



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 13 201 T2** 2008.01.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 554 037 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 13 201.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/50648**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 797 322.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/026465**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.09.2003**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **01.04.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.07.2005**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **11.04.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.01.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 20/08** (2006.01)

**B01J 23/80** (2006.01)

**B01J 23/755** (2006.01)

**C10G 45/06** (2006.01)

**B01D 53/86** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**02256589 23.09.2002 EP**

(73) Patentinhaber:

**Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,  
Den Haag, NL**

(74) Vertreter:

**Jung, Schirdewahn, Grünberg, Schneider  
Patentanwälte, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR**

(72) Erfinder:

**MESTERS, Carolus Matthias, NL-1031 CM  
Amsterdam, NL**

(54) Bezeichnung: **KATALYSATORTEILCHEN UND IHRE VERWENDUNG BEI DER ENTSCHEFELUNG**

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**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Katalysatorteilchen, umfassend Nickel in einem reduzierten Wertigkeitszustand auf einem Zinkoxid und Aluminiumoxid umfassenden Träger, und auf ein Verfahren zur Entschwefelung von einem kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterial unter Verwendung solcher Katalysatorteilchen.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Katalytische Verfahren, welche für die Umwandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Strömen in wasserstoffreiches Gas verwendet werden, z.B. Dampfreformieren, autothermisches Reformieren und katalytische partielle Oxidation, sind außerordentlich empfindlich gegenüber Schwefel. Entschwefelte kohlenwasserstoffhaltige Ströme, die nach gebräuchlichen Verfahren zur hydrierenden Entschwefelung unter Verwendung von Co-Mo- oder Ni-Mo-Katalysatoren erhalten werden, haben im allgemeinen einen zu hohen Schwefelgehalt, um für diese schwefelempfindlichen Anwendungen geeignet zu sein. Kohlenwasserstoffhaltige Ströme, welche hydrierend entschwefelt wurden, enthalten Schwefelverbindungen, wie z.B. heterocyclische Schwefelverbindungen wie Thiophene, Benzothiophene, substituierte und kondensierte, ringförmige Dibenzothiophene, welche schwierig zu entfernen sind. Deshalb besteht ein Bedarf an Katalysatoren, welche in der Lage sind, geringe Mengen von "schwierigen" Schwefelverbindungen zu entfernen, die in kohlenwasserstoffhaltigen Strömen, welche einer gebräuchlichen hydrierenden Entschwefelung unterzogen wurden, immer noch vorhanden sind.

**[0003]** Die Verwendung von Katalysatoren, umfassend Nickel, Zinkoxid und Aluminiumoxid, zur erschöpfenden Entschwefelung ("deep desulphurisation") von Kohlenwasserstoffströmen, d.h. bis auf so niedrige Schwefelkonzentrationen wie 0,1 ppm, ist bekannt. Diese Katalysatoren besitzen eine doppelte Funktion: Nickel katalysiert die Reaktion von Schwefel mit Wasserstoff, um Schwefelwasserstoff zu bilden, und Zinkoxid absorbiert den gebildeten Schwefelwasserstoff durch Reaktion zu Zinksulfid und Wasser. Aluminiumoxid wird für die Festigkeit der Katalysatorteilchen benötigt und es bildet eine relativ hohe spezifische Oberfläche aus, welche für eine gute Nickelverteilung benötigt wird. Diese Katalysatoren sind in der Lage, heterocyclische Schwefelverbindungen zu entfernen.

**[0004]** In EP 1 224 970 ist zum Beispiel solch ein Doppel-Funktions-Katalysator zur erschöpfenden Entschwefelung von Kerosin beschrieben. Der Katalysator umfaßt 5–25 Gew.-% Ni, 30–70 Gew.-% ZnO und als Rest Aluminiumoxid. Der Katalysator wird durch Ausfällen eines wasserlöslichen Nickelsalzes und eines wasserlöslichen Zinksalzes in einer basischen Lösung, Zumischen von Aluminiumoxid oder einem Aluminiumoxidvorläufer zum Niederschlag und Calcinieren der Mischung hergestellt.

**[0005]** In Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001), S. 2367-2370, ist ein ähnlicher Doppel-Funktions-Katalysator, umfassend Nickel, Zinkoxid und Aluminiumoxid, beschrieben. Das Zn:Ni-Verhältnis des beschriebenen Katalysators beträgt unter 12.

**[0006]** In US 6,254,766 wird eine Sorbenszusammensetzung für die Entfernung von "schwierigen" Schwefelverbindungen offengelegt. Die Sorbenszusammensetzung umfaßt Zinkoxid, Siliciumoxid, Aluminiumoxid und Nickel in einem im wesentlichen reduzierten Wertigkeitszustand. Das Sorbens enthält bevorzugt 15–60 Gew.-% Zinkoxid und 15–40 Gew.-% Nickel. Der beispielhafte Katalysator besitzt ein Zn-Ni-Verhältnis weit unter 12. Ein Verfahren zur Entfernung von Organoschwefel aus einem Strom von Crackbenzin oder einem Dieselsbrennstoff unter Verwendung dieser Sorbenszusammensetzung wird beschrieben. Nach Inkontaktbringen des Stromes mit der Sorbenszusammensetzung wird die Sorbenszusammensetzung durch Reduktion in einer Aktivierungszone regeneriert.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0007]** Es wäre vorteilhaft, die Menge an ZnO zu erhöhen, da dies die Absorptionskapazität des Katalysators gegenüber Schwefelwasserstoff verbessern und damit die Lebensdauer des Katalysators vor der Regeneration oder dem notwendigen Ersatz erhöhen würde. Aber eine Zunahme an Zinkoxid wird eine Abnahme des Aluminiumoxidgehaltes bewirken und damit eine Abnahme der Festigkeit und/oder der Nickelverteilung.

**[0008]** Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die Schwefelabsorptionskapazität eines Nickel/Zinkoxid/Aluminiumoxiddkatalysators zu maximieren, solange eine ausreichende katalytische Umwandlungsaktivität

für "schwierige" Schwefelverbindungen vorliegt und der Katalysator eine ausreichende Festigkeit zur Verwendung in einem Reaktor industriellen Maßstabes besitzt.

**[0009]** Es wurde nun gefunden, dass es möglich ist, feste Katalysatorteilchen mit einem Zn:Ni-Verhältnis von mindestens 12 und mit ausreichender katalytischer Umwandlungsaktivität für "schwierige" Schwefelverbindungen herzustellen, indem sie auf eine bestimmte Weise hergestellt werden.

**[0010]** Dementsprechend bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Katalysatorteilchen, umfassend Nickel in einem reduzierten Wertigkeitszustand auf einem Zinkoxid und Aluminiumoxid umfassenden Träger, worin das Zn:Ni-Atomverhältnis mindestens 12 beträgt und die Katalysatorteilchen durch:

- Mischen von Zinkoxid in Pulverform und von Aluminiumoxid oder einem Aluminiumoxidvorläufer in Pulverform;
- Peptisieren der Pulvermischung und Bilden eines extrudierbaren Teiges durch Zufügen von Säure und Wasser zur Pulvermischung in solchen Mengen, dass der Teig 0,8–1,2 Mol Säureäquivalente pro kg Pulver enthält;
- Extrudieren des extrudierbaren Teiges, um Extrudate zu bilden;
- Trocknen und Calcinieren der Extrudate;
- Imprägnieren der Extrudate mit einer wässrigen Lösung einer Nickelverbindung;
- Trocknen, Calcinieren und Reduzieren der imprägnierten Extrudate

hergestellt werden.

**[0011]** Die Erfindung bezieht sich weiter auf ein Verfahren zur Entschwefelung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials, worin das Einsatzmaterial mit den Katalysatorteilchen wie oben definiert in Gegenwart von Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 500°C, einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar (absolut) und einer Flüssigkeitgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 50 kg Einsatzmaterial/Liter Katalysator/h in Kontakt gebracht wird.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0012]** Ohne an jedwede Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die Art und Weise, nach welcher die Katalysatorteilchen der Erfindung hergestellt werden, eine sehr hohe Verteilung sowohl des Aluminiumoxids als auch des Zinkoxids im fertigen Katalysator ergibt, was sehr gute Bindeeigenschaften des Aluminiumoxids und eine sehr hohe Verfügbarkeit des Zinkoxids für die Schwefelwasserstoffabsorption ergibt.

**[0013]** Im Herstellungsverfahren der Katalysatorteilchen gemäß der Erfindung werden Zinkoxid und Aluminiumoxid oder ein Aluminiumoxidvorläufer, beide in Pulverform, gemischt. Bevorzugt wird Pseudo-Boehmit als Aluminiumoxidvorläufer verwendet.

**[0014]** Säure und Wasser werden zur Pulvermischung in solchen Mengen hinzugefügt, dass die Mischung peptisiert wird und dass ein extrudierbarer Teig gebildet wird. Um ein ausreichendes Peptisieren zu erzielen, enthält der Teig 0,8–1,2 Mol Säureäquivalente, d.s. Protonen, per kg Pulver. Die gesamte Menge an zugefügter Flüssigkeit, d.s. Säure und Wasser, sollte solcherart sein, dass ein extrudierbarer Teig gebildet wird. Es wird anerkannt werden, dass die Menge an benötigter Flüssigkeit, um einen extrudierbaren Teig zu bilden, unter anderem vom Porenvolumen der Pulver abhängen wird. Bevorzugt wird konzentrierte Säure verwendet. Salpetersäure, Zitronensäure und Essigsäure sind Beispiele geeigneter konzentrierter Säuren. Salpetersäure wird bevorzugt.

**[0015]** Der so gebildete extrudierbare Teig wird dann zu Extrudaten extrudiert. Die Extrudate werden nachfolgend getrocknet und calciniert. Typische Trocknungstemperaturen sind im Bereich von 80 bis 150°C; typische Calcinierungstemperaturen sind im Bereich von 400 bis 700°C.

**[0016]** Die calcinierten Extrudate werden mit einer wässrigen Lösung eines Nickelsalzes, bevorzugt einer basischen Lösung von einem Nickelsalz, welches einen pH über dem isoelektrischen Punkt von Aluminiumoxid besitzt, imprägniert. Stärker bevorzugt werden die Extrudate mit einer ammoniakalischen Lösung eines Nickelsalzes z.B. einer ammoniakalischen Lösung von Nickelcarbonat oder einer ammoniakalischen Lösung von Nickelhydroxid imprägniert. Solch eine ammoniakalische Lösung von Nickel kann durch Lösen eines Nickelsalzes, z.B. Nickelhydroxid oder Nickelcarbonat, in einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumcarbonat hergestellt werden.

**[0017]** Ein Vorteil der Verwendung einer ammoniakalischen Lösung eines Nickelsalzes ist, dass eine sehr hohe Nickelverteilung in den fertigen Katalysatorteilchen erzielt werden kann, sogar auf einem Katalysatorträger, welcher eine relativ geringe Menge an Aluminiumoxid enthält. Die erfindungsgemäße Bezugnahme auf die Nickelverteilung kennzeichnet das Verhältnis der Nickelatome auf der Oberfläche der Katalysatorteilchen, die mit Wasserstoffchemisorption bestimmt werden, zur Gesamtzahl an Nickelatomen.

**[0018]** Die imprägnierten Extrudate werden nachfolgend getrocknet und calciniert.

**[0019]** Um eine hohe katalytische Umwandlungsaktivität für "schwierige" Schwefelverbindungen zu erzielen, umfassen die Katalysatorteilchen Nickel in einem reduzierten Wertigkeitszustand. Die erfindungsgemäße Bezugnahme auf Nickel in einem reduzierten Wertigkeitszustand kennzeichnet Nickel, welches sich im Wesentlichen im metallischen Zustand befindet, d.h. eine Wertigkeit von 0 besitzt. Daher werden die calcinierten Katalysatorteilchen vor ihrem Einsatz in einem Entschwefelungsverfahren reduziert. Die calcinierten Teilchen können während des Katalysatorherstellungsverfahrens reduziert werden, d.h. unmittelbar nach dem Calciniierungsschritt. Da die calcinierten Katalysatorteilchen pyrophor sind, müssen sie, bis sie in einem Entschwefelungsreaktor verwendet werden, unter einer inerten Atmosphäre aufbewahrt werden oder sie müssen passiviert werden. Bevorzugt werden die calcinierten, nicht reduzierten Extrudate in einen Reaktor für das Entschwefelungsverfahren eingebracht und vor oder während des Anlaufens des Entschwefelungsverfahrens reduziert. Die Reduktion wird typischerweise in Wasserstoff ausgeführt.

**[0020]** Nickel liegt auf einem Träger, umfassend Zinkoxid und Aluminiumoxid, bevorzugt auf einem Träger, bestehend aus Zinkoxid und Aluminiumoxid, d.h. ohne dass ein anderes Katalysatorträgermaterial oder Bindemittel vorhanden ist, vor.

**[0021]** Das Zn:Ni-Atomverhältnis der Katalysatorteilchen gemäß der Erfindung beträgt mindestens 12, bevorzugt mindestens 15, stärker bevorzugt mindestens 20. Der Vorteil eines hohen Zn:Ni-Atomverhältnisses ist, dass der Katalysator eine hohe Schwefelwasserstoffabsorptionskapazität hat. Aber das Zn:Ni-Verhältnis ist durch einen Höchstwert beschränkt, um ausreichend Nickel für die Umwandlung von "schwierigen" Schwefelverbindungen zur Verfügung zu haben. Das Zn:Ni-Atomverhältnis beträgt bevorzugt höchstens 75, stärker bevorzugt höchstens 30.

**[0022]** Der Katalysatorträger umfaßt bevorzugt höchstens 20 Gew.-% Aluminiumoxid, stärker bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% Aluminiumoxid. Es wurde gefunden, dass die Katalysatorteilchen gemäß der Erfindung fest sind, sogar wenn der Träger weniger als 20 Gew.-% Aluminiumoxid enthält. Die Festigkeit der Katalysatorteilchen beträgt mindestens 80 N/cm, bevorzugt mindestens 100 N/cm. Die Festigkeit der Katalysatorteilchen wird entsprechend ASTM D6175-98 gemessen und als Kraft pro Längeneinheit (Zahlen-gemittelte Länge) der Katalysatorteilchen ausgedrückt.

**[0023]** Das Zinkoxid in den Katalysatorteilchen gemäß der Erfindung hat eine hohe Schwefelwasserstoffabsorptionskapazität in dem Sinne, dass unter Normalbetrieb des Katalysators eine Schwefelwasserstoffabsorption nahe dem theoretischen Maximum von 39,3 Gew.-% Schwefel (bezogen auf das Gewicht des Zinkoxids) erzielt werden kann, während der Katalysator immer noch für die Umwandlung von "schwierigen" Schwefelverbindungen wirksam ist. Es wurde gefunden, dass eine außerordentliche Nickelverteilung durch Imprägnierung der calcinierten Extrudate mit einer ammoniakalischen Nickellösung erzielt werden kann. Somit ist eine relativ geringe Menge an Nickel ausreichend, um Katalysatorteilchen zu ergeben, die eine außerordentliche Entschwefelungsleistung zeigen. Die Katalysatorteilchen haben bevorzugt eine Nickelkonzentration im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge an Träger, stärker bevorzugt von 1 bis 4 Gew.-%, sogar noch stärker bevorzugt von 1 bis 3 Gew.-%. Die Nickelverteilung in den Katalysatorteilchen gemäß der Erfindung beträgt bevorzugt mindestens 20%, stärker bevorzugt mindestens 30%.

**[0024]** Die Katalysatorteilchen gemäß der Erfindung können geeigneterweise zur Entschwefelung von kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzmaterial, insbesondere zur erschöpfenden Entschwefelung von Abströmen der hydrierenden Entschwefelung oder des Hydrocrackens, welche immer noch "schwierig zu entfernende" Schwefelverbindungen, wie heterocyclische Schwefelverbindungen, enthalten, verwendet werden.

**[0025]** Geeignete Einsatzmaterialien für das Entschwefelungsverfahren der Erfindung sind Naphtha oder Mitteldestillate, welche durch Hydrocracken oder hydrierende Entschwefelung von Gasöl oder Naphtha hergestellt werden. Diese Einsatzmaterialien können einen Schwefelgehalt von bis zu 1000 ppm besitzen. Das Ausmaß der Schwefelreduktion des Verfahrens gemäß der Erfindung hängt vom Typ des Einsatzmaterials und dem Schwefelgehalt des Einsatzmaterials ab. Zum Beispiel kann der Schwefelgehalt eines typischen hydrie-

rend entschwefelten Gasöles, mit einem Schwefelgehalt im Bereich von 500 bis 1000 Gew.-ppm, auf einen Schwefelgehalt im Bereich von 20 bis 100 Gew.-ppm reduziert werden. Der Schwefelgehalt eines typischen hydrogecrackten Gasöles, mit einem Schwefelgehalt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-ppm, kann auf einen Schwefelgehalt unter 1 Gew.-ppm reduziert werden. Der Schwefelgehalt eines typischen hydrogecrackten Naphthas kann auf einen Schwefelgehalt unter 0,1 Gew.-ppm reduziert werden. Der sich ergebende entschwefelte Kohlenwasserstoffstrom ist besonders als Einsatzmaterial für schwefelempfindliche Verfahren, wie das Dampfreformieren, das autothermische Reformieren oder die katalytische partielle Oxidation, geeignet.

**[0026]** In dem Verfahren der Erfindung sollte Wasserstoff vorhanden sein. Wasserstoff aus einer externen Quelle kann zu dem Verfahren hinzugefügt werden. Alternativ kann der Wasserstoff in situ durch Dehydrieren eines Teiles des Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials gebildet werden. Wenn Wasserstoff aus einer externen Quelle hinzugefügt wird, liegt das Verhältnis von Wasserstoff zu Einsatzmaterial bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 300 Liter H<sub>2</sub> pro Liter Einsatzmaterial, stärker bevorzugt von 0,1 bis 30 Liter H<sub>2</sub> pro Liter Einsatzmaterial. Für den Fall der in situ Bildung des Wasserstoffs kann die Menge an Wasserstoff geringer sein.

**[0027]** Das Verfahren der Erfindung wird typischerweise bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 500°C, bevorzugt von 200 bis 400°C, stärker bevorzugt von 250 bis 350°C, durchgeführt. Der Druck liegt typischerweise in einem Bereich von 1 bis 50 bar (absolut) und die Flüssigkeits-Geschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 50 kg Einsatzmaterial/Liter Katalysator/h, bevorzugt von 0,1 bis 10 kg Einsatzmaterial/Liter Katalysator/h.

#### Beispiele

**[0028]** Die Erfindung wird weiter mit Hilfe der folgenden Beispiele erläutert.

#### BEISPIEL 1 (gemäß der Erfindung)

##### Katalysatorherstellung

**[0029]** 4952 g ZnO-Pulver (von Durham; Activoc C80; Glühverlust 3,7 Gew.-%: 4769 g trockenes ZnO) wurden mit 726 g Pseudo-Boehmit-Pulver (von Criterion; Glühverlust 27 Gew.-%: 530 g auf Trockenbasis) in einer Simpson-Mischmaschine gemischt. Zu dieser Mischung wurden 371 g konzentrierte (65 Gew.-%) Salpetersäure, 2203 g Wasser und Extrusionshilfen hinzugefügt. Die sich ergebende Mischung wurde während 30 Minuten geknetet, um einen extrudierbaren Teig zu bilden. Der Teig wurde unter Verwendung von 1,3 mm dreiblättrig geformten Düsen auf einem Bonnot-Extruder extrudiert. Die Extrudate wurden bei 120°C während 2 Stunden getrocknet und bei 550°C während 2 Stunden calciniert. Die Festigkeit der Extrudate wurde mit 107 N/cm ermittelt.

**[0030]** Eine ammoniakalische Nickel-Imprägnierungslösung wurde durch Hinzufügen von 200 g Ammoniumcarbonat zu 600 g Ammoniak (25 Gew.-%) hergestellt. Zu dieser Mischung wurden 300 g NiCO<sub>3</sub> (von OMG; 47,6 Gew.-% Ni) hinzugefügt. Unter Rühren wurde die Mischung langsam auf 40°C erwärmt, bis eine Lösung erhalten wurde.

**[0031]** Die Extrudate wurden mit der Nickel-Imprägnierungslösung imprägniert. Die imprägnierten Extrudate wurden nachfolgend bei 120°C getrocknet und bei 350°C calciniert, während zweier Stunden.

**[0032]** Die Katalysatorteilchen enthielten 5,3 Gew.-% Nickel (berechnet als metallisches Ni) auf einem Träger von 90 Gew.-% ZnO und 10 Gew.-% Aluminiumoxid. Die Nickelverteilung betrug 30%. Die Schwefelabsorptionskapazität des ZnO betrug 30 Gew.-%.

##### Entschwefelung

**[0033]** Die calcinierten Katalysatorteilchen wurden in einen Entschwefelungsreaktor eingebracht und durch Leiten eines Wasserstoffstromes (30 NI/h) über die Teilchen bei einem Druck von 2 bar (absolut) reduziert. Während der Reduktion wurde die Temperatur für 2 Stunden auf 120°C gehalten, dann wurde sie auf 370°C erhöht und für 2 Stunden gehalten. Die Temperatur wurde dann auf 300°C gesenkt, der Druck wurde auf 15 bar (absolut) erhöht und ein hydrogecracktes Gasöl mit einem Schwefelgehalt von 18 Gew.-ppm und Wasserstoff (3 NI/kg Öl) wurde über die Katalysatorteilchen geleitet. Der Schwefelgehalt des so behandelten Gasöles lag unter 0,1 Gew.-ppm.

## BEISPIEL 2 (gemäß der Erfindung)

**[0034]** Ein Katalysatorträger, umfassend 85 Gew.-% ZnO und 15 Gew.-% Aluminiumoxid, wurde mit dem gleichen Herstellungsverfahren wie in BEISPIEL 1 beschrieben hergestellt. Die Festigkeit der Extrudate wurde mit 130 N/cm ermittelt. Die Extrudate wurden mit einer Nickellösung wie in BEISPIEL 1 beschrieben imprägniert, was eine Nickelkonzentration von 4,8 Gew.-% (berechnet als metallisches Ni), bezogen auf das Gewicht des Trägers, ergab. Die Nickelverteilung betrug 41%.

## BEISPIEL 3 (Vergleichsbeispiel)

**[0035]** Ein Katalysatorträger mit 100 Gew.-% ZnO und ohne Aluminiumoxid wurde nach dem gleichen Herstellungsverfahren wie in BEISPIEL 1 beschrieben hergestellt. Die Festigkeit der Extrudate war geringer als 20 N/cm.

## BEISPIEL 4 (Vergleichsbeispiel)

**[0036]** Zum Vergleich wurde ein Katalysator hergestellt, worin der Nickelvorläufer dem extrudierbaren Teig zugefügt wurde. Zu einer Mischung von ZnO-Pulver und Pseudo-Boehmit-Pulver wurden konzentrierte Salpetersäure, Wasser, eine Nickelnitratlösung und Extrusionshilfsstoffe zugefügt, um einen extrudierbaren Teig zu bilden. Die Herstellung des extrudierbaren Teiges erfolgte mit der Ausnahme, dass ein Teil des Wassers durch eine Nickelnitratlösung ersetzt wurde, wie in BEISPIEL 1 beschrieben. Der Teig wurde extrudiert, getrocknet und calciniert, wie in BEISPIEL 1 beschrieben. Die sich ergebenden Extrudate umfassen 90 Gew.-% ZnO, 10 Gew.-% Aluminiumoxid und 6,8 Gew.-% Nickel (berechnet als metallisches Ni), bezogen auf das Gewicht von ZnO und Aluminiumoxid. Die Festigkeit der Extrudate betrug 30 N/cm.

**[0037]** Die Katalysatorzusammensetzung und die Festigkeit der Katalysatorteilchen für die Katalysatoren der BEISPIELE 1 bis 4 wird in Tabelle 1 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass die Katalysatoren, welche entsprechend des Katalysatorherstellverfahrens der Erfindung (BEISPIELE 1 und 2) hergestellt wurden, eine hohe Festigkeit und eine hohe Nickelverteilung besitzen. Der Vergleichskatalysator von BEISPIEL 4 mit einer ähnlichen Gesamtzusammensetzung wie der Katalysator von BEISPIEL 1, welcher aber nicht entsprechend dem Verfahren der Erfindung hergestellt wurde, besitzt eine viel geringere Festigkeit. BEISPIEL 3 zeigt, dass Katalysatorteilchen ohne Aluminiumoxid eine sehr geringe Festigkeit besitzen.

TABELLE 1 Katalysatorzusammensetzung und Festigkeit der Katalysatorteilchen

Beispiel	ZnO (Gew.-%)	Aluminiumoxid (Gew.-%)	Ni (Gew.-%)	Ni-Verteilung (%)	Festigkeit (N/cm)
1 (Erfindung)	90	10	5,3	30	107
2 (Erfindung)	85	15	4,8	41	130
3 (Vergleich)	100	0	-	-	< 20
4 (Vergleich)	90	10	6,8	-	30

## BEISPIEL 5

**[0038]** Um die Schwefelabsorptionskapazität der Katalysatorteilchen der Erfindung zu testen, wurde ein Entschwefelungsexperiment mit einem hydrierend entschwefelten Gasöl mit einer verhältnismäßig hohen Menge an Schwefelverbindungen durchgeführt.

**[0039]** 21,6 Gramm Katalysatorteilchen, hergestellt gemäß BEISPIEL 2, wurden in einen Rohrreaktor eingebracht. Der Katalysator wurde bei Atmosphärendruck in einem Strom von 10 NI/h H<sub>2</sub> durch Erhöhen der Temperatur auf 370° C mit einer Geschwindigkeit von 20°C/h reduziert. Der reduzierte Katalysator wurde auf 350°C abgekühlt, der Reaktor wurde mit Wasserstoff auf einen Druck von 20 barg gebracht und ein hydrierend entschwefeltes Gasöl, welches Schwefelverbindungen entsprechend 750 Gew.-ppm S enthielt, (Anfangssiedepunkt 142°C, Endsiedepunkt 441°C) wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 Gramm Öl/Gramm Katalysator/h zugeführt und der Wasserstoffdurchfluß betrug 500 NI H<sub>2</sub>/kg Öl.

**[0040]** Der Reaktorabstrom wurde entspannt und das bei Atmosphärendruck flüssige Produkt wurde über einen Zeitraum gewonnen. Die nachstehende Tabelle 2 zeigt den Schwefelgehalt der gewonnenen Flüssigkeit

zu verschiedenen Zeiträumen.

TABELLE 2 Schwefelgehalt von entschwefeltem Gasöl

Zeitraum (Stunden nach dem Start)	S-Gehalt der gewonnenen Flüssigkeit (Gew.-ppm)
6–9	5
28–31	4
100–103	14
124–127	16
240–244	173

**[0041]** Nach ungefähr 260 Stunden wurde das Experiment beendet. Der Schwefelgehalt des verbrauchten Katalysators betrug 25,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators (der theoretische Wert für eine 100%ige Umsetzung von ZnO zu ZnS wäre 27,1 Gew.-% S), was darauf hinweist, dass das ZnO in den Katalysatorteilchen gemäß der Erfindung eine hohe Schwefelwasserstoffabsorptionskapazität besitzt.

### Patentansprüche

1. Katalysatorteilchen, umfassend Nickel in einem reduzierten Wertigkeitszustand auf einem Zinkoxid und Aluminiumoxid umfassenden Träger, worin das Atomverhältnis von Zn:Ni wenigstens 12 beträgt und die Katalysatorteilchen hergestellt werden durch:

- Mischen von Zinkoxid in Form eines Pulvers und von Aluminiumoxid oder einem Aluminiumoxidvorläufer in Form eines Pulvers;
- Peptisieren des Pulvergemisches und Ausbilden eines extrudierbaren Teiges durch Zusetzen von Säure und Wasser zum Pulvergemisch in solchen Mengen, daß der Teig 0,8 bis 1,2 Mol Säureäquivalente pro kg Pulver enthält;
- Extrudieren des extrudierbaren Teiges zur Ausbildung von Extrudaten;
- Trocknen und Calcinieren der Extrudate;
- Imprägnieren der Extrudate mit einer wäßrigen Lösung einer Nickelverbindung;
- Trocknen, Calcinieren und Reduzieren der imprägnierten Extrudate.

2. Katalysatorteilchen nach Anspruch 1, worin die Säure Salpetersäure, Zitronensäure oder Essigsäure, vorzugsweise Salpetersäure ist.

3. Katalysatorteilchen nach Anspruch 1 oder 2, worin die wäßrige Lösung der Nickelverbindung eine ammoniakalische Lösung eines Nickelsalzes ist.

4. Katalysatorteilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin der Träger aus Zinkoxid und Aluminiumoxid besteht.

5. Katalysatorteilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin das Atomverhältnis von Zn:Ni wenigstens 15, vorzugsweise wenigstens 20 ist, und worin das Atomverhältnis von Zn:Ni höchstens 75, vorzugsweise höchstens 30 ist.

6. Katalysatorteilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin der Träger höchstens 20 Gew.-% Aluminiumoxid, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% Aluminiumoxid umfaßt.

7. Katalysatorteilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche mit einer Festigkeit von wenigstens 80 N/cm, vorzugsweise wenigstens 100 N/cm.

8. Katalysatorteilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin die Nickelkonzentration im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers, vorzugsweise von 1 bis 4 Gew.-%, stärker bevorzugt von 1 bis 3 Gew.-%, beträgt.

9. Katalysatorteilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche mit einer Nickelverteilung von wenigstens 20%, vorzugsweise wenigstens 30%.

10. Verfahren zur Desulfurierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials, worin das Einsatzma-

terial mit den Katalysatorteilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche in Gegenwart von Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 500°C, einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar (absolut) und einer Flüssigkeitsgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 50 kg Ausgangsmaterial/Liter Katalysator/h, vorzugsweise von 0,1 bis 10 kg Ausgangsmaterial/Liter Katalysator/h in Kontakt gebracht wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen