



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 35 545 T2 2008.04.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 053 785 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 35 545.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 401 272.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **10.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.04.2008**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 21/06** (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 27/053 (2006.01)

C07C 5/27 (2006.01)

C10G 49/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9906283 18.05.1999 FR

(73) Patentinhaber:

TotalFinaElf France, Puteaux, FR

(74) Vertreter:

PRÜFER & PARTNER GbR, 81479 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

Da Silva, Pedro, 76600 Le Havre, FR; Bisson, Marc, 76700 Gainneville, FR; Milan, Alain, 76290 Fontaine La Mallet, FR; Decker, Sebastien, 76170 Triquerville, FR; Denayer, Joeri, 1750 Sint-Martens-Lennik, BE

(54) Bezeichnung: **Ein auf einem metalloxid der Gruppe IVB basierende Katalysatorträger, seine Herstellung und seine Verwendungen**

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 einen katalytischen Träger, der besonders geeignet ist zur Herstellung von Katalysatoren zur Behandlung von Kohlenwasserstoffen, und der insbesondere mindestens ein Oxid eines Metalls der Gruppe IVB des Periodensystems der Elemente umfasst, in welches eine geringe Menge Siliciumoxid eingeschlossen/eingebaut ist. Die Erfindung umfasst gleichfalls Verfahren, die zur Herstellung eines solchen Trägers besonders günstig sind. Die Erfindung umfasst schließlich Katalysatoren, die ausgehend von einem solchen Träger erarbeitet werden, genauso wie Verwendungen dieser Katalysatoren in Reaktionen zur Behandlung von Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Hydrierentschwefelungs-, Hydrierdeazotier-, Hydrier-, Hydroisomerisierungsreaktionen usw.

[0002] Auf an sich bekannte Weise hat die Erdölindustrie auf zahlreiche Verfahren zurückgegriffen, deren Ziel es ist, bestimmte, in Erdölverschnitten vorliegende Verbindungen selektiv umzuwandeln, um Produkte zu erhalten, deren Eigenschaften mit dem nachgesuchten Gebrauch übereinstimmen. Diese Verfahren erfordern im Allgemeinen ein oder mehrere feste Katalysatoren, die speziell auf die chemische Umwandlung angepasst sein müssen, die man zu bewirken wünscht, wie auch Anforderungen erfüllen müssen, die mit der Durchführung des Verfahrens verbunden sind.

[0003] Nicht wenige dieser Reaktionen erfolgen in Gegenwart einer mehr oder weniger starken Menge an Wasserstoff. Dies ist zum Beispiel der Fall bei Hydrierentschwefelungs- und Hydrierdeazotierreaktionen, die darauf abzielen, bestimmte Erdölverschnitte von unerwünschten Verbindungen, die jeweils von Schwefel- und Stickstoff-Kohlenwasserstoffen repräsentiert werden, zu befreien. Das ist auch der Fall bei Reaktionen, die im Isomerisierungsprozess von Paraffinen verwendet werden, was sich im Wesentlichen auf Leichtbenzin richtet und die Umwandlung von linearen Paraffinen in verzweigte Paraffine ermöglicht, deren Oktanzahl weiter erhöht ist.

[0004] In der Mehrzahl dieser Verfahren zur Behandlung von Erdölverschnitten sind die herkömmlich zur Zeit verwendeten Katalysatoren im Wesentlichen aus einem Aluminiumoxid hoher Porosität aufgebaut, auf dem eine aktive Phase abgeschieden ist, die aktiven Stellen des Katalysators entsprechen. Diese aktive Phase umfasst häufig eine die Wasserstoffübertragung begünstigende Funktion (insbesondere ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente), im Allgemeinen verbunden mit einer anderen Verbindung, die für die nachgesuchte Aktivität spezifisch ist, d.h. der zu katalysierenden Reaktion.

[0005] Allgemein erweist sich die Aktivität herkömmlicher Katalysatoren allerdings für die Zukunft als unzureichend angesichts der zunehmenden Anforderungen in Bezug auf den Durchsatz industrieller Prozesse. Zum Beispiel ist es heutzutage fundamental, die Effizienz von Hydrierentschwefelungsprozessen zu steigern als Antwort auf Umweltnormen, die im Bezug auf Maximalgehalte an Schwefelverbindungen von Kraftstoffen immer strenger werden.

[0006] Deshalb haben zahlreiche Forscher Versuche unternommen, um neue, aktivere Katalysatoren zu entwickeln, die diesen Bedürfnissen gerechnet werden können, ohne die bestehenden Einrichtungen stark verändern zu müssen, was es erlaubt, kostspielige Investitionen zu vermeiden.

[0007] Auf an sich bekannte Weise beeinflussen die Natur und die Eigenschaften seines Trägers die Aktivität eines Katalysators beträchtlich und die Forscher haben unter anderem versucht, herkömmliche Träger auf der Basis von Aluminiumoxid durch neue Träger zu ersetzen, die geeignet sind, den Katalysatoren eine höhere Aktivität zu verleihen. Insbesondere die Oxide der Metalle der Gruppe IVB des Periodensystems der Elemente, wie z.B. Zirkonoxid, haben sich sehr schnell als relativ interessante, potentielle Kandidaten erwiesen.

[0008] Bereits 1970 erwähnt das US-Patent Nr. 3 686 095 die theoretische Möglichkeit, Aluminiumoxid durch Zirkonoxid oder Magnesiumoxid zu ersetzen. Allerdings beschränkt sich dieses Patent auf eine Beschreibung eines Hydrierentschwefelungskatalysators, der eine aktive Phase (mit einem Metall der Gruppe VI verbundenes Hydriermetall), die auf einem Träger sehr hoher Porosität abgeschieden ist, der aus mit Siliciumoxid vermengtem Aluminiumoxid aufgebaut ist, d.h. einem Katalysator auf Basis von letztlich herkömmlichem Aluminiumoxid. Soweit es theoretisch die mögliche Verwendung alternativer Oxide erwähnt, beschreibt es nicht im geringsten, wie man aus diesen Oxiden aufgebaute Träger effektiv herstellen kann, die eine Porosität zeigen, die ausreicht, um als Grundlage zur Herstellung industrieller Katalysatoren dienen zu können.

[0009] Denn obgleich die Oxide vom Typ des Zirkonoxids wirklich interessante Eigenschaften zeigen, erwiesen sie sich bisher als wenig geeignet zur Herstellung von industriellen Katalysatorträgern, insofern als der

Erhalt einer ausreichenden Porosität mit dem Verlust von spezifischen, diesen Oxiden zugerechneten Eigenschaften einhergehend. Auch wurden zahlreiche Versuche unternommen im Hinblick darauf, die Träger auf Basis solcher Oxide zu verbessern mit dem Ziel, die katalytischen Träger in der Industrie nutzbar zu machen.

[0010] So schlägt das Patent US Nr. 5 021 385 einen Katalysator vor, der einen Träger erhöhter Porosität umfasst, aufgebaut aus kopräzipitiertem Zirkonoxid und Titanoxid, auf dem Molybdänoxid (2–30 Gew.-%), Nickel- oder Kobaltoxid (1–10 Gew.-%) und ggf. Phosphor abgeschieden sind.

[0011] Das Patent FR Nr. 2 661 171 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten Zirkonoxids hoher spezifischer Oberfläche, das dazu bestimmt ist, als Katalysatorträger zur Hydrierbehandlung zu dienen. Die erhöhte Porosität dieses Katalysators wird erhalten dank der Imprägnierung von amorphem Zirkonoxid – vor Kalzinierung – durch eine Lösung eines Stabilisierungselements, das unter Yttrium, Nickel, Aluminium, Titan und Phosphor ausgewählt ist.

[0012] Das Patent US Nr. 5 262 373 empfiehlt das als Carbonatschmelze bezeichnete Verfahren zum Herstellen eines Trägers auf der Basis von Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid oder Titanoxid – allein oder in Mischung; wobei der Träger vorzugsweise Zirkonoxid allein oder in Mischung mit Aluminiumoxid enthält und dazu bestimmt ist – nach Abscheidung von Nickel und Molybdän – als Hydrierbehandlungskatalysator zu dienen.

[0013] Das Patent FR Nr. 2 709 432 bekennt sich zu einem Katalysator, der einen Träger mit spezifischer Oberfläche größer oder gleich $150 \text{ m}^2/\text{g}$ enthält, aufgebaut aus 60–99 Gew.-% Zirkonoxid und 1–40 Gew.-% des Oxids mindestens eines Metalls, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus den Metallen der Gruppen V, VI, VII, den Edelmetallen wie Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Uran, und den Elementen Phosphor, Arsen und Schwefel besteht. Dieser im Wesentlichen für Katalysatoren von Kohlenwasserstoff-Hydrierbehandlungen bestimmte Träger wird ebenfalls durch die Carbonatschmelzmethode hergestellt.

[0014] Allgemein haben sich die Katalysatoren, die im Stand der Technik als Alternativen zu herkömmlichen Katalysatoren auf Aluminiumoxidträger vorgeschlagen wurden, als wenig zufriedenstellend erwiesen aufgrund ihres unzureichenden Aktivitätsniveaus, der nämlich geringer war als das herkömmlicher Katalysatoren. Denn der Erhalt einer erhöhten Porosität des Trägers geht auf Kosten der zusätzlichen Aktivität, der mit dem gegenüber Aluminiumoxid alternativen Metalloxid verbunden ist. Mit anderen Worten: wenn man einen ausreichend porösen Träger zu erhalten wünscht (was unabdingbar ist, um eine gute Zugänglichkeit aktiver Stellen gegenüber zu konvertierenden Molekülen zu garantieren), verliert man die spezifischen katalytischen Eigenschaften, die das ganze Interesse dieses metallischen Oxids sind. Deshalb sind diese Katalysatoren bis heute im Allgemeinen nicht in industriellen Reaktoren verwendet worden.

[0015] Die WO-A-9718892 beschreibt einen Oxidkatalysator sowie ein Verfahren zum Erhalt desselben.

[0016] Ihren Nachforschungen auf dem Gebiet der Katalysatoren auf der Basis von Zirkonoxid oder anderen äquivalenten Oxiden nachverfolgend hat die Anmelderin versucht, auf die Eigenschaften dieser Oxide einzuwirken. Dabei hat sie überraschenderweise gefunden, dass Zirkonoxid oder Titanoxid zu Materialien der Wahl werden können, die es erlauben, ausgezeichnete katalytische Träger zu realisieren – unter der Bedingung, dass sie eine kristalline Struktur zeigen und mit einer geringen Menge an Siliciumoxid auf geeignete Weise dotiert sind. Dabei wird es möglich, alle Porositätseigenschaften streng zu steuern, ohne die mit diesen alternativen Oxiden verbundene spezifische Aktivität zu verlieren. Die Erfinderin konnte somit industrielle Katalysatoren ausgehend von einer Matrix erhöhter Porosität entwickeln, die im Wesentlichen aus Oxiden von Metallen der Gruppe IVB (davon Zirkonoxid und Titanoxid) aufgebaut ist, wobei die Katalysatoren ein Aktivitätsniveau zeigen, das im Vergleich zu Katalysatoren des Standes der Technik überlegen ist.

[0017] Sie hat gleichfalls ein originäres Herstellungsverfahren gefunden, das es ermöglicht, solche Träger unter Steuerung ihrer Porosität auf eine Weise zu erhalten, dass aktive Strukturen erhalten werden.

[0018] So hat die Anmelderin einen katalytischen Träger entwickelt, der eine substantielle Menge von mindestens einem Oxid eines Metalls der Gruppe IVB des Periodensystems der Elemente umfasst, in welches Siliciumoxid eingeschlossen/eingebaut ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Masseverhältnis zwischen der Menge des Oxids des Metalls der Gruppe IVB und der Menge des Siliciumoxids, die es enthält, zwischen 5 und 70 liegt, dass das Oxid des Metalls der Gruppe IVB in kristalliner Form vorliegt, und dass die spezifische Oberfläche des Trägers größer oder gleich $160 \text{ m}^2/\text{g}$ ist.

[0019] Hier und nachfolgend werden die Porositätseigenschaften (spezifische Oberfläche, Porenvolumen und mittlerer Porenradius) in Bezug auf die Bestimmungsmethode gemäß B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) die dem Fachmann gut bekannt ist, genannt.

[0020] Die Eigenschaften der Struktur und der Textur des Trägers gemäß der Erfindung sind optimiert worden, indem auf seine Art der Herstellung eingewirkt wurde, insbesondere indem dem Oxid des Metalls der Gruppe IVB eine kleine Menge Siliciumoxid nach einem bestimmten Masseverhältnis einverleibt wurde und indem geeignete thermische Behandlungen durchgeführt wurden auf eine Weise, um die Kristallinität des Oxids des Metalls der Gruppe IVB präzise zu steuern. Die Anmelderin hat so erreicht, die Eigenschaften dieser Oxide zu steuern, was es ihr ermöglichte, die aktiveren Formulierungen zu selektieren – dem Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0021] Im Vergleich zum Stand der Technik erlaubt es der Träger gemäß der Erfindung, aktivere Katalysatoren herzustellen, die für eine Verwendung als industriellen Reaktor besser geeignet sind. In der Tat zeigt er eine erhöhte Porosität, was die Zugänglichkeit der aktiven Stellen gegenüber Reaktanden garantiert, wobei die spezifische zusätzliche Aktivität vollständig erhalten bleibt, die mit dem Ersetzen des Aluminiumoxids durch ein Oxid des Metalls der Gruppe IVB verbunden ist. Mit anderen Worten zeigen die von diesen Trägern ausgehend entwickelten Katalysatoren Stellen, die gleichzeitig aktiver sind und besser zugänglich, was zu ihren ausgezeichneten Leistungsmerkmalen beiträgt.

[0022] Darüber hinaus sind die Eigenschaften des Trägers gemäß der Erfindung bei hoher Temperatur stabil. Insbesondere wird seine erhöhte Porosität nicht zerstört, weder unter Betriebsbedingungen eines industriellen Reaktors, noch wenn er einer raschen thermischen Behandlung unterzogen wird – im Gegensatz zu einer großen Zahl herkömmlicher Katalysatoren, weil der Träger im Wesentlichen nicht Aluminiumoxid ist. Diese Stabilität stellt einen unzweifelhaften Vorteil des Trägers gemäß der Erfindung dar. Insbesondere werden die ausgehend von diesem Träger hergestellten Katalysatoren perfekt regenerierbar sein unter klassischen Regenerierungsbedingungen (zum Beispiel im Fall von Katalysatoren) von Kohlenwasserstoffbehandlungen durch bei erhöhter Temperatur durchgeführter Oxidation auf eine Weise, die die fortgesetzte Verbrennung von auf der Oberfläche des Katalysators abgeschiedenem Koks provoziert).

[0023] Außerdem erlaubt es der Träger gemäß der Erfindung, verglichen mit herkömmlichen katalytischen Trägern auf der Basis von Aluminiumoxid, Katalysatoren herzustellen, die unter ähnlichen Reaktionsbedingungen eine gesteigerte Aktivität zeigen. Insbesondere zeigen die Ergebnisse von kinetischen Tests der Adsorption und Desorption von Stickstoff auf diesem Träger, dass er eine besondere Form von Poren zeigt, vermutlich analog einer zylindrischen Kavität, die die Eintritts- und Austrittsgeschwindigkeit von Reaktanden in die Poren erhöht im Vergleich zu Trägern auf der Basis von Aluminiumoxid, das Poren zeigt, deren Form mit einem Tintenfläschchen gleichgesetzt werden kann, d.h. mit einer Verengung beim Abschnitt des Eintritts/Austritts der Poren, wo somit eine Gefahr der Verstopfung von innen besteht. Dieses Phänomen trägt zur Erklärung des Gewinns an Aktivität bei, der für die Katalysatoren, die ausgehend vom Träger gemäß der Erfindung hergestellt werden, festzustellen ist.

[0024] Schließlich können diese Katalysatoren vollends in Reaktoren des klassischen Typs verwendet werden, wo sie in der Lage sind, Katalysatoren auf Aluminiumoxid-Trägern vollständig oder teilweise zu ersetzen. Dies erlaubt es, auf einfache und wenig kostspielige Weise, das Leistungsvermögen der in Betracht gezogenen Verfahren, insbesondere die Verfahren zur Behandlung von Kohlenwasserstoffen, wesentlich zu steigern.

[0025] Parallel hat die Anmelderin ein Verfahren zur Herstellung entwickelt, das es ermöglicht, die Struktur und die Textur des katalytischen Trägers auf Basis des Oxids des Metalls der Gruppe IVB zu beherrschen und so ein Träger wie oben beschrieben herzustellen.

[0026] Schließlich hat die Anmelderin diesen Träger verwendet zum Herstellen einer Reihe von Katalysatoren, die im Wesentlichen zur Behandlung von Kohlenwasserstoffen bestimmt sind.

[0027] Die Erfindung betrifft so gleichfalls das Verfahren der Herstellung des Trägers wie im Wortlaut des unabhängigen Anspruchs 20 beschrieben, wie auch, dass der ganze Katalysator ausgehend von diesem Träger hergestellt ist. Diese Gegenstände werden in der nun folgenden Beschreibung und den Beispielen im Detail ausgeführt.

[0028] In der vorliegenden Erfindung spielt der katalytische Träger eine fundamentale Rolle insofern, als die gesteigerte Aktivität des schließlich erhaltenen Hydrierbehandlungskatalysators, d.h. nach Abscheidung akti-

ver Phasen, stark von den intrinsischen Eigenschaften des Trägers abhängen. Diese Eigenschaften müssen daher auf besonders strenge Weise kontrolliert werden.

[0029] Der katalytische Träger gemäß der Erfindung enthält eine substantielle Menge mindestens eines Oxids, mindestens eines Metalls der Gruppe IVB, wobei dieses Oxid zwingend in kristalliner Form vorliegen muss, d.h. dass dieser sich nicht in amorphem Zustand befinden darf. Das Oxid des Metalls der Gruppe IVB befindet sich vorzugsweise in kristalliner Form des tetragonalen Typs. Die Bestimmung der Kristallstruktur des besagten Metalloxids erfolgt auf an sich bekannte Weise mittels Röntgenbeugung.

[0030] Die Textur des Trägers wird außerdem dank des Einbaus einer kleinen Menge von Siliciumoxid in das besagte Oxid des Metalls der Gruppe IVB gesteuert, mit einem gegebenen Gewichtsverhältnis: der Gewichtsgehalt der Mischung am Metalloxid der Gruppe IVB liegt zwischen dem 5- und 70fachen des Gehalts an Siliciumoxid, was einem Siliciumoxid-Gehalt von 1,5 bis 16 Gew.-% in einer Mischung entspricht, die nichts als die beiden Oxide enthält. Vorzugsweise liegt das Masseverhältnis zwischen dem Metalloxid der Gruppe IVB und dem Siliciumoxid zwischen 8 und 30. Unter Siliciumoxid ist jedes Oxid des Siliciums zu verstehen.

[0031] Das Oxid des Metalls der Gruppe IVB, das der Träger enthält, wird vorzugsweise unter Zirkonoxid, Titanoxid oder einer Mischung von diesen beiden Oxiden ausgewählt. Vorzugsweise ist dieses Metalloxid der Gruppe IVB Zirkonoxid. Als Zirkonoxid bezeichnet man das Dioxid von Zirkonium.

[0032] Vorzugsweise beträgt die spezifische Oberfläche dieses Trägers größer oder gleich $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Er zeigt vorteilhafterweise ein Porenvolumen von größer oder gleich $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, vorzugsweise zwischen einschließlich $0,30$ und $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$. Sein mittlerer Porenradius beträgt außerdem vorteilhafterweise mehr oder gleich $20 \text{ \AA}$, vorzugsweise zwischen einschließlich 20 und $120 \text{ \AA}$.

[0033] Der katalytische Träger gemäß der Erfindung umfasst im Wesentlichen die oben beschriebene Mischung, aufgebaut aus dem Oxid des Metalls der Gruppe IVB (insbesondere Zirkonoxid, Titanoxid oder einer Mischung von beiden) in kristalliner Form, mit Siliciumoxid dotiert.

[0034] Er kann außerdem eine variable Menge eines anderen hitzebeständigen Metalloxids umfassen, das gewöhnlich in der Industrie verwendet wird, und das der Fachmann gut bedacht zu unterschiedlichen Zwecken einbringen kann, zum Beispiel um bestimmte Eigenschaften zu erhalten oder zu verstärken, um die Herstellung oder die Ausführungsform des Katalysators zu erleichtern, oder auch um die Herstellungskosten des Katalysators zu verringern, indem ein Teil des Trägers durch in erster Linie weniger kostspielige oder weitgehend disponibleren Materialien als die Metalloxide der Gruppe IVB zu ersetzen.

[0035] Der Träger gemäß der Erfindung kann insbesondere vorteilhafterweise ein Bindemittel umfassen, das eingeschlossen wird, um seine Formgebung zu erleichtern. Ein solches Bindemittel kann vollständig aus hitzebeständigem mineralischem Oxid aufgebaut sein, welches gewöhnlich für diesen Zweck angewandt wird, und kann insbesondere ausgewählt werden aus der Gruppe, die aus Aluminiumoxid, Tonerden, Siliciumoxiden, Siliciumoxid/Aluminiumoxiden, Aluminiumsilikaten, Tonen sowie Mischungen dieser Verbindungen besteht. Vorzugsweise ist dieses Bindemittel aus Tonerde (Aluminiumoxid) aufgebaut. Es kann vorteilhafterweise in einer Menge von zwischen $0,1$ und 30 Gew.-% im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Trägers eingeschlossen werden.

[0036] Der katalytische Träger gemäß der Erfindung bildet eine Grundlage, die zur Herstellung aller Arten von Katalysatoren geeignet ist, die auf dem besagten Träger eine oder mehrere Verbindungen, die die Rolle der aktiven Phase übernehmen, abgeschieden tragen, d.h. umfassen. Diese sehr unterschiedlichen Verbindungen können auf dem Träger abgeschieden sein je nach gesuchtem Aktivitätstyp, d.h. der zu katalysierenden Reaktion.

[0037] Wenn der Katalysator dazu bestimmt ist, in einem Verfahren zur Behandlung von Kohlenwasserstoffverschnitten verwendet zu werden, umfasst die besagte aktive Phase vorteilhafterweise mindestens ein Metall oder eine Verbindung eines Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente. Die Metalle oder Metallverbindungen dieser Klasse sind in der Tat besonders dafür bekannt, die bei Wasserstoffübertragungen implizierten Reaktionen zu erleichtern (was häufig der Fall ist bei Reaktionen, die in Kohlenwasserstoffbehandlungen eingeschlossen sind).

[0038] Gemäß einer ersten Ausführungsform ist die aktive Phase aufgebaut aus einem oder mehreren Metallen oder Verbindungen von Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente. Das besagte Me-

tall der Gruppe VIII kann z.B. Nickel sein, bei einem Gehalt von zwischen 15 und 30 Gew.-% im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Katalysators. Als nicht begrenzendes Beispiel kann es gleichfalls ausgewählt werden unter Platin und Palladium und kann ein Gehalt von zwischen 0,1 und 2 Gew.-% im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Katalysators betragen.

[0039] Die Katalysatoren gemäß dieser ersten Ausführungsform sind insbesondere für einen Gebrauch in Hydrierreaktionen von Kohlenwasserstoffen geeignet.

[0040] Andererseits kann ein Metall oder eine Metallverbindung assoziiert sein mit einem oder mehreren zusätzlichen, metallischen oder nicht-metallischen Verbindungen, ausgewählt je nach ihrer spezifischen Aktivität in der zu katalysierenden Reaktion.

[0041] So ist gemäß einer zweiten Ausführungsform die besagte aktive Phase aufgebaut aus einem oder mehreren Metallen oder Verbindungen von Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente, verbunden mit mindestens einer Verbindung des Säuretyps. Die Metalle der Gruppe VIII sind dann vorzugsweise ausgewählt unter Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Nickel. Platin, allein oder in Verbindung mit Palladium, ist besonders bevorzugt. Diese Metalle zeigen vorteilhafterweise einen Gesamtgehalt von zwischen 0,1 und 2 Gew.-% im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Katalysators. Die Verbindung vom Säuretyp kann z.B. Sulfationen oder Wolframionen umfassen, bei einem variablen Gehalt je nach nachgesuchtem Säuregrad.

[0042] Die gemäß der zweiten Ausführungsform beschriebenen Katalysatoren sind besonders geeignet für einen Gebrauch in Reaktionen, die die Verwendung eines Katalysators vom Typ einer Säure oder Supersäure erfordert, wie insbesondere Reaktionen zur Isomerisierung von Paraffinen oder Olefinen, Reaktionen zum Ringaufschluss von naphthenischen Kohlenwasserstoffen, Alkylierungsreaktionen, Oligomerisierungsreaktionen, Reaktionen zur Dehydratation von Kohlenwasserstoffen, und Hydrierreaktionen von Erdölverschnitten.

[0043] Diese Katalysatoren sind gleichfalls besonders vorteilhaft für Reaktionen zur Hydrierdearomatisierung und/oder zur gründlichen Entschwefelung von Erdölverschnitten, davon insbesondere den Dieselmotorkraftstoffen.

[0044] Schließlich erweisen sich diese Katalysatoren als besonders wirksam in Verfahren zur Behandlung von Kohlenwasserstoffverschnitten, die eine substantielle Menge an Paraffinen mit langer Kette (mehr als sieben Kohlenstoffatome) enthalten – linear oder leicht verzweigt –, wie z.B. aus einer Fischer-Tropsch-Synthese (Kohlenwasserstoffsynthese ausgehend von einer Mischung von $\text{CO} + \text{H}_2$) stammenden Paraffinen. Die Umwandlung dieser Paraffine durch Hydriercracken und/oder durch Hydrierisomerisierung ist häufig erforderlich, um die "großen" Produkte (Benzine, Naphtha, mittlere Destillate) oder auch Spezialitäten (Paraffine, hochwertige Schmiermittel) zu erhalten. Die Betriebsbedingungen müssen dann je nach Reaktion, die man zu begünstigen wünscht (Hydriercracken oder Hydrierisomerisierung) sowie des gewünschten Umwandlungsgrads eingestellt werden. Sie können vorteilhafterweise wie folgt sein: eine Temperatur zwischen 20°C und 400°C (vorzugsweise zwischen 150°C und 300°C), einem bevorzugten Druck von zwischen 5×10^5 und 200×10^5 Pa, einem molekularen Verhältnis von Wasserstoff/Kohlenwasserstoffen H_2/HC von zwischen 1 und 20 (vorzugsweise zwischen 5 und 15).

[0045] Gemäß einer dritten Ausführungsform, die die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung bildet, umfasst die aktive Phase mindestens ein Metall oder eine Verbindung eines Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente, verbunden mit mindestens einem Metall oder einer Verbindung eines Metalls der Gruppe VIB des Periodensystems der Elemente. Diese zwei Metallarten werden vorteilhafterweise auf dem Träger in Form von Metalloxiden abgeschieden, wobei diese dann – vollständig oder teilweise – in entsprechende Sulfide (Metallsulfide) im Verlauf eines vor der Verwendung des Katalysators liegenden Aktivierungsschritts umgewandelt werden.

[0046] Dieses Metall der Gruppe VIII ist vorzugsweise Kobalt und/oder Nickel. Der Katalysator gemäß der Erfindung umfasst vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% des entsprechenden Metalloxids.

[0047] Dieses Metall der Gruppe VIB ist vorzugsweise Molybdän und/oder Wolfram. Der Katalysator gemäß der Erfindung umfasst vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% des entsprechenden Metalloxids.

[0048] Die Katalysatoren gemäß dieser dritten Ausführungsform sind besonders geeignet für einen Gebrauch in Hydrierbehandlungsverfahren wie insbesondere den Verfahren zur Hydrierentschwefelung, Hydrierdeazotierung, Hydrierentmetallisierung oder zur Hydrierung von Erdölverschnitten wie Benzinen, Dieselmotorkraftstoffen,

Vakuum-Destillaten, atmosphärischen Rückständen oder Vakuum-Rückständen.

[0049] Die Bedingungen zur Durchführung dieser Hydrierbehandlungsverfahren werden je nach Typ der in Betracht gezogenen Hydrierbehandlung optimiert, aber auch je nach Art der zu behandelnden Beladung und der Behandlungsrate, die man zu erreichen wünscht. Die Betriebsbedingungen der Hydrierbehandlungsverfahren sind nicht wesentlich verändert bei Gegenwart eines Katalysators gemäß der Erfindung im Vergleich zu gewöhnlichen Bedingungen in Gegenwart eines herkömmlichen Katalysators auf Aluminiumoxidträger. Diese Bedingungen sind im Allgemeinen die folgenden: eine Temperatur von zwischen 260 und 400°C, einem Gesamtdruck von zwischen 20 und 200×10^5 Pa (zwischen 20 und 200 Bar), einem Volumenverhältnis Wasserstoff/Kohlenwasserstoffe von zwischen 50 und 2.000 Standardliter/Liter, einer stündlichen Volumengeschwindigkeit der Beladung von vorzugsweise zwischen 0,2 und 10 h⁻¹.

[0050] Die oben beschriebenen Katalysatoren, die wohl die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung darstellen, sollen das Gesagte nicht begrenzen. Der Fachmann kann in der Tat eine große Vielzahl von Katalysatoren realisieren, die ausgehend vom katalytischen Träger – dem Gegenstand der Erfindung – getragen werden, indem darauf die geeigneten aktiven Phasen abgeschieden werden.

[0051] Die Katalysatoren gemäß der Erfindung sind vom festen Typ. Sie können in allen Formen vorliegen, auf die der Fachmann gewöhnlich zur Ausführung fester Katalysatoren zurückgreift, und insbesondere in der Form von Partikeln wie Kügelchen, Extrudaten und Pastillen bzw. Tabletten. Sie haben im allgemeinen eine scheinbare Füllichte von zwischen 0,7 und 1,2 g/cm³.

[0052] Das Verfahren, das zur Herstellung des Trägers gemäß der Erfindung angewandt wird, muss es gestatten, seine strukturellen Textureigenschaften streng zu beherrschen, dies um einen Träger zu erhalten, der die Merkmale der Erfindung erfüllt und der eine zur Herstellung von hochaktiven Katalysatoren geeignete Basis bildet, dabei den Anforderungen der industriellen Verfahren genügend.

[0053] Die wesentlichen Merkmale des Verfahrens zur Herstellung sind im Wortlaut des unabhängigen Anspruchs 20 beschrieben.

[0054] Die Anmelderin hat ein Verfahren entwickelt, das zur Herstellung eines solchen katalytischen Trägers begünstigt. Dieses Verfahren umfasst im Wesentlichen die folgenden Schritte:

- a) ausgehend von einer Lösung von mindestens einem Salz mindestens eines Metalls der Gruppe IVB, Fällung des oder der entsprechenden Metalloxide,
- b) Reifung des erhaltenen Präzipitats unter Rückfluss,
- c) Zugabe von Siliciumoxid,
- d) Reifung der Mischung unter Agitation,
- e) Waschung, Filtrierung und dann Trocknung des erhaltenen Feststoffs,
- f) Bringen in feste Form,
- g) Kalzinierung des Feststoffs.

[0055] Der Schritt a) zur Fällung des oder der metallischen Oxid(e) der Gruppe IVB kann vorteilhafterweise durch Zugabe einer basischen Lösung zu einer Lösung (zum Beispiel wässrigen) bewirkt werden, in der die passenden metallischen Salze aufgelöst sind. Die verwendete basische Lösung kann jede Lösung sein, die es gestattet, durch Erhöhung des pH die Fällung eines Oxidhydrats ausgehend von einer Lösung eines Vorläufersalzes des besagten Oxids zu realisieren. Es könnte sich z.B. um eine Ammoniumlösung oder jede andere dem Fachmann bekannte Base handeln.

[0056] Die Salze der Metalle der Gruppe IVB, die zur Verwendung in Bezug auf den Erhalt des Präzipitats des Metalloxids der Gruppe IVB zugänglich sind, sind dem Fachmann gut bekannt. Weil das Erhalten eines Trägers auf Basis von Zirkonoxid gewünscht wird, verwendet man ein Zirkoniumsalz, das z.B. ausgewählt werden kann aus der Gruppe, die aus dem Nitrat, Chlorid, Acetat, Formiat, Oxalat von Zirkonium oder Zirkonyl, wie auch den Alkoholaten von Zirkonium besteht. Wenn der Erhalt eines Trägers auf Basis von Titanoxid gewünscht wird, verwendet man ein Titansalz, das zum Beispiel ausgewählt werden kann unter Titanchloriden oder Titanalkoholaten.

[0057] Der Schritt b) der Reifung wird bewirkt, indem die Lösung, in der das Gel des Metalloxids der Gruppe IVB präzipitiert wurde, unter Rückfluss gesetzt wird während einer ausreichenden Dauer, vorteilhafterweise zwischen 1 und 50 Stunden und bevorzugt zwischen 12 und 36 Stunden.

[0058] Bezüglich Schritt c) wird das Siliciumoxid zum Gel des Metalloxids der Gruppe IVB zugegeben. Diese Zugabe kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen, z.B. durch direkte Zugabe von Siliciumoxid, oder durch Zugabe einer Lösung eines Siliciumsalzes und in situ-Präzipitation. Im ersten Fall wird dem Gel des Metalloxids der Gruppe IVB eine Lösung zugegeben, die ein kolloidales Gel von Siliciumoxid enthält. Im zweiten Fall wird zum Gel des Metalloxids der Gruppe IVB eine Lösung eines Siliciumsalzes (wie Ethylen-Orthosilikat oder Natriumsilikat) zugegeben, und dann wird die Präzipitation des Siliciumoxids durch Zugabe einer Säure initiiert.

[0059] Der Schritt d) der Reifung wird bewirkt, indem eine starke Agitation der Mischung der Salze des Siliciumoxids und des Metalloxids der Gruppe IVB aufrecht erhalten wird während einer Dauer von vorteilhafterweise zwischen 1 und 100 Stunden. Diese Reifung kann bewirkt werden unter Rückfluss oder bei Umgebungstemperatur. Sie wird vorzugsweise bei Rückfluss bewirkt, wenn das Metalloxid der Gruppe IVB Titanoxid ist.

[0060] Der Schritt e) entspricht einer Filtrierung der resultierenden Suspension, um das Gel der Oxide wiederzugewinnen. Dieses wird dann gewaschen, danach getrocknet bei moderater Temperatur (vorzugsweise um 100°C herum, z.B. im Trockenofen).

[0061] Schritt f) des Bringens in feste Form ermöglicht es, den Feststoff als Pulver zu agglomerieren auf eine Weise, um Partikel zu bilden (zum Beispiel Kügelchen, Extrudate oder Pastillen/Tabletten), um einen Träger zu erhalten, der zur Herstellung von direkt in einem industriellen Reaktor verwendbaren Katalysatoren geeignet ist. Zum Erleichtern dieses Betriebs ist es nötig, ein Bindemittel (Aluminium-Xerogel oder irgendein anderes industrielles Bindemittel) zum Pulver zuzugeben, die so erhaltene Mischung zu kneten, bevor zur besagten passenden Form verarbeitet wird durch Extrusion, "Öltropf"-Verfahren, durch das Dragée-Verfahren oder irgendeine andere Methode, die zur Formung von industriellen Katalysatoren bekannt ist.

[0062] Der so erhaltene Träger wird einem Schritt g) der Kalzinierung unterworfen, die bei einer erhöhten Temperatur liegen muss, vorteilhafterweise zwischen 550 und 850°C während einer Dauer, die vorzugsweise zwischen 2 und 6 Stunden liegt. Dieser Schritt ist wichtig, da er zur Kristallisation des Oxids des Metalls der Gruppe IVB führt. Diese Kalzinierung kann vorteilhafterweise unter gesteuertem Luftdurchsatz bewirkt werden.

[0063] Die Herstellung der Katalysatoren ausgehend vom Träger gemäß der Erfindung erfolgt auf herkömmliche Weise, durch Abscheidung mindestens einer aktiven Phase auf besagtem Träger, gemäß Verfahren, die dem Fachmann gut bekannt sind. Es versteht sich von selbst, dass das verwendete Verfahren stark von der Natur der auf dem Träger abzuscheidenden, aktiven Phasen abhängt.

[0064] Zur Abscheidung von Metallverbindungen kann man vorteilhafterweise mittels Imprägnierung des Trägers mittels Lösungen von Verbindungen des abzuscheidenden Metalls, gefolgt von einer Trocknung, arbeiten. Wenn man zum Beispiel wünscht, Platin auf dem Träger abzuscheiden, kann man durch Imprägnierung mittels einer Lösung einer Platinverbindung arbeiten, die aus der Gruppe ausgewählt werden kann, die aus Chlorplatinssäure und Komplexverbindungen von Platin besteht.

[0065] Wenn die aktive Phase des herzustellenden Katalysators unterschiedliche Verbindungen umfasst, können diese je nach ihrer Natur aufeinanderfolgend oder gleichzeitig abgeschieden werden.

[0066] Zur Herstellung eines Katalysators, der mindestens ein Metall (oder eine Metallverbindung) der Gruppe VIII in Kombination mit mindestens einem Metall (oder einer Metallverbindung) der Gruppe VIB umfasst, ist es insbesondere bevorzugt, diese Bestandteile durch Imprägnierung mittels einer Lösung einer Mischung der entsprechenden Salze abzuscheiden, gefolgt von einer Trocknung.

[0067] Im Allgemeinen wird eine solche Abscheidung der aktiven Phase gefolgt von einem Schritt der Kalzinierung des Katalysators.

[0068] Für bestimmte Typen von aktiven Phasen kann es außerdem vorteilhaft sein, die Abscheidung vor der vollständigen Beendigung der Herstellung zu prozessieren, und insbesondere vor dem Schritt g) der Kalzinierung des Trägers. Das ist zum Beispiel der Fall für aktive Phasen, die aus Sulfaten, Wolframaten oder anderen analogen Verbindungen aufgebaut sind, deren Pfropfung auf die Oberfläche des Trägers besser ist, wenn sie vor der ersten Kalzinierung (Schritt g) bewirkt wird. Für solche aktiven Phasen kann es somit bevorzugt sein, in die Schrittfolge der Herstellung des Trägers mindestens einen Schritt der Abscheidung dieser aktiven Phase einzufügen. Vorteilhafterweise wird dieser Abscheidungsschritt zwischen die Schritte e) und f) oder zwischen die Schritte f) und g) eingefügt.

[0069] Bevor der Katalysator im industriellen Reaktor verwendet werden kann, wird es schließlich im Allgemeinen nötig sein, ihn einem abschließenden Aktivierungsschritt (häufig in situ bewirkt) zu unterziehen unter Bedingungen, die dem Fachmann bekannt sind – im Wesentlichen je nach Art des betrachteten Verfahrens.

[0070] In den Verfahren zur Hydrierentschwefelung, Hydrierdeazotierung und Hydrierentmetallisierung von Kohlenwasserstoffbeladungen führt man zum Beispiel, bevor der Katalysator in den Reaktor eingebracht wird, einen Prozess mit einem Schritt zur Voraktivierung in situ durch, der aus einer Vorschwefelung der aktiven Stellen des Katalysators durch an sich bekannte Verfahren besteht: Im Allgemeinen wird die Temperatur, nachdem ein Wasserstoffdruck zwischen 50 und 200°C auferlegt wird, die Temperatur bis auf ungefähr 300 bis 400°C erhöht, wobei durch den Katalysator Verbindungen geleitet werden, die zur Erzeugung von Schwefel befähigt sind, wie Mischungen aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, Mercaptane, Disulfide oder Schwefelkarbon, oder auch Schwefel enthaltende Dieselöle.

[0071] Die oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung sind lediglich Vorschläge zur Herstellung katalytischer Träger und Katalysatoren gemäß der Erfindung. Es versteht sich von selbst, dass diese nicht als Beschränkungen zu verstehen sind. Der Fachmann wird außerdem ganz klar, falls erforderlich, die beschriebenen Verfahren auf andere zusätzliche, gut bekannte Operationen adaptieren, wie z.B. Schritte zum Waschen in Lösungsmitteln, Trocknungen, Kalzinierungen, oder dem Einbringen von gewöhnlichen anderen, feuerfesten Oxiden.

[0072] Die nachfolgenden Beispiele sind alle zur Erläuterung der Erfindung bestimmt und sollen folglich keinerlei begrenzenden Charakter haben.

BEISPIELE

Beispiel 1

A. Herstellung von Proben des katalytischen Trägers gemäß der Erfindung

Träger S1

[0073] Dieser Versuch betrifft die Herstellung eines katalytischen Trägers auf der Basis von Zirkonoxid, in das 4 Gew.-% Siliciumoxid eingebaut sind.

[0074] Es wird eine Lösung von Zirkonium hergestellt, indem 49,7 g Zirkonylnitrat $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) in 497 ml destilliertem Wasser unter Agitation aufgelöst wird. Das Zirkoniumhydroxid-Gel wird präzipitiert durch Zugabe von 76 ml einer 28%-igen Ammoniaklösung unter starker Agitation. Der End-pH beträgt 10. Das Gel wird, ständig unter Agitation, während 48 Stunden unter Rückfluss reifen gelassen. Man lässt es auf Umgebungstemperatur abkühlen. Dann ist sein pH 9,2. 20 ml der 28%-igen Ammoniaklösung werden unter starker Agitation hinzugefügt, um auf einen pH von 10 einzustellen.

[0075] Es werden 34,5 ml Wasser unter Agitation zu 2,76 g kolloidalem Siliciumoxid AS40 (Dupont de Nemours) hinzugefügt. Dann gießt man diese Siliciumoxidlösung auf das Zirkonoxidgel, und man lässt die Mischung unter starker Agitation für zwei Stunden reifen.

[0076] Nach Filtrierung und Waschung bis auf pH 7 (Redisperion in 350 ml Wasser) wird das Gel während einer Nacht bei 120°C getrocknet. Es werden 21,58 g Feststoff erhalten.

[0077] Nach Zerkleinern und Kneten der Feststoffansammlung mit 5,40 g Aluminiumoxid-Zirolgel vom Typ Pural SB (Condea) und 23,5 ml destilliertem Wasser wird das Informbringen in einer Extruderspritze (1 mm Durchmesser) bewirkt. Nach Trocknung während einer Nacht bei 120°C wird das Extrudat bei 640°C für 4 Stunden kalziniert. Die Menge des so erhaltenen Trägers liegt in der Größenordnung von 20 g.

Träger S2

[0078] Dieser Versuch betrifft die Herstellung eines katalytischen Trägers auf der Basis von Zirkonoxid, in das 5 Gew.-% Siliciumoxid eingebaut wird.

[0079] Wie für den Träger S1 geht man von 49,7 g von $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ aus. Das Zirkonoxid-Gel wird auf die gleiche Weise präzipitiert, jedoch dauert der Rückfluss nur 36 Stunden.

[0080] Das Gel wird auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen. Der pH davon beträgt dann 9,3. 20 ml der 28%-igen Ammoniaklösung werden unter Agitation hinzugegeben, um auf den pH 10 einzustellen.

[0081] 43 ml Wasser werden unter Agitation zu 3,48 g Siliciumoxid AS40 hinzugegeben. Dieses Siliciumoxid gießt man auf das Zirkonoxid-Gel, und die Mischung wird unter starker Agitation für zwei Stunden reifen gelassen. Nach Filtrierung und Waschung bis auf pH 7 (Redispersion in 350 ml Wasser) wird das Gel während einer Nacht bei 120°C getrocknet. Man erhält 21,91 g Feststoff.

[0082] Das Informbringen wird wie für den Träger S1 bewirkt, jedoch mit 5,48 g Aluminiumoxid Pural SB und 22,9 ml Wasser. Das Extrudat wird gleichfalls für eine Nacht bei 120°C getrocknet und vier Stunden bei 640°C kalziniert. Die Menge des so erhaltenen Trägers liegt in der Größenordnung von 20 g.

Träger S3

[0083] Dieser Versuch bezieht sich auf die Herstellung eines katalytischen Trägers auf der Basis von Zirkonoxid, in das 7,5 Gew.-% Siliciumoxid eingebaut werden.

[0084] Wie für den Träger S1 geht man von 49,7 g $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ aus, und man präzipitiert das Zirkonoxid-Gel auf die gleiche Weise. Der Rückfluss dauert 36 Stunden. Der pH des Gels bei Umgebungstemperatur liegt bei 9,4 und man fügt 13 ml der 28%-igen Ammoniaklösung hinzu, um diese auf 10 einzustellen.

[0085] 68 ml Wasser werden unter Agitation zu 5,37 g Siliciumoxid AS40 hinzugegeben, dann verfährt man auf die gleiche Weise wie für den Träger S1. Die Menge des wiedergewonnenen Materials nach Trocknung beträgt 22,75 g. Das Informbringen wird auf die gleiche Weise wie für den Träger S1 bewirkt, jedoch mit 5,69 g Aluminiumoxid Pural SB und 23,9 ml Wasser. Das Extrudat wird eine Nacht bei 120°C getrocknet und vier Stunden bei 640°C kalziniert. Die Menge des so erhaltenen Trägers liegt in der Größenordnung von 20 g.

Träger S4

[0086] Dieser Versuch betrifft die Herstellung eines katalytischen Trägers auf Basis von Titanoxid, in das 5 Gew.-% Siliciumoxid eingebaut werden.

[0087] Es wird eine Lösung von Titan hergestellt, indem 180 ml Wasser unter Agitation zu 231,4 g einer Lösung von TiCl_3 (Prolabo) bei 15 Gew.-% in Wasser hinzugefügt werden. Diese Lösung wird auf Eis abgekühlt.

[0088] Das Titanhydroxid-Gel wird durch tropfenweise Zugabe von 150 ml einer 28%-igen Ammoniaklösung unter starker Agitation präzipitiert. Der End-pH beträgt 10.

[0089] Dieses Gel wird, stets unter Agitation, für 6 Stunden unter Rückfluss reifen gelassen. Man kühlt auf Umgebungstemperatur ab. Sein pH beträgt dann 9,7. 7 ml einer 28%-igen Ammoniaklösung werden unter Agitation hinzugefügt, um den pH auf 10 einzustellen.

[0090] 30 ml Wasser werden unter Agitation zu 2,37 g Siliciumoxid AS40 hinzugefügt. Dieses Siliciumoxid wird auf das Titanhydroxid-Gel unter starker Agitation gegossen, und dieses Gel wird, ständig unter starker Agitation, für 24 Stunden unter Rückfluss reifen gelassen. Nach Filtrierung und Waschung bis zur vollständigen Beseitigung von Chlorionen (negativer AgNO_3 -Test) wird das Gel für eine Nacht bei 120°C getrocknet. Man erhält 22,43 g Feststoff.

[0091] Das Informbringen wird auf die gleiche Weise wie für den Träger S1 bewirkt, jedoch mit 5,86 g Aluminiumoxid Pural SB und 21,7 ml Wasser. Das Extrudat wird für eine Nacht bei 120°C getrocknet und 4 Stunden bei 575°C kalziniert. Die Menge des so erhaltenen Trägers liegt in der Größenordnung von 20 g.

B. Eigenschaften der Proben des katalytischen Trägers

[0092] Die nachfolgende Tabelle I veranschaulicht die Eigenschaften der Proben des katalytischen Trägers, die gemäß den oben ausgebreiteten Herstellungsverfahren erhalten wurden.

[0093] In diesen vier Proben zeigt das Metalloxid der Gruppe IVB eine Kristallstruktur vom tetragonalen Typ. In diesem Beispiel und den beiden folgenden ist die Struktur des Zirkonoxids mittels Röntgenbeugung bestimmt worden.

[0094] Der Träger S5 ist ein Träger des klassischen Typs γ -Aluminiumoxid. Er entspricht den herkömmlichen angewandten katalytischen Trägern und dient hier als repräsentative Referenz des Standes der Technik.

[0095] In der Tabelle I bezeichnen I, S, Vp und Rp jeweils die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und den mittleren Porenradius des Katalysators.

[0096] In diesem Beispiel und den beiden folgenden sind diese Eigenschaften bestimmt worden mittels der B.E.T.-Methode (Brunauer, Emmett, Teller) durch Stickstoffadsorption, wie in der Veröffentlichung von S. Lowell mit dem Titel "Powder Surface Area and Porosity", Society of Petroleum Engineers Advanced Technology Series (1984), beschrieben. Speziell sind die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen bestimmt worden durch die B.E.T.-Methode durch Stickstoffadsorption, indem das von Micrometrix vertriebene Gerät ASAP 2400 verwendet wurde. Die spezifische Oberfläche S wird aus der linearen Transformation B.E.T. bei fünf Punkten (bei relativen Drücken $P/P_0 = 0,045; 0,08; 0,15; 0,25$ und $0,33$) abgeleitet, das Porenvolumen Vp wird nach der bei $P/P_0 = 0,985$ adsorbierten Stickstoffmenge bestimmt, und der mittlere Porenradius Rp wird durch die Formel $R_p = 2V_p/S$ berechnet.

[0097] Vor der Bestimmung dieser Eigenschaften ist die Probe einer Entgasungsvorbehandlung unter Teilvakuum bei 250°C für mindestens 8 Stunden unterzogen worden.

[0098] Die Form der Poren wird aus den Adsorptions/Desorptions-Isothermen von Stickstoff abgeleitet. Für die Proben des Trägers gemäß der Erfindung (S1 bis S4) sind die Adsorptions- und Desorptionskinetiken von Stickstoff quasi identisch, wohingegen im Fall des Trägers auf der Basis von Aluminiumoxid (S5) die Kinetik der Desorption deutlich geringer ist im Vergleich zur Kinetik der Adsorption. Dieser Unterschied kann speziell durch die Form der Poren erklärt werden, analog jener einer zylindrischen Kavität im ersten Fall und jener eines Tintenfläschchens im zweiten Fall.

Tabelle I

Träger	IVB-Oxid/Siliciumoxid (Masseverhältnis)	S (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Rp (10^{-10} m)	Kristallinität	Form der Poren
S ₁	24	199	0,34	37	tetragonal	zylindrische Kavität
S ₂	19	203	0,36	37	tetragonal	zylindrische Kavität
S ₃	12	199	0,37	37	tetragonal	zylindrische Kavität
S ₄	19	211	0,38	32	tetragonal	zylindrische Kavität
S ₅	/	271	0,75	39	gamma	"Tintenfläschchen"

C. Herstellung von Katalysatorproben

[0099] Die oben beschriebenen Träger S1 bis S5 sind verwendet worden, um Katalysatorproben zur Hydrierbehandlung von Kohlenwasserstoffen herzustellen mittels Abscheidung eines Metalls der Gruppe VIB (Molybdän) in Oxidform sowie eines Metalls der Gruppe VIII (Kobalt) in Oxidform auf ihren Oberflächen.

[0100] Die Proben der Katalysatoren C1 bis C5, die jeweils ausgehend von den Trägern S1 bis S5 hergestellt wurden, besitzen alle die folgende, in der Tabelle II veranschaulichte Zusammensetzung.

Tabelle II

Menge an Träger	81,5 Gew.-%
Gehalt an MoO ₃	15,4 Gew.-%
Gehalt an CoO	3,1 Gew.-%

[0101] Diese Katalysatorproben werden auf die folgende Weise hergestellt:

a) Herstellung von Imprägnierlösungen

Molybdänlösung:

Auflösung von 3,10 g Ammonium-Heptamolybdat in einer wässrigen Lösung, die aus 7 bis 14 cm³ destilliertes Wasser und 2,1 g Ethylendiamin zusammengesetzt ist.

Kobaltlösung:

Auflösung von 1,95 g Kobaltnitrat in 7 bis 14 cm³ destilliertem Wasser.

[0102] Diese Lösungen werden zur Imprägnierung von 20 cm³ des Trägers verwendet und werden stets unmittelbar nach ihrer Herstellung verwendet. Das verwendete Volumen Wasser wurde je nach Porosität des zu imprägnierenden Trägers eingestellt. Für die hier gezeigten Proben betrug dieses Volumen stets 7 bis 14 cm³.

b) Imprägnierung der Proben des katalytischen Trägers

[0103] Die Imprägnierung des zuvor im Trockenofen bei 120°C getrockneten Trägers wird in einem zur Rotationsbewegung gebrachten Kolben und unter permanentem Stickstofffluss bewirkt. Die Zugabe der Molybdänlösung zum Träger unter Bewegung wird durch eine Pumpe bei einem konstanten Durchsatz von 30 cm³/Stunde sichergestellt. Beim Ausgang wird der imprägnierte Träger im Kolben für eine Stunde gehalten, jedoch bei einer langsameren Rotationsgeschwindigkeit. Dieser Träger wird danach für 2 Stunden im Ofen bei 120°C getrocknet, wobei es zuvor im Rotationskolben für die Imprägnierung durch die Kobaltlösung ersetzt wurde, was auf die gleiche Weise wie für das Molybdän bewirkt wird.

c) Trocknung und Kalzinierung der Katalysatorproben

[0104] Einer Trocknung für 16 Stunden im Ofen bei 120°C folgend wird jede Probe bei einer Temperatur von 500°C unter kontrolliertem Luftstrom (50 Liter/Stunde) kalzinert. Die Anstiegsgeschwindigkeit der Temperatur beträgt 1,2°C/Minute, und die Phase bei 500°C wird für eine Dauer von vier Stunden gehalten.

[0105] Die untere Tabelle III veranschaulicht die Eigenschaften der so erhaltenen Katalysatorproben.

Tabelle III

Katalysator	S (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Rp (10 ⁻¹⁰ m)
C1	171	0,31	34
C2	162	0,30	35
C3	158	0,30	37
C4	155	0,30	30
C5	238	0,55	37

D. Aktivität der Katalysatorproben

[0106] Die Aktivität der Proben C1 bis C5 wurde im Verfahren zur Hydrierentschwefelung eines Erdölverschnitts vom Dieselöl-Typ bestimmt. Die Tests wurden in Pilotreaktoren ausgeführt unter Bedingungen, die denen von industriellen Verfahren identisch sind.

a) Beladung und Aktivierung des Katalysators

[0107] Für jeden Test wurden 20 cm³ der betreffenden Katalysatorprobe in 47 cm³ Carborundum verdünnt, und die Zusammensetzung wurde in den Reaktor eingebracht. Dann wurde der Katalysator in situ aktiviert durch Vorschwefelung der auf seiner Oberfläche vorliegenden Kobalt- und Molybdän-Oxide, indem über den Katalysator eine Vorschwefelungsbeladung, die sich aus "straight run"-Dieselöl mit 1,4 Gew.-% Schwefel – ergänzt um 1 Gew.-% Dimethyldisulfid – zusammensetzte, unter folgenden Bedingungen geleitet wird:

- Temperatur: 360°C
- Gesamtdruck: 30×10^5 Pa
- vvh (Beladungsvolumen pro Volumeneinheit des Katalysators und pro Stunde): 3,0 h⁻¹
- Verhältnis Wasserstoff/Kohlenwasserstoff (H₂/HC): 150 NI/l (Standardliter/Liter)

b) Testbedingungen

[0108] Die so aktivierten Katalysatorproben wurden zum Entschwefeln einer Kohlenwasserstoffbeladung verwendet, die ein klassischer Erdölverschnitt ist, zusammengesetzt aus einer Isovolumen-Mischung von "straight run"-Dieselöl (50 Vol.-%) und LCO (englisch "Light Cycle Oil", d.h. aus einem katalytischen Crackverfahren stammendes Dieselöl) (50 Vol.-%). Diese Beladung enthält 1,72 Gew.-% Schwefel.

[0109] Die festgesetzten Betriebsbedingungen zum Testen der Katalysatorproben sind die folgenden:

- Gesamtdruck: 30×10^5 Pa
- räumliche Stundengeschwindigkeit (v.v.h): 3,0 h⁻¹
- H₂/HC-Verhältnis: 150 NI/l

[0110] Bei jedem Mal wurde die Katalysatorprobe einem ersten Schritt der Stabilisierung für eine Dauer von mindestens 24 Stunden unterworfen, währenddessen die Beladung über den Katalysator unter Testbetriebsbedingungen bei einer Temperatur von 360°C geleitet wurde.

[0111] Nach diesem Stabilisierungsschritt verfährt man mit dem eigentlichen Test durch Analyse der aus der Pilotanlage ausgegebenen Ausflüsse bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (es wurden drei Temperaturen getestet: 340°C; 360°C; 380°C).

c) Aktivität der Katalysatorproben

[0112] Die nachfolgende Tabelle IV veranschaulicht die Resultate der Entschwefelungstests.

Tabelle IV

Katalysator	Dichte der Beladung (g/cm ³)	Gehalt der Ausflüsse an Schwefel (Gew.-%)		
		A 340°C	A 360°C	A 380°C
C1	0,96	0,186	0,075	0,031
C2	0,95	0,175	0,067	0,028
C3	0,97	0,184	0,101	0,034
C4	0,81	0,215	0,092	0,045
C5	0,75	0,218	0,122	0,055

[0113] Die obigen Resultate zeigen, dass die Katalysatoren gemäß der Erfindung (d.h. die Katalysatoren C1, C2, C3, C4) es erlaubten, Ausflüsse zu erhalten, deren Schwefelgehalt deutlich geringer sind wie jene, die mit dem Katalysator C5 erhalten wurden, der einen herkömmlichen Katalysator auf der Basis von Aluminiumoxid darstellt.

[0114] Unter den Testbedingungen, die den klassischen Bedingungen der Hydrierentschwefelung im industriellen Reaktor entsprechen, zeigten mit anderen Worten die ausgehend vom Träger gemäß der Erfindung entwickelten Katalysatoren eine ausgezeichnete Aktivität, da sie es erlaubten, die Beladung auf viel stärkere

Weise als herkömmliche Katalysatoren zu entschwefeln.

[0115] Die nachfolgende Tabelle V erlaubt es, das Leistungsvermögen von Katalysatorproben gemäß der Erfindung (C1 bis C4) mit dem Leistungsvermögen des herkömmlichen Katalysators C5 genauer zu vergleichen. Diese Tabelle entspricht den Ergebnissen, die bei Entschwefelungstests erhalten wurden, welche bei einer Temperatur von 360°C bewirkt wurden.

Tabelle V

Katalysator	Prozentsatz der Entschwefelung der Beladung (Gew.-%)	ΔT (in °C)	RVA
C1	95,6%	-13	142
C2	96,1%	-15	154
C3	94,1%	-6	115
C4	94,6%	-8	123
C5	92,9%	0	100

[0116] Der Parameter ΔT , berechnet für die Katalysatoren C1 bis C4, indem der herkömmliche Katalysator C5 als Referenz genommen wurden, entspricht dem Temperaturgewinn, der mit den Katalysatoren C1 bis C4 realisierbar wäre, wenn ein identischer Entschwefelungsprozentsatz zugrundegelegt würde.

[0117] Der Parameter RVA (englisch "Relative Volume Activity") gestattet es, die Aktivitäten der Katalysatorproben bei gleichem Probenvolumen mit der Aktivität der Bezugsprobe C5 zu vergleichen.

$$RVA = \frac{(S_0/S_1)^{n-1}_{\text{Probe}} - 1}{(S_0/S_1)^{n-1}_{\text{Referenz}} - 1}$$

mit:

S_0 = Prozentsatz des anfänglichen Schwefels (in Gewicht)
 S_1 = Prozentsatz des Schwefels der Ausflüsse (in Gewicht)
 n = Reaktionsordnung = 1,6.

[0118] Die obigen Resultate veranschaulichen das verbesserte Leistungsvermögen der Katalysatoren gemäß der Erfindung.

[0119] Einerseits erlauben sie unter identischen Betriebsbedingungen eine komplettere Entschwefelung der Beladung.

[0120] Andererseits kann der mit diesen Katalysatoren verbundene Aktivitätsgewinn verwendet werden, um unter milderen Bedingungen zu arbeiten. In der Tat zeigt der Parameter ΔT , dass die Katalysatoren gemäß der Erfindung (C1 bis C4) es ermöglichen, die gleichen Prozentsätze der Entschwefelung zu erhalten, indem der Betrieb bei einer niedrigeren Temperatur als die herkömmlichen Katalysatoren (C5) betrieben wird. Die mit einer moderateren Reaktionstemperatur verbundenen Vorteile sind dem Fachmann gut bekannt: insbesondere ist eine stark erhöhte Reaktionstemperatur unvereinbar mit den mit der Metallurgie des Reaktors verbundenen Zwängen, und riskiert andererseits die frühzeitige Deaktivierung des Katalysators durch Abscheidung von Kohle auf seiner Oberfläche.

[0121] Schließlich zeigt der Parameter RVA, dass, um einen identischen Entschwefelungsprozentsatz zu erhalten, die zu verwendende Katalysatormenge weniger von Bedeutung ist, wenn ein Katalysator gemäß der Erfindung verwendet wird, als wenn ein herkömmlicher Katalysator verwendet wird.

[0122] Aus den oben beschriebenen Beispielen ergibt sich, dass die Träger gemäß der vorliegenden Erfindung es ermöglichen, ausgezeichnete Hydrierbehandlungskatalysatoren bereitzustellen, die sehr vorteilhaft herkömmliche Katalysatoren in industriellen Prozessen ersetzen können.

Beispiel 2

[0123] Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung eines Katalysators vom Säuretyp mittels Abscheidung einer aktiven Phase auf einem Träger gemäß der Erfindung, die sich aus einem Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente kombiniert mit Wolframionen zusammensetzt.

A. Herstellung und Eigenschaft des Trägers

[0124] Es wird eine Lösung von Zirkonium hergestellt, indem 52,5 g Zirkonylnitrat $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) in 525 ml destilliertem Wasser aufgelöst werden. Die Lösung wird bei Wärme bewegt, um die Auflösung des Salzes zu vervollständigen, dann wird auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Danach wird Zirkoniumhydroxid-Gel präzipitiert durch Zugabe von 80 ml einer 28%-igen Ammoniaklösung unter Agitation. Das Gel wird, ständig unter Agitation, für 36 Stunden unter Rückfluss reifen gelassen. Man lässt auf Umgebungstemperatur abkühlen, und man fügt 17 ml der 28%-igen Ammoniaklösung unter starker Agitation hinzu, um auf den pH von 10 einzustellen.

[0125] Man fügt 45 ml Wasser unter Agitation zu 3,6 g kolloidalem Siliciumoxid AS40 (Dupont de Nemurs) hinzu. Dann vermischt man diese Siliciumoxidlösung mit der Lösung des Zirkonoxid-Gels, indem 10 ml der 28%-igen Ammoniaklösung hinzugegeben wird derart, dass ein pH von 10 aufrecht erhalten wird. Man lässt die Mischung für 36 Stunden unter Rückfluss unter Agitation reifen. Nach Filtrierung und Waschung bis auf pH 7 trocknet man das Gel bei 120°C.

[0126] Man entnimmt eine Probe dieses Gels, indem man für 3 Stunden bei 750°C kalzinert, um nach Abkühlung auf bekannte Weise die so erhaltene Trägerprobe zu charakterisieren. Diese Probe zeigt die folgenden Eigenschaften:

– Masseverhältnis Zirkonoxid/Siliciumoxid:	19
– spezifische Oberfläche:	210 m ² /g
– Porenvolumen:	0,47 cm ³ /g
– Zirkonoxid-Struktur:	kristalline Struktur vom tetragonalen Typ

B. Herstellung und Charakterisierung des Katalysators

[0127] 24,3 g des getrockneten Zirkonoxid/Siliciumoxid-Gels werden mit einer Lösung von 150 ml destilliertem Wasser, in dem 5,4 g Ammonium-Metawolframat aufgelöst wurden, vermischt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer verdampft, dann wird der so erhaltene Feststoff während einer Nacht bei 120°C getrocknet.

[0128] Das Informbringen wird danach in einer Extrudierspritze (1 ml Durchmesser) bewirkt, nach Zerkleinerung und Kneten von 23,25 g des Feststoffs mit 5,81 g Aluminiumoxid-Xerogel vom Typ Pural SB (Condea) und 22 ml destilliertem Wasser. Nach Trocknung während einer Nacht bei 120°C wird das Extrudat für 3 Stunden bei 750°C kalzinert.

[0129] Man führt danach einen Niederschlag von Platin auf eine Weise durch, dass ein Platingehalt von 0,5 Gew.-% im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Katalysators erhalten wird. Diese Abscheidung wird auf herkömmliche Weise durch Imprägnierung bewirkt, d.h. durch Inkontaktbringen des Extrudats mit einer wässrigen Lösung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Nach Verdampfen der wässrigen Phase mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wird der Feststoff während einer Nacht bei 120°C getrocknet und schließlich für 4 Stunden bei 480°C kalzinert.

[0130] Der so erhaltene Katalysator zeigt eine spezifische Oberfläche von 179 m²/g und ein Porenvolumen von 0,41 cm³/g.

C. Aktivität des Katalysators

[0131] Die Aktivität des Katalysators wurde in einer Hydrierumwandlungsreaktion von langen Paraffinen in einem Pilotreaktor und unter Bedingungen, die jenen von industriellen Verfahren analog sind, untersucht.

[0132] 10 g des Katalysators wurden in den Reaktor eingebracht, dann wurde der Katalysator in situ aktiviert durch Reduktion unter einem Durchsatz von 6 l/h Wasserstoff bei Atmosphärendruck und bei einer Temperatur von 300°C für 16 Stunden.

[0133] Der so aktivierte Katalysator wurde zur Isomerisierung einer aus 100% normal-Dodecan zusammengesetzten Kohlenwasserstoffbeladung verwendet. Letztere wurde maximal über Zeolith 3A getrocknet, bevor mit Wasserstoff vermengt wurde und ein Kontakt mit dem Katalysator hergestellt wurde.

[0134] Die Betriebsbedingungen sind die folgenden:

- Gesamtdruck: 30×10^5 Pa,
- Stündliche räumliche Geschwindigkeit in Gewicht (p.p.h): $1,0 \text{ h}^{-1}$,
- molares Verhältnis H_2/HC : 3.

[0135] Es wurden mehrere Tests durchgeführt, indem die Temperatur variiert wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle VI veranschaulicht:

Tabelle VI

Temperatur (°C)	Umwandlung (%)	Durchsatz i-C12(%)	Durchsatz C5-C11(%)	Selektivität i-C12(%)	Selektivität C5-C11(%)	Selektivität C1-C4(%)
210	28,5	25,1	0,9	87,9	3,1	9,0
220	43,1	35,9	3,1	83,3	7,3	9,4
230	62,4	36,8	15,8	59,0	25,3	15,7
240	78,5	28,7	35,2	36,6	44,8	18,6
250	97,4	12,3	73,1	12,6	75,1	12,3

[0136] Wie in der obigen Tabelle gezeigt, ist die Umwandlung bereits bei 210°C beträchtlich, was eine gute Aktivität des Katalysators anzeigt.

[0137] Zwei Reaktionen zeigen sich als wesentlich:

- Hydrierisomerisierung von normal-Dodecan in iso-Dodecan ($n\text{-C}_{12} \rightarrow i\text{-C}_{12}$)
- Hydriercracken von normal-Dodecan in leichtere Kohlenwasserstoffe, jedes Mal mit einer ausgezeichneten Selektivität zugunsten intermediärer Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen; es handelt sich im Wesentlichen um verzweigte Heptane und Octane (C_7 und C_8), die nachgesuchten Produkten entsprechen – weil leicht verwertbar.

[0138] Die obigen Ergebnisse zeigen, dass der Katalysator gemäß der Erfindung bei Temperaturen von weniger als 230°C die Hydrierisomerisierung von normal-Dodecan in iso-Dodecan mit einer ausgezeichneten Selektivität (höher als 80%) ermöglicht. Bei stärker erhöhten Temperaturen lässt die Selektivität dieser Reaktion nach, zugunsten von Hydriercrack-Reaktionen. Der Katalysator gemäß der Erfindung zeigt dann eine ausgezeichnete Aktivität für das Cracken von normal-Dodecan mit einer sehr guten Selektivität zugunsten von verwertbaren Zwischenkohlenwasserstoffen (C_5 bis C_{11}). Im Gegensatz dazu ist die wenig nachgesuchte Bildung von leichten Kohlenwasserstoffen (C_1 bis C_4) weiterhin sehr begrenzt.

Beispiel 3

[0139] Dieses nun folgende Beispiel veranschaulicht die Herstellung eines Katalysators vom Säuretyp durch Abscheidung einer aktiven Phase auf dem Träger gemäß der Erfindung, die sich aus zwei Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente, kombiniert mit Wolframionen, zusammensetzt.

A. Herstellung und Eigenschaft des Katalysators:

[0140] Man stellt einen Katalysator her, der gemäß der im Beispiel 2 beschriebenen Methode getragen wird. Der einzige Unterschied betrifft den Endschrift der Abscheidung des Metalls der Gruppe VIII: zusätzlich zu Platin scheidet man, ebenfalls durch Imprägnierung, Palladium ab. Diese zwei Metalle werden so abgeschieden, dass der Katalysator einen Endgehalt von 0,7 Gew.-% von jedem der beiden zeigt (0,7% Pt und 0,7% Pd).

[0141] Unmittelbar vor der Abscheidung der Wolframionen wird eine Probe des Zirkonoxid/Siliciumoxid-Gels entnommen und für 3 Stunden bei 750°C kalziniert, wobei nach dem Erkalten die so hergestellte Trägerprobe

auf bekannte Weise charakterisiert wurde. Diese Probe zeigt die folgenden Eigenschaften:

- Masseverhältnis Zirkonoxid/Siliciumoxid: 19,
- spezifische Oberfläche: 222 m²/g,
- Porenvolumen: 0,41 cm³/g,
- mittlerer Porenradius: 37,10⁻¹⁰m,
- Struktur des Zirkonoxids: kristalline Struktur, vom tetragonalen Typ.

A. Aktivität des Katalysators:

[0142] Die Aktivität des Katalysators wird in einer Hydrierdearomatisierungsreaktion eines an schweren aromatischen Verbindungen reichen Kohlenwasserstoffverschnitts in einem Pilotreaktor sowie unter Bedingungen, die jenen industrieller Verfahren analog sind, untersucht.

[0143] 20 ml des Katalysators wurden in den Reaktor eingebracht, dann wurde der Katalysator in situ auf folgende Weise aktiviert: Kalzinierung unter trockenem Luftstrom bei 440°C für 4 Stunden, Abkühlung auf Umgebungstemperatur, Durchströmen von Stickstoff, dann Reduktion unter Wasserstoffdurchsatz für 8 Stunden bei 300°C.

[0144] Der so aktivierte Katalysator wird zur Hydrierung einer Kohlenwasserstoffbeladung verwendet, die aus 90,4 Gew.-% normal-Dodecan und 9,6 Gew.-% 2-Methyl-Naphthalen (zwei aromatische Kerne umfassender Kohlenwasserstoff) zusammengesetzt war.

[0145] Die Beladung wird maximal über Molekularsieb (3A) getrocknet, bevor es mit Wasserstoff vermengt und mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird.

[0146] Die Betriebsbedingungen sind die folgenden:

- Gesamtdruck: 50 × 10⁵ Pa,
- Temperatur beim Eintritt des Reaktors: 235°C,
- stündliche räumliche Geschwindigkeit in Volumen (v.v.h): 1 h⁻¹,
- Volumenverhältnis H₂/HC: 500 NI/l.

[0147] Die nachfolgende Tabelle VII zeigt die Ergebnisse dieses Tests in Bezug auf Zusammensetzung (Gew.-%) der Ausgangsbeladung und der Ausflüsse:

Tabelle VII

	Beladung	Ausflüsse
Gehalt an nicht-zyklischen, gesättigten Kohlenwasserstoffen	90,4	96,1
Gehalt an bicyclischen Kohlenwasserstoffen, davon:	9,6	3,9
– aromatische, davon:	9,6	2,1
*2-Methyl-Naphthalen	9,6	0
*Methyl-Tetralin	0	2,1
– gesättigte (Methyldecalin)	0	1,8

[0148] Die obigen Ergebnisse veranschaulichen das ausgezeichnete Leistungsvermögen des Katalysators gemäß der Erfindung zur Hydrierdearomatisierung von Erdölverschnitten. In der Tat wird 2-Methyl-Naphthalen vollständig konvertiert.

[0149] Zwei Reaktionsarten erweisen sich als wichtig:

- Hydrierung von 2-Methyl-Naphthalen in Methyl-Tetralin (ein einziger aromatischer Ring) und Methyl-Decalin (kein aromatischer Ring) mit einem Umwandlungsprozentsatz von 100%
- Öffnung von cyclischen Kohlenwasserstoffen als Ergebnis der Hydrierung von 2-Methyl-Naphthalen, mit einem Umwandlungsprozentsatz von 59,4%.

[0150] Es ist zu bemerken, dass parallel zu diesen Hydrierdearomatisierungsreaktionen ein wesentlicher Teil des normal-Dodecans zu iso-Dodecan hydrier-isomerisiert wird, oder zu verzweigten, fünf bis elf Kohlenstoffatome umfassenden Zwischenparaffinen hydriergecrackt wird.

[0151] Die Bildung von unerwünschten leichten Kohlenwasserstoffen (ein bis vier Kohlenstoffatome) bleibt sehr untergeordnet (1,8 Gew.-% in den Ausflüssen).

[0152] Somit zeigt der Katalysator des Beispiels 3 eine ausgezeichnete Aktivität zur Hydrierdearomatisierung von Kohlenwasserstoffverschnitten, da er nicht nur allein die Hydrierung, sondern gleichfalls die Decyclisierung von vorliegenden aromatischen Verbindungen gestattet, dabei vollständig die Crackphänomene in unerwünschte leichte Kohlenwasserstoffe begrenzend. Er erweist sich zum Beispiel besonders interessant für Hydrierbehandlungsverfahren von Dieselölverschnitten, in denen es nicht allein um die Beseitigung des Gehalts an unerwünschten aromatischen Verbindungen und um die Erhöhung des Cetanindex geht, sondern auch um eine Verbesserung der Kältestromeigenschaften (dank der Isomerisierung von normal-Paraffinen in iso-Paraffine).

[0153] Im Ergebnis zeigen die obigen Beispiele 1 bis 3 auf nichtbeschränkende Weise die Vielfältigkeit der Katalysatoren, die ausgehend vom Träger gemäß der Erfindung einer Herstellung zugänglich sind, indem auf diesem Träger ein oder mehrere aktive Phasen abgeschieden werden, die auf die Reaktion angepasst sind, welche man zu katalysieren wünscht. Sie zeigen ebenfalls einen ausgezeichneten Aktivitätsgrad von Katalysatoren, die ausgehend von diesem Träger durch Herstellung zugänglich sind.

Patentansprüche

1. Katalytischer Träger, der im Wesentlichen aus mindestens dem Oxid eines Metalls der Gruppe IVB des Periodensystems der Elemente aufgebaut ist, in welches Siliziumoxid eingebaut ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Masseverhältnis zwischen der Menge des Oxids des Metalls der Gruppe IVB und der Menge des Siliziumoxids, die es enthält, zwischen 5 und 70 liegt, dass das Oxid des Metalls der Gruppe IVB in kristalliner Form vorliegt, und dass die spezifische Oberfläche des Trägers größer oder gleich $160 \text{ m}^2/\text{g}$ ist.

2. Katalytischer Träger gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Masseverhältnis zwischen dem Oxid des Metalls der Gruppe IVB und dem Siliziumoxid zwischen 8 und 30 liegt.

3. Katalytischer Träger gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid des Metalls der Gruppe IVB unter Zirkonoxid, dem Oxid von Titan oder einer Mischung dieser beiden Oxide ausgewählt ist.

4. Katalytischer Träger gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid des Metalls der Gruppe IVB Zirkonoxid ist.

5. Katalytischer Träger gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid des Metalls der Gruppe IVB sich in der kristallinen Form des tetragonalen Typs befindet.

6. Katalytischer Träger gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Oberfläche größer oder gleich $180 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.

7. Katalytischer Träger gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Porenvolumen von größer oder gleich $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, vorzugsweise zwischen einschließlich $0,30$ und $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$, zeigt.

8. Katalytischer Träger gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sein mittlerer Porenradius größer oder gleich $20 \text{ \AA}$, vorzugsweise zwischen einschließlich 20 und $120 \text{ \AA}$, beträgt.

9. Katalytischer Träger gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er ferner eine variable Menge eines anderen, hitzebeständigen Metalloxids umfasst, das gewöhnlich in der Industrie verwendet wird.

10. Katalytischer Träger gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Bindemittel umfasst, das aus einem hitzebeständigen, mineralischen Oxid aufgebaut ist, welches

gewöhnlich zu diesem Zweck angewandt wird, ausgewählt insbesondere aus der Gruppe, die aus Tonerden, Siliziumoxiden, Siliziumoxid-Tonerden, Aluminiumsilikaten, Tonen sowie Mischungen dieser Verbindungen besteht.

11. Getragener Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass er ein oder mehrere, die aktive Phase aufbauende Verbindungen umfasst, die auf einem Träger gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 10 abgeschieden sind.

12. Katalysator gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Phase mindestens ein Metall oder eine Verbindung eines Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente umfasst, gegebenenfalls verbunden mit einem oder mehreren, metallischen oder nicht-metallischen Zusatzverbindungen, die nach deren spezifischer Aktivität auf die zu katalysierenden Reaktionen ausgewählt sind.

13. Katalysator gemäß irgendeinem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Phase aus einem oder mehreren Metallen oder Verbindungen von Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente aufgebaut ist, wie Nickel, Platin oder Palladium.

14. Katalysator gemäß irgendeinem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Phase aus mindestens einem Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente aufgebaut ist, assoziiert mit mindestens einer Säureverbindung.

15. Katalysator gemäß dem vorangehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Gruppe VIII ausgewählt ist unter Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Nickel, und dass die Säureverbindung ausgewählt ist unter den Sulfationen und den Wolframionen.

16. Katalysator gemäß irgendeinem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Phase mindestens ein Metall oder eine Verbindung eines Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente umfasst, verbunden mit mindestens einem Metall oder einer Verbindung eines Metalls der Gruppe VIB des Periodensystems der Elemente.

17. Katalysator gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Gruppe VIII Kobalt und/oder Nickel ist, und dass der Katalysator 2 bis 10 Gew.-% des entsprechenden Metalloxids umfasst.

18. Katalysator gemäß einem der Ansprüche 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Gruppe VIB Molybdän und/oder Wolfram ist, und dass der Katalysator 10 bis 25 Gew.-% des entsprechenden Metalloxids umfasst.

19. Katalysator gemäß irgendeinem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die zwei Arten der Metalle auf dem Träger in Form der Metalloxide abgeschieden sind, welche dann im Verlauf eines der Anwendung des Katalysators vorangehenden Aktivierungsschritts vollständig oder teilweise in entsprechende Sulfide (Metallsulfide) umgewandelt werden.

20. Verfahren zur Herstellung eines katalytischen Trägers gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es im Wesentlichen folgende Schritte umfasst:

- a) ausgehend von einer Lösung von mindestens einem Salz mindestens eines Metalls der Gruppe IVB, Fällung des oder der entsprechenden Metalloxide,
- b) Reifung des erhaltenden Präzipitats unter Rückfluss, indem die Lösung, aus der das Oxidgel des Metalls der Gruppe IVB gefällt wurde, während einer Dauer von 1 bis 50 Stunden unter Rückfluss gesetzt wird,
- c) Zugabe von Siliziumoxid in einer Menge derart, dass das Verhältnis zwischen der Menge des Oxids des Metalls der Gruppe IVB und der Menge des Siliziumdioxids, die im fertigen Träger enthalten ist, zwischen 5 und 70 liegt,
- d) Reifung der Mischung unter Agitation, wobei eine heftige Agitation der Mischung der Gele des Siliziumoxids und des Oxids des Metalls der Gruppe IVB aufrechterhalten wird, während einer Dauer von vorteilhafterweise 1 bis 100 Stunden,
- e) Waschung, Filtrierung und dann Trocknung des erhaltenen Feststoffs,
- f) Bringen in feste Form,
- g) Kalzinierung des Feststoffs.

21. Verfahren gemäß dem vorangehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt a) der Fällung des oder der Oxids (Oxide) des Metalls (der Metalle) der Gruppe IVB durch Zugabe einer basischen Lö-

sung zu einer Lösung, in der die geeigneten Metallsalze aufgelöst sind, bewirkt wird.

22. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) der Reifung bewirkt wird, indem die Lösung, in der das Gel des Oxids des Metalls der Gruppe IVB präzipitiert ist, während einer Dauer von 12 bis 36 Stunden unter Rückfluss gesetzt wird.

23. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt g) der Kalzinierung bei einer Temperatur von 550 bis 800 °C während einer Dauer stattfindet, die vorzugsweise zwischen 2 und 6 Stunden liegt.

24. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß irgendeinem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es den Niederschlag mindestens einer aktiven Phase auf einem Träger gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10 umfasst.

25. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß irgendeinem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte umfasst:

- a) ausgehend von einer Lösung von mindestens einem Salz mindestens eines Metalls der Gruppe IVB, Fällung des oder der entsprechenden Metalloxide,
 - b) Reifung des erhaltenen Präzipitats unter Rückfluss, indem die Lösung, aus der das Oxidgel des Metalls der Gruppe IVB gefällt wurde, während einer Dauer von 1 bis 50 Stunden unter Rückfluss gesetzt wird,
 - c) Zugabe von Siliziumdioxid in einer Menge derart, dass das Verhältnis zwischen der Menge des Oxids des Metalls der Gruppe IVB und der Menge des Siliziumdioxids, die im fertigen Träger enthalten ist, zwischen 5 und 70 liegt,
 - d) Reifung der Mischung unter Agitation, wobei eine heftige Agitation der Mischung der Gele des Siliziumdioxids und des Oxids des Metalls der Gruppe IVB aufrechterhalten wird, während einer Dauer von vorteilhafterweise zwischen 1 und 100 Stunden,
 - e) Waschung, Filtrierung und dann Trocknung des erhaltenen Feststoffs,
 - f) Bringen in feste Form,
 - g) Kalzinierung des Feststoffs,
- wobei mindestens ein Schritt der Ablagerung der aktiven Phase zwischen den Schritten e) und f) oder zwischen den Schritten f) und g) eingefügt wird.

26. Verwendung eines Katalysators gemäß irgendeinem der Ansprüche 11 bis 19 in einem Verfahren zur Behandlung von Kohlenwasserstoffverschnitten.

27. Verwendung eines Katalysators gemäß Anspruch 13 in einer Hydrierreaktion von Kohlenwasserstoffen.

28. Verwendung eines Katalysators gemäß den Ansprüchen 14 und 15 in einer Reaktion, die die Verwendung eines Katalysators vom Säure- oder Supersäure-Typ erfordert, wie insbesondere Isomerisierungsreaktionen von Paraffinen oder Olefinen, Dezyklisierungs-Reaktionen von Naphthen-Kohlenwasserstoffen, Alkylierungsreaktionen, Oligomerisierungsreaktionen, Dehydratationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen, oder Dehydrierreaktionen von Erdölverschnitten.

29. Verwendung eines Katalysators gemäß den Ansprüchen 14 und 15 in Hydrierdearomatisierungs- und/oder starken Entschwefelungsreaktionen von Erdölverschnitten, und von diesen insbesondere von Dieselöl.

30. Verwendung eines Katalysators gemäß den Ansprüchen 14 und 15 in einer Hydrocrack- und/oder Hydrierisomerisierungsreaktion von langen Paraffinen mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen.

31. Verwendung eines Katalysators gemäß irgendeinem der Ansprüche 16 bis 19, in einem Hydrierbehandlungsverfahren, wie insbesondere einem Hydrierentschwefelungs-, einem Hydrierdeazotier-, einem Hydrierdemetallisations- oder Hydrier-Verfahren von Erdölverschnitten, wie Benzinkraftstoffen, Dieselmotorkraftstoffen, Vakuumdestillaten, atmosphärischen Resten oder Vakuumresten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen