenigstens 50 Gew.-% Aluminiumoxid und wenigstens eine Hydriermetallkomponente aus Gruppe VIB oder Gruppe VIII umfasst;
2. anschließendes Verbinden des Katalysatorträgers mit einer organischen Verbindung, die wenigstens ein kovalent gebundenes Stickstoffatom und wenigstens eine Carbonyl-Struktureinheit umfasst, ohne anschließendes Calcinieren, so dass der erhaltene Katalysator ein Verhältnis der organischen Verbindung zum Gesamthydriermetallgehalt von wenigstens 0,01:1 aufweist;
3. Durchführen eines Sulfidierungsschritts mit dem erhaltenen Katalysator.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die organische Verbindung wenigstens zwei Stickstoffatome und wenigstens zwei Carbonyl-Struktureinheiten umfasst.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, das weiterhin einen Calcinierungsschritt vor dem Verbinden mit der organischen Verbindung umfasst.

4. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei wenigstens ein Stickstoffatom kovalent an wenigstens zwei Kohlenstoffatome gebunden ist.

5. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die organische Verbindung die Formel (I)



hat, wobei R₁, R₂, R_{1'} und R_{2'} unabhängig aus Alkyl, Alkenyl und Allyl mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren aus Carbonyl, Carboxy, Ester, Ether, Amino oder Amido ausgewählten Gruppen substituiert sind, ausgewählt sind und R₃ eine Alkylengruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen ist, die durch -O- oder -NR₄- unterbrochen sein kann, wobei R₄ aus derselben Gruppe ausgewählt ist, wie sie oben für R₁ angegeben ist, wobei die R₃-Alkylengruppe mit einer oder mehreren aus Carbonyl, Carboxy, Ester, Ether, Amino oder Amido ausgewählten Gruppen substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass die organische Verbindung der Formel (I) wenigstens eine Carbonyl-Struktureinheit umfasst.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei wenigstens zwei der Reste R₁, R₂, R_{1'} und R_{2'} die Formel -R₅-COOX haben, wobei R₅ eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und X Wasserstoff oder ein anderes Kation ist, wobei, wenn X ein mehrwertiges Kation ist, ein X an zwei oder mehr -R₅-COO-Gruppen gebunden sein kann.

7. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Sulfidierung ex situ durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Sulfidierung in situ mit einem gegebenenfalls ein Sulfidierungsmittel enthaltenden Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Hydrotreatingkatalysator mit der organischen Verbindung verbunden wird, indem man den Träger mit einer Imprägnierungslösung imprägniert, die die organische Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel umfasst, und den Träger, der die Hydriermetallkomponente und die organische Verbindung umfasst, bei einer ausreichend niedrigen Temperatur trocknet, so dass ein Verhältnis der organischen Verbindung zum Gesamt-Hydriermetallgehalt von wenigstens 0,01:1 aufrechterhalten wird.

10. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Aluminiumoxid ein Übergangsaluminiumoxid umfasst.

11. Verfahren zum Hydrotreating eines Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials, wobei ein Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial unter Hydrotreating-Bedingungen mit einem Katalysator in Kontakt gebracht wird, der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 erhältlich ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei das Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial wenigstens 0,2 Gew.-% Schwefel, berechnet als S, enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen