



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 236 267 A1

4(51) B 01 J 23/88
C 10 G 45/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 J / 273 280 6	(22)	14.02.85	(44)	04.06.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma, US
(72)	Kukes, Simon, G.; Hogan, Robert, J.; Sughrue II, Edward, L., US

(54)	Verfahren zur Verbesserung der Standzeit einer Katalysator-Zusammensetzung
------	--

(57) In einem Hydrofining-Verfahren wird die Lebensdauer einer Katalysator-Zusammensetzung, die einen Träger ausgewählt aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und einen Promotor beinhaltet, der wenigstens ein Metall aus der Gruppe VIB, VIIB oder VIII des Periodensystems enthält, verbessert, indem man eine zersetzbare Molybdänverbindung dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom zugibt, bevor der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom mit der Katalysator-Zusammensetzung in Berührung gebracht wird. Das Molybdän liegt in der zersetzbaren Molybdänverbindung in der Wertigkeitsstufe 0 vor. Es wird eine solche Menge der zersetzbaren Molybdänverbindung zum kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom zugegeben, daß sich eine Molybdänkonzentration im Bereich von etwa 1 bis 60 ppm ergibt. Die Einführung der zersetzbaren Molybdänverbindung kann begonnen werden, wenn der Katalysator neu, teilweise deaktiviert oder verbraucht ist, wobei in jedem Fall ein vorteilhaftes Ergebnis auftritt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verbesserung der Standzeit einer Katalysatorzusammensetzung oder zur Verbesserung der Aktivität einer gebrauchten, zumindest teilweise desaktivierten Katalysator-Zusammensetzung für ein Hydrofining-Verfahren, in dem ein kohlenwasserstoffhaltiger Beschickungsstrom unter Hydrofining-Bedingungen mit Wasserstoff und der Katalysator-Zusammensetzung, die einen Träger, ausgewählt aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, und einen Promotor, der mindestens ein Metall aus der Gruppe VIB, VIIB oder VIII des Periodensystems beinhaltet, umfaßt, in Kontakt gebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom eine zersetzbare Molybdänverbindung zusetzt, bevor der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom in Berührung mit der Katalysator-Zusammensetzung gebracht wird, wobei das Molybdän in der zersetzbaren Molybdänverbindung in der Wertigkeitsstufe 0 vorliegt und die Menge so gewählt ist, daß sich eine Molybdänkonzentration in dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom im Bereich von 1 bis 60 ppm ergibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zersetzbare Molybdänverbindung Molybdänhexacarbonyl ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Katalysatorzusammensetzung Aluminiumoxid, Kobalt und Molybdän beinhaltet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Katalysator-Zusammensetzung zusätzlich Nickel beinhaltet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zersetzbare Molybdänverbindung in solcher Menge zugegeben wird, daß sich eine Konzentration von 2 bis 30 ppm Molybdän im kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom ergibt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hydrofining-Bedingungen eine Reaktionszeit zwischen der Katalysator-Zusammensetzung und dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom im Bereich von 0,1 bis 10 Stunden, bevorzugt 0,3 bis 5 Stunden, eine Temperatur im Bereich von 150 bis 550 °C, bevorzugt 350 bis 450 °C, einen Druck von 3,45 bis 20,7 MPa und eine Wasserstoffflußrate im Bereich von 17,8 bis 3562 m³, bevorzugt 178 bis 1069 m³, jeweils pro m³ des kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms, beinhalten.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zugabe der zersetzbaren Molybdänverbindung zum kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom unterbrochen wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hydrofiningverfahren ein Demetallisierungsverfahren ist und der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom Metalle enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hydrofining-Verfahren ein Entschwefelungsverfahren ist und der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom organische Schwefelverbindungen enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organischen Schwefelverbindungen aus Sulfiden, Disulfiden, Mercaptanen, Thiophenen, Benzylthiophenen und Dibenzylthiophenen ausgewählt sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hydrofining-Verfahren ein Denitrifizierungs-Verfahren ist und der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom organische Stickstoffverbindungen enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organischen Stickstoffverbindungen aus Aminen, Diaminen, Pyridinen, Chinolinen, Porphyrinen und Benzochinolinen ausgewählt sind.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hydrofining-Verfahren ein Verfahren zur Entfernung von Ramsbottom Kohlenstoffrest (ASTM D524) ist und der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom Ramsbottom-Kohlenstoffrest enthält.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hydrofining-Verfahren ein Verfahren zur Reduzierung der Menge schwerer Kohlenwasserstoffkomponenten in dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom ist.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung bzw. Verlängerung der Lebens- bzw. Standzeit eines zur Verarbeitung kohlenwasserstoffhaltiger Beschickungsströme verwendeten Katalysators.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist gut bekannt, daß sowohl Rohöl als auch Produkte aus der Extraktion und/oder Verflüssigung von Kohle und Lignit (Braunkohle), Produkte aus Teersanden, Produkte aus Schieferöl und ähnliche Produkte Komponenten enthalten können, die die Verarbeitung schwierig machen. Enthalten solche kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsströme z. B. Metalle wie Vanadin, Nickel und Eisen, dann neigen diese Metalle dazu, sich in den schwereren Fraktionen, wie dem topdestilliertem Rohöl und dem Rückstand anzureichern, wenn diese kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsströme fraktioniert werden. Die Anwesenheit der Metalle macht die weitere Verarbeitung dieser schwereren Fraktionen schwierig, da die Metalle im allgemeinen als Gifte für die in solchen Prozessen, wie dem katalytischen Cracken, der Hydrierung oder der hydrierenden Entschwefelung angewandten Katalysatoren wirken.

Die Anwesenheit anderer Bestandteile, wie Schwefel und Stickstoff, wird auch als schädlich für die Verarbeitbarkeit eines kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms angesehen. Kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsströme können auch Bestandteile enthalten, die in Verfahren wie dem katalytischen Cracken, der Hydrierung oder der hydrierenden Entschwefelung, leicht in Koks überführt werden (als Ramsbottom-Kohlenstoffrest bezeichnet). Es ist daher wünschenswert, Bestandteile wie Schwefel und Stickstoff und Bestandteile, die zur Verkokung neigen, zu entfernen.

Es ist auch wünschenswert, die Menge an Schweranteilen in den schwereren Fraktionen, wie dem topdestillierten Rohöl (topped crude) und dem Rückstand zu reduzieren. Soweit hierin verwendet, bezieht sich der Begriff Schweranteile (heavies) auf die Fraktion mit einem höheren Siedebereich als etwa 537 °C (1000 °F). Diese Reduzierung resultiert in der Produktion leichterer Bestandteile, die von größerem Wert und leichter verarbeitbar sind.

Es sind Katalysatoren erhältlich, die in Verfahren, die allgemein als Hydrofiningverfahren bezeichnet werden, verwendet werden können, um die Entfernung von Metallen, Schwefel, Stickstoff und des Ramsbottom-Kohlenstoffrests und die Reduzierung der Schweranteile zu erreichen (abhängig davon, welche Komponenten im kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom enthalten sind, kann die Entfernung einer oder aller der zuvor beschriebenen Komponenten und die Reduzierung der Schweranteile in einem Hydrofiningverfahren erreicht werden).

Es ist jedoch wünschenswert, die Standzeit eines solchen Katalysators für die Entfernung oder Reduzierung von Bestandteilen zu verbessern bzw. zu verlängern.

Ziel der Erfindung

Es ist daher eine Aufgabe dieser Erfindung, ein Verfahren zur Verbesserung der Standzeit eines in einem Hydrofining-Verfahren zur Entfernung von Komponenten, wie Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom-Kohlenstoffrest aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom und zur Reduzierung der Menge an Schweranteilen in einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom verwendeten Katalysators zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verbesserung der Standzeit eines in einem Hydrofining-Verfahren zur Entfernung von Komponenten wie Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom-Kohlenstoffrest* in einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsform und zur Reduzierung der Menge an Schweranteilen in einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom verwendeten Katalysators.

Ferner soll ein Verfahren zur Verbesserung der Standzeit eines zur Entfernung von Metallen aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom verwendeten Katalysators zur Verfügung gestellt werden.

Unter einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung der Standzeit eines zur Entfernung von Schwefel aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom verwendeten Katalysators.

Gemäß noch einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung der Standzeit eines zur Entfernung potentiell verkockbarer Komponenten aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom verwendeten Katalysators.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Standzeit eines zur Reduzierung der Menge an Schweranteilen in einem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom verwendeten Katalysators.

Eine solche Verbesserung der Standzeit eines Katalysators liefert beträchtliche Vorteile, da der Katalysator über einen längeren Zeitraum ohne Notwendigkeit der Regenerierung oder des Ersatzes verwendet werden kann und in einigen Fällen eine höhere Anfangsaktivität für eine solche Entfernung bzw. Reduzierung beobachtet wird.

Soweit hierin verwendet, bezieht sich der Begriff „Lebens- bzw. Standzeit eines Katalysators“ (life of a catalyst) auf den Zeitraum, über den der Katalysator eine akzeptable Aktivität aufrecht erhält. Üblicherweise muß, wenn die Aktivität eines Katalysators auf nicht akzeptable Werte fällt, der Katalysator entfernt oder regeneriert werden.

Längere Standzeiten eines Katalysators sind sowohl unter verfahrenstechnischen als auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten sehr wünschenswert.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein kohlenwasserstoffhaltiger Beschickungsstrom, der auch Metalle, Schwefel, Stickstoff und/oder Ramsbottom Kohlenstoffrest enthält, mit einer festen Katalysator-Zusammensetzung in Kontakt gebracht, die Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid beinhaltet. Die Katalysator-Zusammensetzung enthält auch mindestens ein Metall aus der Gruppe VIB, VIIB oder VIII des Periodensystems in der Oxid- oder Sulfidform. Mindestens eine zersetzbare Molybdänverbindung in der Wertigkeitsstufe 0 wird mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom gemischt, bevor der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom in Kontakt mit dem Katalysator gebracht wird. Der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom, der auch Molybdän enthält, wird in Gegenwart von Wasserstoff unter geeigneten Hydrofining-Bedingungen mit der Katalysator-Zusammensetzung in Berührung gebracht. Nachdem er mit der Katalysator-Zusammensetzung in Kontakt gebracht wurde, enthält der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom eine beträchtlich reduzierte Konzentration an Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom Kohlenstoffrest, als auch eine reduzierte Menge an schweren Kohlenwasserstoffkomponenten. Die Entfernung dieser Komponenten aus dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom auf dieser Weise liefert eine bessere Verarbeitbarkeit des kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms in Verfahren wie dem katalytischen Cracken, der Hydrierung oder der hydrierenden Entschwefelung. Die Verwendung des Molybdäns resultiert in verbesserter Katalysator-Standzeit und verbesserter Anfangsaktivität.

Die zersetzbare Molybdänverbindung kann zugegeben werden, wenn die Katalysatorzusammensetzung frisch ist oder zu jedem geeigneten Zeitpunkt danach. Soweit hier verwendet, bezieht sich der Ausdruck „frischer Katalysator“ (fresh catalyst) auf einen Katalysator, der neu ist oder nach bekannten Techniken reaktiviert worden ist. Die Aktivität des frischen Katalysators wird im allgemeinen als Funktion der Zeit abklingen, wenn alle anderen Bedingungen konstant gehalten werden.

Die Einführung der zersetzbaren Molybdänverbindung verlangsamt die Abklinggeschwindigkeit vom Zeitpunkt der Einführung an und verbessert in einigen Fällen die Aktivität eines zumindest teilweise verbrauchten oder deaktivierten Katalysators vom Zeitpunkt der Einführung an drastisch.

Aus wirtschaftlichen Gründen ist es manchmal wünschenswert, das Hydrofining-Verfahren ohne Zugabe einer zersetzbaren Molybdän-Verbindung durchzuführen, bis die Katalysatoraktivität unter ein akzeptables Niveau abfällt. In einigen Fällen wird die Katalysatoraktivität durch Erhöhung der Verfahrenstemperatur konstant gehalten. Die zersetzbare Molybdänverbindung wird zugegeben, nachdem die Aktivität des Katalysators auf ein nichtakzeptables Niveau gefallen ist und die Temperatur ohne nachteilige Folgen nicht weiter erhöht werden kann. Die Zugabe der zersetzbaren Molybdänverbindung an diesem Punkt resultiert in einer starken Verbesserung der Katalysatoraktivität, wie ausführlicher in Beispiel VII gezeigt werden wird. Andere Ziele und Vorteile der Erfindung werden aus der vorstehenden kurzen Beschreibung der Erfindung und den beigefügten Ansprüchen als auch aus der ausführlichen Beschreibung, die nachstehend folgt, klar.

Die Katalysator-Zusammensetzung, die in Hydrofining-Verfahren zur Entfernung von Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom-Kohlenstoffrest und zur Reduzierung der Konzentration von Schweranteilen verwendet wird, beinhaltet einen Träger

* American Standards of Testing and Measurements (ASTM) D 524

und einen Promotor bzw. Aktivator. Der Träger beinhaltet Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid. Als geeignete Träger werden Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ angesehen. Von diesen Trägern wird Al_2O_3 besonders bevorzugt.

Der Promotor beinhaltet mindestens ein Metall der Gruppe VIB, VIIB oder VIII des Periodensystems. Der Promotor liegt in der Katalysator-Zusammensetzung im allgemeinen in Form eines Oxids oder Sulfids vor. Besonders geeignete Promotoren sind Eisen, Kobalt, Nickel, Wolfram, Molybdän, Chrom, Mangan, Vanadin und Platin. Von diesen Promotoren werden Kobalt, Nickel, Molybdän und Wolfram am meisten bevorzugt. Eine besonders bevorzugte Katalysator-Zusammensetzung ist Al_2O_3 , welches durch CoO und MoO_3 oder durch CoO, NiO und MoO_3 aktiviert wird.

Im allgemeinen sind solche Katalysatoren kommerziell erhältlich. Die Konzentration von CoO in solchen Katalysatoren liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysator-Zusammensetzung. Die Konzentration an MoO_3 liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 2 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysator-Zusammensetzung. Die Konzentration an Nickeloxid in solchen Katalysatoren liegt typischerweise im Bereich von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysator-Zusammensetzung. Die einschlägigen Eigenschaften von vier für geeignet gehaltenen kommerziellen Katalysatoren sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

Katalysator	CoO (Gew.-%)	MoO_3 (Gew.-%)	NiO (Gew.-%)	Schüttdichte* (g/cm ³)	Wirksame Oberfläche (M ² /g)
Shell 344	2,99	14,42	—	0,79	186
Katalco 477	3,3	14,0	—	0,64	236
KF - 165	4,6	13,9	—	0,76	274
Kommerzieller Katalysator D Harshaw Chemical Company	0,92	7,3	0,53	—	178

* gemessen an kompaktierten, 0,42–8,84 mm großen Partikeln

Die Katalysator-Zusammensetzung kann jede geeignete wirksame Oberfläche und jedes geeignete Porenvolumen haben. Im allgemeinen wird die wirksame Oberfläche im Bereich von etwa 2 bis etwa 400 m²/g, bevorzugt im Bereich von etwa 100 bis 300 m²/g liegen, während das Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 4,0 cm³/g, bevorzugt von etwa 0,3 bis etwa 1,5 cm³/g liegt.

Die Prä sulfidierung des Katalysators vor der ersten Verwendung wird bevorzugt. Es sind viele Prä sulfidierungs-Verfahren bekannt und jegliches konventionelle Prä sulfidierungs-Verfahren kann verwendet werden. Ein bevorzugtes Prä sulfidierungs-Verfahren ist das folgende Zweistufenverfahren.

Der Katalysator wird zuerst mit einer Mischung von Schwefelwasserstoff in Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von etwa 175 °C bis etwa 225 °C, bevorzugt etwa 205 °C, behandelt. Die Temperatur in der Katalysator-Zusammensetzung steigt während dieses ersten Prä sulfidierungsschritts an und der erste Prä sulfidierungsschritt wird fortgesetzt, bis der Temperaturanstieg im Katalysator im wesentlichen aufgehört hat, oder bis Schwefelwasserstoff im aus dem Reaktor fließenden Ausfluß nachgewiesen wird. Die Mischung von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff enthält bevorzugt Schwefelwasserstoff im Bereich von etwa 5 bis etwa 20 %, bevorzugt etwa 10 % Schwefelwasserstoff.

Der zweite Schritt des bevorzugten Prä sulfidierungs-Verfahrens besteht in der Wiederholung des ersten Schrittes bei einer Temperatur im Bereich von etwa 350 °C bis etwa 400 °C, bevorzugt etwa 370 °C, für etwa 2 bis 3 Stunden. Es wird angemerkt, daß andere Schwefelwasserstoff-enthaltende Mischungen verwendet werden können, um den Katalysator zu prä sulfidieren. Auch die Verwendung von Schwefelwasserstoff ist nicht erforderlich. In einem kommerziellen Betrieb ist es üblich, ein Leichtnaphtha, welches Schwefel enthält, zu verwenden, um den Katalysator zu prä sulfidieren.

Wie bereits zuvor festgestellt worden ist, kann die vorliegende Erfindung durchgeführt werden, wenn der Katalysator frisch ist oder die Zugabe der zersetzbaren Molybdänverbindung kann begonnen werden, wenn der Katalysator teilweise deaktiviert worden ist.

Die Zugabe der zersetzbaren Molybdänverbindung kann verzögert werden, bis der Katalysator als verbraucht angesehen wird.

Im allgemeinen bezeichnet der Begriff „verbraucher Katalysator“ (spent catalyst) einen Katalysator, der keine ausreichende Aktivität hat, um ein Produkt, das die Spezifikationen, wie maximal zulässigen Metallgehalt, erfüllt, unter zur Verfügung stehenden Refining-Bedingungen zu erzeugen. Für die Metallentfernung wird ein Katalysator, der weniger als etwa 50 % der Metalle im Beschickungsstrom entfernt, als verbraucht angesehen.

Ein verbrauchter Katalysator wird manchmal auch durch die Metallbeladung (Nickel + Vanadin) definiert. Die tolerierbare Metallbeladung von verschiedenen Katalysatoren variiert, aber ein Katalysator dessen Gewicht aufgrund von Metallen (Nickel + Vanadin) um etwa 12 % angestiegen ist, wird allgemein als verbrauchter Katalysator angesehen.

Jeder geeignete kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom kann unter Verwendung der oben beschriebenen Katalysator-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung einem Hydrofining-Verfahren unterworfen werden. Geeignete kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsströme schließen Petroleumprodukte, Kohle, Pyrolysate, Produkte aus der Extraktion und/oder Verflüssigung von Kohle und Braunkohle, Produkte aus Teersanden, Produkte aus Schieferöl und ähnliche Produkte ein. Geeignete Kohlenwasserstoffbeschickungsströme schließen Gasöl mit einem Siedebereich von etwa 205 °C bis etwa 538 °C, topdestilliertes Rohöl mit einem Siedebereich von mehr als etwa 343 °C und Rückstand ein. Die vorliegende Erfindung ist jedoch besonders auf schwere Beschickungsströme wie schwere topdestillierte Rohöle und Rückstand und andere Materialien gerichtet, die im allgemeinen als zu schwer für die Destillation angesehen werden. Diese Materialien werden im allgemeinen die höchsten Konzentrationen von Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom-Kohlenstoffrest enthalten.

Es wird angenommen, daß die Konzentration eines jeden Metalles in dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom durch Verwendung der oben beschriebenen Katalysator-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung reduziert werden kann. Die vorliegende Erfindung ist jedoch besonders anwendbar für die Entfernung von Vanadin, Nickel und Eisen.

Der Schwefel, der durch Verwendung der oben beschriebenen Katalysator-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung entfernt werden kann, wird im allgemeinen in organischen Schwefelverbindungen enthalten sein. Beispiele solcher organischen Schwefelverbindungen sind Sulfide, Disulfide, Mercaptane, Thiophene, Benzylthiophene und Dibenzylthiophene.

Der Stickstoff, der durch Verwendung der oben beschriebenen Katalysator-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung entfernt werden kann, wird im allgemeinen auch in organischen Stickstoffverbindungen enthalten sein. Beispiele solcher organischer Stickstoffverbindungen sind Amine, Diamine, Pyridine, Chinoline, Porphyrine und Benzochinoline.

Während die oben beschriebene Katalysator-Zusammensetzung für die Entfernung von einigen Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom Kohlenstoffrest, wirksam ist, kann die Standzeit und der Wirkungsgrad der Katalysator-Zusammensetzung beträchtlich verbessert werden, indem man eine geeignete zersetzbare Molybdänverbindung, in der das Molybdän in der Wertigkeitsstufe 0 vorliegt, in den kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom einführt, bevor der kohlenwasserstoffhaltige Beschickungsstrom mit der Katalysator-Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird. Wie zuvor festgestellt worden ist, kann die Einführung der zersetzbaren Molybdänverbindung begonnen werden, wenn der Katalysator neu, teilweise deaktiviert oder verbraucht ist, wobei in jedem Fall ein vorteilhaftes Ergebnis auftritt. Geeignete Molybdänverbindungen sind z. B.

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Molybdänhexacarbonyl), $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ (2,2,1-bicyclohepta-2,5-dien-Molybdän-tetracarbonyl), $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (cyclopentadienyl-Molybdäntricarbonyl-Dimer), $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ (mesitylen-Molybdäntricarbonyl), $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (methylcyclopentadienyl-Molybdäntricarbonyl-Dimer) und $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ (cycloheptatrien-Molybdäntricarbonyl).

Molybdänhexacarbonyl ist ein besonders bevorzugtes Additiv.

Auf der Grundlage von Untersuchungen, die später diskutiert werden, wird angenommen, daß Molybdänverbindungen, in denen das Molybdän in einer positiven Wertigkeitsstufe, insbesondere vier oder mehr, vorliegt, für die Verbesserung der Katalysatorleistung nicht wirksam sind. Molybdänverbindungen der Wertigkeitsstufe 0, insbesondere $\text{Mo}(\text{CO})_6$, sind für die Verbesserung der Katalysatorleistung wirksam.

Jede geeignete Konzentration des Molybdän-Additivs kann dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom zugegeben werden. Im allgemeinen wird eine ausreichende Menge des Additivs zu dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom zugegeben, um eine Konzentration an Molybdän-Metall im Bereich von etwa 1 bis etwa 60 ppm und bevorzugt im Bereich von etwa 2 bis etwa 30 ppm zu ergeben.

Hohe Konzentrationen wie etwa 100 ppm und mehr, insbesondere etwa 360 ppm und mehr, sollten vermieden werden, um eine Verstopfung des Reaktors zu vermeiden. Es wird festgestellt, daß einer der besonderen Vorteile der Erfindung die sehr kleine Konzentration von Molybdän ist, die zu einer signifikanten Verbesserung führt. Dies verbessert die wirtschaftliche Entwicklungsfähigkeit des Verfahrens wesentlich.

Nachdem das Molybdän-Additiv dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom über einen Zeitraum zugegeben worden war, wurde gefunden, daß nur noch eine periodische Einführung des Additivs erforderlich ist, um den Wirkungsgrad des Verfahrens aufrecht zu erhalten.

Die Molybdänverbindung kann mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom in jeder geeigneten Weise kombiniert werden. Die Molybdänverbindung kann mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom als Feststoff oder als Flüssigkeit gemischt werden oder kann in einem geeigneten Lösungsmittel (vorzugsweise ein Öl) gelöst werden, bevor sie in den kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom eingeführt wird. Jede geeignete Mischzeit kann angewandt werden. Es wird jedoch angenommen, daß einfaches Einspritzen der Molybdänverbindung in den kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom ausreichend ist. Es ist keine spezielle Mischeinrichtung oder eine bestimmte Mischzeit erforderlich.

Der Druck und die Temperatur, bei der die Molybdänverbindung in den kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom eingeführt wird, wird nicht als kritisch angesehen. Es wird jedoch eine Temperatur von weniger als 450 °C empfohlen.

Das Hydrofining-Verfahren kann mit Hilfe jeder Vorrichtung, mit der ein Kontakt der Katalysator-Zusammensetzung mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom und Wasserstoff unter geeigneten Hydrofining-Bedingungen erreicht wird, durchgeführt werden. Das Hydrofining-Verfahren ist in keiner Weise auf die Verwendung einer bestimmten Vorrichtung beschränkt. Das Hydrofining-Verfahren kann unter Verwendung eines festen, schwebenden oder fließenden Katalysatorbetts durchgeführt werden. Gegenwärtig wird ein festes Katalysatorbett bevorzugt.

Jede geeignete Reaktionszeit zwischen der Katalysator-Zusammensetzung und dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom kann angewandt werden. Im allgemeinen wird die Reaktionszeit im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10 h liegen. Bevorzugt liegt die Reaktionszeit im Bereich von etwa 0,3 bis etwa 5 h. Demzufolge sollte die Fließrate des kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms so sein, daß die für den Durchgang der Mischung durch den Reaktor benötigte Zeit (Verweilzeit) bevorzugt im Bereich von etwa 0,3 bis etwa 5 h liegt. Dies erfordert im allgemeinen eine Raumgeschwindigkeit, bezogen auf den Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde (Liquid Hourly Space Velocity, LHSV) im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10 cm^3 Öl pro Kubikzentimeter Katalysator pro Stunde, bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 3,0 $\text{cm}^3/\text{cm}^3/\text{h}$.

Das Hydrofining-Verfahren kann bei jeder geeigneten Temperatur durchgeführt werden. Die Temperatur wird im allgemeinen im Bereich von etwa 150 °C bis etwa 550 °C und bevorzugt im Bereich von etwa 350 °C bis etwa 450 °C liegen. Höhere Temperaturen verbessern die Entfernung der Metalle, aber Temperaturen, die nachteilige Auswirkungen auf den kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom, wie z. B. Verkokung, mit sich bringen, sollten nicht verwendet werden, und auch wirtschaftliche Gesichtspunkte müssen berücksichtigt werden. Für leichtere Beschickungen können im allgemeinen niedrigere Temperaturen verwendet werden.

Jeder geeignete Wasserstoffdruck kann im Hydrofining-Verfahren verwendet werden. Der Druck während der Reaktion liegt im allgemeinen im Bereich von etwa atmosphärischem Druck bis zu etwa 69 MPa (10000 psig) liegen. Bevorzugt liegt der Druck im Bereich von etwa 3,45 MPa bis etwa 20,7 MPa (etwa 500 bis etwa 3000 psig). Höhere Drucke führen zur Reduzierung der Koksbildung, aber der Betrieb bei hohem Druck kann nachteilige wirtschaftliche Folgen haben.

Jede geeignete Wasserstoffmenge kann im Verlauf des Hydrofining-Verfahrens zugegeben werden. Die zum in Kontakt bringen mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsvorrat verwendete Wasserstoffmenge liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 17,8 bis etwa 3562 m^3/m^3 (etwa 100 bis etwa 20000 SCF/barrel) des kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms, bevorzugt im Bereich von etwa 178 bis etwa 1069 m^3/m^3 des kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstroms.

Im allgemeinen wird die Katalysator-Zusammensetzung so lange verwendet, bis ein zufriedenstellendes Ausmaß der Metallentfernung auch durch Zugabe einer zersetzbaren Molybdänverbindung nicht mehr erreicht werden kann. Es ist möglich, die

Metalle mit Hilfe bestimmter Auswaschverfahren aus der Katalysator-Zusammensetzung zu entfernen, aber diese Verfahren sind teuer und es ist im allgemeinen in Erwägung zu ziehen, den verbrauchten Katalysator einfach durch einen frischen Katalysator zu ersetzen, wenn die Entfernung der Metalle unter ein gewünschtes Niveau fällt.

Die Zeit, während der die Katalysator-Zusammensetzung ihre Aktivität für die Entfernung von Metallen aufrecht erhält, hängt von der Konzentration der Metalle im behandelten kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsstrom ab. Es wird angenommen, daß die Katalysator-Zusammensetzung über einen Zeitraum benutzt werden kann, der ausreicht, um 10 bis 200 Gew.-% von Metallen, überwiegend Nickel, Vanadin und Eisen, bezogen auf das Gewicht der Katalysator-Zusammensetzung, aus Ölen zu akkumulieren. Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Verdeutlichung der Erfindung.

Beispiel I

In diesem Beispiel wird der automatisierte experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Demetallisierung und Entschwefelung von Schwerölen gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben. Öl, mit oder ohne einer gelösten zersetzbaren Molybdänverbindung wurde durch ein Einleitungsrohr abwärts in einen Rieselbettreaktor (trickle bed reactor) von 72,4 cm Länge und 1,9 cm Durchmesser gepumpt. Die verwendete Ölpumpe war eine Whitey Modell LP 10 (eine Kolbenpumpe mit einem Diaphragma-abgedichtetem Kopf; Hersteller: Whitey Corp., Highland Heights, Ohio). Das Öleinleitungsrohr erstreckte sich in ein Katalysatorbett (etwa 8,9 cm unterhalb des Reaktoroberteils angebracht), welches eine obere Schicht von 50 cm² α -Aluminiumoxid mit niedriger wirksame Oberfläche (Alundum; wirksame Oberfläche weniger als 1 m²/g; Hersteller: Norton Chemical Process Products, Akron, Ohio), eine mittlere Schicht von 50 cm³ eines Hydrofining-Katalysators und eine untere Schicht von 50 cm³ von α -Aluminiumoxid. Wasserstoffgas wurde in den Reaktor durch ein Rohr eingeleitet, das das Öleinleitungsrohr konzentrisch umgab, aber nur bis zum Reaktoroberteil reichte. Der Reaktor wurde mit einer Thermcraft Modell 211 3-Zonen-Heizung aufgeheizt (Winston-Salem, N. C.). Die Reaktortemperatur wurde im Katalysatorbett an drei verschiedenen Positionen durch drei getrennte, in ein axiales Thermoelement-Schutzrohr (0,63 cm Außendurchmesser) gemessen. Das flüssige Produktöl wurde im allgemeinen jeden Tag gesammelt, um es zu analysieren. Das Wasserstoffgas wurde abgezogen. Vanadium- und Nickelgehalt wurden durch Plasmaemissionsanalyse bestimmt; der Schwefelgehalt wurde durch Röntgenfluoreszenzspektrometrie bestimmt; und der Ramsbottom-Kohlenstoffrest wurde nach ASTM D524 bestimmt.

Unverdünntes Schweröl wurde für die Beschickung verwendet, entweder ein Monagas Pipelineöl oder ein arabisches Schweröl. In allen Demetallisierungsversuchen betrug die Reaktortemperatur etwa 407°C (765°F); die Raumgeschwindigkeit bezogen auf den Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde (liquid hourly space velocity, LHSV) der Ölbeschickung betrug etwa 1,0 cm³/cm³ Katalysator/h; der Gesamtdruck betrug etwa 15,5 MPa (2250 psig); und die Wasserstoffbeschickungsrate betrug etwa 0,864 m³/l (4800 SCF/bbl). Die verwendete zersetzbare Molybdänverbindung, im allgemeinen festes Mo(CO)₆ oder flüssiges Molybdänoctaat, wurden mit der Beschickung gemischt, indem man eine gewünschte Menge in einer Stahltrommel von 209 l (55 Gallons) Inhalt gab, die Trommel mit dem Beschickungsöl, welches eine Temperatur von etwa 71°C (160°F) aufwies, füllte und das Öl mit dem Zusatz etwa zwei Tage lang mit einer Umwälzpumpe zirkulieren ließ, um eine komplette Durchmischung zu erreichen. Die entstehende Mischung wurde durch das Öleinleitungsrohr zum Reaktor geführt, wenn dies gewünscht wurde.

Beispiel II

In diesem Beispiel werden die Wirkungen einer zersetzbaren Molybdänverbindung, Mo(CO)₆ (hergestellt von Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin), auf die Entfernung von Metallen, Schwefel und Ramsbottom-Kohlenstoff aus dem Öl beschrieben. Der verwendete Hydrofining-Katalysator war ein frischer, kommerzieller, aktivierter Entschwefelungskatalysator (in Tabelle I als Katalysator D bezeichnet), hergestellt von Harshaw Chemical Company, Beachwood, Ohio. Der Katalysator hatte einen Al₂O₃-Träger mit einer spezifischen Oberfläche von 178 m²/g (bestimmt nach der BET-Methode unter Verwendung von N₂), einen mittleren Porendurchmesser von 140 Å und ein Gesamtporenvolumen von 0,682 cm³/g (beide durch Quecksilberporosimetrie gemäß dem von American Instrument Company, Silver Springs, Maryland, beschriebenen Verfahren, Katalog-Nr. 5-7125-13). Der Katalysator enthielt 0,92 Gew.-% Kobalt (als Kobaltoxid), 0,53 Gew.-% Nickel (als Nickeloxid) und 7,3 Gew.-% Molybdän (als Molybdänoxid).

Der Katalysator wurde wie folgt prä sulfidiert. Ein erhitzter Rohrreaktor wurde mit einer 20,3 cm hohen Bodenschicht von Alundum, einer 17,7 bis 20,3 cm hohen mittleren Schicht von Katalysator D und einer 26,9 cm hohen Oberschicht von Alundum gefüllt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und dann wurde der Katalysator für eine Stunde in einem Wasserstoffstrom auf etwa 204°C (400°F) erhitzt. Während die Reaktortemperatur bei etwa 204°C (400°F) gehalten wurde, wurde der Katalysator dann einer Mischung von Wasserstoff (13,03 l/min, 0,46 scfm) und Schwefelwasserstoff (1,488 l/min, 0,049 scfm) für zwei Stunden ausgesetzt. Der Katalysator wurde dann etwa eine Stunde in der Mischung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff auf eine Temperatur von etwa 370°C (700°F) erhitzt. Die Reaktortemperatur wurde dann zwei Stunden bei 370°C (700°F) gehalten, während der Katalysator weiter der Mischung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff ausgesetzt war. Der Katalysator konnte dann in der Mischung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Umgebungstemperatur abkühlen und wurde schließlich mit Stickstoff gespült. Die Schwerölbeschickung war ein Monagas Pipelineöl, welches etwa 87 ppm Ni, 336 ppm V, 42 ppm Fe, 11,41 Gew.-% Ramsbottom Kohlenstoffrest und 2,72 Gew.-% S. Die Verfahrensbedingungen sind in Beispiel I aufgeführt. Versuch 1 verwendete ein Beschickungsöl, zu welchem am Anfang 17 ppm Mo (als Mo(CO)₆) zugegeben wurde. Die Menge an Mo(CO)₆ wurde im Verlauf eines 58 Tage dauernden Versuchs allmählich bis zu einem Endgehalt von 4 ppm Mo reduziert. Der Molybdängehalt im Produktöl schwankte in statistischer Weise, aber in den meisten Messungen lag das Mo-Niveau im Produktöl unter 1 ppm. Die Daten sind in Tabelle II tabelliert. Kontrollversuch 2 verwendete das gleiche Beschickungsöl und den gleichen Katalysator; es wurde jedoch kein Mo(CO)₆ dem Öl zugegeben. Die Testergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle II (Versuch 1)¹⁾

Versuchsdauer (Tage)	PPM Mo in Be- schick- ung	Menge an Produktöl ²⁾					%-Entfern.	%-Entfern.	%-Entfern. von
		Ni (PPM)	V (PPM)	Ni + V (PPM)	S (Gew.-%)	Rams. C (Gew.-%)	v. Ni + V	v. S.	Ramsb. Kohlenstoff
5	17	32	86	118	0,72	7,39	72	74	35
6	17	30	86	116	0,80	7,07	73	71	38
9	17	29	81	110	0,85	7,78	74	69	32
11	17	28	76	104	0,91	8,21	75	66	28
13	17	34	87	121	0,92	7,96	71	66	30
15	7	35	90	125	1,01	8,42	70	63	26
17	7	36	89	125	1,03	8,28	70	62	27
18	7	39	101	140	1,12	8,64	67	59	24
19	7	40	100	140	1,11	8,51	67	59	25
21	7	42	108	150	1,07	7,79	65	61	32
23	7	40	98	138	1,02	7,70	67	62	33
24	7	41	103	144	1,10	8,09	66	60	29
26	7	46	107	153	1,20	7,79	64	56	32
28	7	41	98	139	—	—	67	—	—
30	7	34	107	142	1,11	—	66	59	—
31	7	35	110	145	1,13	—	66	58	—
33	7	37	109	146	1,15	7,64	65	58	33
35	7	33	98	131	1,13	8,32	69	58	27
38	7	32	96	128	1,12	7,93	70	59	30
41	7	33	96	125	1,16	7,85	70	57	31
43	7	36	97	133	1,07	7,63	69	61	33
44	7	33	80	113	1,10	7,80	73	60	32
46	7	35	97	132	1,17	7,91	69	57	31
51	7	32	78	110	1,12	7,76	74	59	32
52	7	40	102	142	1,46	8,44	66	46	26
56	4	40	101	141	1,32	8,42	67	51	26
57	4	37	92	129	1,23	7,81	70	55	32
58	4	42	108	150	1,25	8,06	65	54	29

1) Versuch gemäß der Erfindung; LHSV der Ölbeschickung reichte von 0,96 bis 1,08 cm³/cm³ Katalysator/h; Temperatur etwa 407°C (765°F), Druck etwa 15,5 MPa (2250 psig); Wasserstoffbeschickungsrate etwa 0,86 cm³/l (4800 SCF/bbl); als Katalysator wurde prä-sulfidierter Katalysator D verwendet.

2) Das Produktöl enthielt auch etwas Mo; in 19 der 28 Proben war der Mo-Gehalt < 1,0 ppm; in 6 Proben reichte der Mo-Gehalt von 1 bis 9 ppm; und drei Proben war der Mo-Gehalt > 20 ppm (es wird angenommen, daß die Analysen dieser drei Proben fehlerhaft waren).

Tabelle III (Versuch 2)¹⁾

Versuchsdauer (Tage)	PPM Mo in Be- schick- ung	Menge an Produktöl ²⁾					%-Entfern.	%-Entfern.	%-Entfern.
		Ni (PPM)	V (PPM)	Ni + V (PPM)	S (Gew.-%)	Rams. C (Gew.-%)	v. Ni + V	v. S.	Ramsb. Kohlenstoff
2	0	40	113	153	1,02	8,65	64	62	24
5	0	39	114	153	0,91	—	64	67	—
8	0	35	106	141	0,88	8,03	67	68	30
12	0	44	116	160	0,91	8,20	62	67	28
14	0	44	129	173	0,96	8,32	59	65	27
17	0	43	131	174	0,99	8,32	59	64	27
20	0	42	123	165	0,98	8,11	61	64	29
23	0	43	131	173	1,05	8,41	59	61	26
26	0	42	135	177	1,24	8,84	58	54	23
29	0	50	151	201	1,16	8,56	52	57	25
32	0	49	150	199	1,23	—	53	55	—
36	0	51	142	193	—	—	54	—	—
41	0	50	151	201	1,32	9,05	52	51	21
44	0	58	170	228	1,40	8,84	46	49	23
47	0	61	182	234	1,49	9,04	45	45	21
50	0	—	—	—	1,74	9,90	—	36	13
53	0	56	193	249	—	—	41	—	—
56	0	57	194	251	1,93	10,59	41	29	7
59	0	57	185	242	1,93	—	43	29	—
61	0	59	210	269	—	—	36	—	—

1) Kontrollversuch ohne Mo(CO)₆; LHSV der Ölbeschickung reichte von 0,96 bis 1,04 cm³/cm³ Katalysator/Stunde; die Temperatur betrug etwa 407 °C (765 °F); der Druck betrug etwa 15,5 MPa (2250 psig); die Wasserstoffbeschickungsrate betrug etwa 0,86 m³/l Öl (4800 SCF/bbl); als Katalysator wurde prä-sulfidierter Katalysator D verwendet.

2) Siehe Fußnote 2) von Tabelle II.

Die in den Tabellen II und III aufgelisteten Daten der Metallentfernung (Ni + V), Schwefelentfernung und Entfernung des Ramsbottom Kohlenstoffrests aus Öl durch katalytische Hydrierbehandlung mit oder ohne kleine Mengen von gelöstem Mo(CO)₆ sind in den Figuren 1, 2 und 3 aufgetragen. Diese Figuren zeigen klar, daß, unerwarteterweise, der aktivierte Katalysator seine Aktivität (ausgedrückt durch die Entfernung von Metall, Schwefel und Ramsbottom Kohlenstoffrest) viel länger behielt, wenn Mo(CO)₆ in der Beschickung vorhanden war (Versuch 1) als in der Abwesenheit von Mo(CO)₆ (Versuch 2). Darüber hinaus war die anfängliche Entfernung dieser Verunreinigungen im Versuch 1 gemäß der Erfindung etwas besser.

Obwohl die Stickstoffentfernung nicht gemessen wurde, ist es bekannt, daß Katalysator D bei der Denitrifizierung wirksam ist und es wird in Anbetracht der Verbesserung bei der Entschwefelung angenommen, daß die Zugabe von Mo(CO)₆ auch eine positive Wirkung auf die Denitrifizierung hat.

Ein weiterer wichtiger Parameter (in den Tabellen II und III nicht aufgeführt) ist die Menge an unerwünschten Schweranteilen (die Fraktion mit einem Siedebereich von mehr als 637 °C (1000 °F)). Figur 4 zeigt, daß in Versuch 1 (mit Mo(CO)₆ in der Beschickung) die Menge an unerwünschten Schweranteilen im Produkt merklich niedriger war als im Kontrollversuch 2 (wahrscheinlich aufgrund weitergehendem Hydrocracken).

Beispiel III

In dem in diesem Beispiel beschriebenen Test wurden 2000 ppm Mo [als Mo(CO)₆] zu einem arabischen schweren Rohöl zugegeben (enthaltend etwa 26 ppm Ni, 100 ppm V, 6 ppm Fe, 3,98 Gew.-% S und 11,5 Gew.-% Ramsbottom Kohlenstoffrest), welches anschließend im wesentlichen gemäß dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren hydrierbehandelt wurde. Die Raumgeschwindigkeit bezogen auf den Flüssigkeitsstrom pro Stunde des Öls betrug 1,04 bis 1,09 cm³/cm³ Katalysator/h; der Druck war 13,8 MPa (2000 psig); die Wasserstoffbeschickungsrate war 0,042 m³/h (1,5 SCF/h); die Temperatur betrug 407 °C (765 °F); der verwendete Katalysator war frischer, prä-sulfidierter Katalysator D.

Dieser Versuch (als Versuch 3 bezeichnet) mußte nach 20 Stunden abgebrochen werden, da das Reaktorbett verstopfte und einen Abfall des Beschickungsflusses und einen Anstieg des Drucks auf nichtakzeptierbare Werte verursachte. Nachdem der abgekühlte Reaktor geöffnet wurde, wurde der gebildete Pfropfen (offensichtlich aus Metallen und Koks bestehend) im Katalysatorbett durch Ausblasen mit Druckluft entfernt.

In einem weiteren ähnlichen Versuch (als Versuch 4 bezeichnet) wurden 360 ppm Mo, als 990 ppm Mo(CO)₆, dem Öl zugegeben. Das Reaktorbett verstopfte in diesem Versuch nach 48 Stunden. Diese Versuche zeigen, daß hohe Mo-Niveaus (360 ppm oder mehr) nicht verwendet werden sollten.

Es wird angenommen, daß niedrigere Konzentrationen von Molybdän oberhalb etwa 100 ppm auch den schädlichen Verstopfungseffekt zeigen würden.

Beispiel IV

In diesem Beispiel wird die Demetallisierungs-Wirkung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ auf das in Beispiel III beschriebene arabische schwere Rohöl bei verschiedenen Temperaturen beschrieben. Die Raumgeschwindigkeit bezogen auf den Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde des Öls wurde bei jeder Temperatur variiert, um 92 bis 93% Schwefelentfernung zu erreichen; die Wasserstoffbeschickungsrate betrug $0,86 \text{ m}^3/\text{l Öl}$ (4800 SCF/bbl); der Druck betrug 15,5 MPa (2250 psig); und der Katalysator war frischer, prä-sulfidierter Katalysator D. Die einschlägigen Testergebnisse für den Versuch 5 der Erfindung (15 ppm Mo als $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in der Beschickung) und Kontrollversuch 6, kein $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in der Beschickung, sind in der Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV

Tem. (°F) °C	Katalysator- alter (Stunden)	Versuch 5 (Erfindung %-Entfernung			Versuch 6 (Kontrolle) %-Entfernung		
		von S	von V	von Ni	von S	von V	von Ni
(737) 391	335	93	93	76	—	—	—
(740) 393	325	—	—	—	93	93	84
(750) 399	499	93	98	82	—	—	—
(751) 400	478	—	—	—	93	95	78
(753) 401	550	—	—	—	92	95	79
(765) 407	810	92	99,7	90	—	—	—

Die Ergebnisse in Tabelle IV zeigen, daß, bei einer Temperatur von etwa 391 bis 394°C (737 bis 740°F) praktisch kein Unterschied in der Metallentfernung bei gleichem Ausmaß an Schwefelentfernung auftrat. Im Temperaturbereich von 399 bis 408°C (750 bis 765°F) war die Entfernung von Nickel und Vanadin jedoch im Versuch 5 gemäß der Erfindung deutlich höher.

Beispiel V

Ein arabisches schweres Rohöl (etwa 30 ppm Nickel und 102 ppm Vanadin enthaltend) wurde gemäß dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren hydrierend behandelt. Die Raumgeschwindigkeit bezogen auf den Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde des Öls (LHSV) betrug $1,0 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ Katalysator/h, der Druck betrug 15,5 MPa (2250 psig), die Wasserstoffbeschickungsrate betrug $0,86 \text{ m}^3/\text{l Öl}$ (4800 SCF/bbl) und die Temperatur 407°C (765°F). Der Hydrofining-Katalysator war frischer, prä-sulfidierter Katalysator D.

In Versuch 7 wurde der Kohlenwasserstoffbeschickung kein Molybdän zugesetzt. In Versuch 8 wurde Molybdän(IV)-octoat 19 Tage lang zugegeben. Dann wurde Molybdän(IV)-octoat, welches bei 334°C (635°F) 4 Stunden in Monagas Pipelineöl bei konstantem Wasserstoffdruck von 6,76 MPa (980 psig) in einem gerührten Autoklaven erhitzt worden war, 8 Tage lang zugegeben. Für den letzten Teil des Versuchs wurde Molybdänhexacarbonyl zugegeben. In Versuch 9 wurde Molybdänhexacarbonyl der Kohlenwasserstoffbeschickung 43 Tage lang zugegeben und dann die Einführung von Molybdän abgebrochen. Die Ergebnisse von Versuch 7 sind in Tabelle V, die Ergebnisse von Versuch 8 in Tabelle VI und die Ergebnisse von Versuch 9 in Tabelle VII dargestellt.

Tabelle V (Versuch 7)

Versuchs- dauer in Tagen	PPM Mo in Beschickung	PPM im Produktöl			% -Entfernung von Ni + V
		Ni	V	Ni + V	
1	0	13	25	38	71
2	0	14	30	44	67
3	0	14	30	44	67
6	0	15	30	45	66
7	0	15	30	45	66
9	0	14	28	42	68
10	0	14	27	41	69
11	0	14	27	41	69
13	0	14	28	42	68
14	0	13	26	39	70
15	0	14	28	42	68
16	0	15	28	43	67
19	0	13	28	41	69
20	0	17	33	50	62
21	0	14	28	42	68
22	0	14	29	43	67
23	0	14	28	42	68
25	0	13	26	39	70
26	0	9	19	28	79
27	0	14	27	41	69
29	0	13	26	39	70
30	0	15	28	43	67
31	0	15	28	43	67
32	0	15	27	42	68

Tabelle VI (Versuch 8)

Versuchs- dauer in Tagen	PPM Mo in Beschickung	PPM im Produktöl			% -Entfernung von Ni + V
		Ni	V	Ni + V	
	Mo(IV)octoat als Mo-Quelle				
3	23	16	29	45	66
4	23	16	28	44	67
7	23	13	25	38	71
8	23	14	27	41	69
10	23	15	29	44	67
12	23	15	26	41	69
14	23	15	27	42	68
16	23	15	29	44	67
17	23	16	28	44	67
20	Übergang zu wasserstoffbehandeltem MO(IV)octat				
22	23	16	28	44	67
24	23	17	30	47	64
26	23	16	26	42	68
28	23	16	28	44	67
29	Übergang zu Mo(CO) ₆ als Mo-Quelle				
30	16	14	23	37	72
31	16	13	18	31	77
32	16	12	17	29	78
35	16	13	18	31	77
37	16	12	17	29	78
39	16	12	17	29	78
42	16	12	17	29	78
43	16	13	18	31	77

Tabelle VII (Versuch 9)

Versuchs- dauer in Tagen	PPM Mo in Beschickung	PPM im Produktöl			% -Entfernung von Ni + V
		Ni	V	Ni + V	
4	16	16	26	42	68
5	16	14	25	39	70
6	16	14	23	37	72
7	16	13	23	36	73
8	16	13	22	35	73
10	16	13	23	36	73
11	16	13	23	36	73
13	16	14	23	37	72
14	16	13	23	36	73
16	16	14	24	38	71
17	16	12	19	31	77
18	16	12	19	31	77
19	16	12	19	31	77
20	16	14	20	34	74
21	16	14	21	35	73
23	16	12	18	30	77
25	16	11	16	27	80
36	16	10	14	24	82
37	16	9	13	22	83
38	16	10	13	23	83
41	16	10	14	24	82
43	16	10	14	24	82
44	Kein Mo zugegeben				
45	0	9	10	19	86
49	0	9	11	20	85
53	0	10	12	22	83
55	0	12	17	29	78
56	0	11	14	25	81
57	0	11	14	25	81
58	0	12	17	29	78
63	0	10	14	24	82
65	0	12	17	29	78

Unter Bezugnahme auf die Tabellen V und VI kann festgestellt werden, daß die prozentuelle Entfernung von Nickel plus Vanadin ziemlich konstant blieb. Keine Verbesserung wurde festgestellt, wenn unbehandeltes oder hydrierend behandeltes Molybdänoctoat in Versuch 8 eingeführt wurde. Am 29. Tag jedoch, an dem zu Molybdänhexacarbonyl als Molybdänquelle gewechselt wurde, kann festgestellt werden, daß eine signifikante Verbesserung auftrat. Betrachtet man nun Tabelle VII, so zeigt sich die typische Verbesserung der vorliegenden Erfindung in den ersten 43 Tagen. Ziemlich unerwartet fiel die Metallentfernung nicht sofort ab, als die Addition von Molybdän am 44. Tag beendet wurde und blieb in der Tat für die restlichen 21 Tage des Versuchs im wesentlichen konstant. Dies zeigt, daß eine periodische Einführung der Molybdänverbindung angewendet werden kann, nachdem Molybdän der Beschickung über einem bestimmten Zeitraum zugegeben wurde.

Es ist nicht bekannt, wie lange die vorteilhaften Wirkungen fortbestehen würden oder wie lange Molybdän zugegeben werden muß, bevor die periodische Einführung begonnen werden kann. Es ist jedoch klar, daß nach 43 Tagen die Molybdänzugabe abgebrochen werden kann und für mindestens 21 Tage keine Notwendigkeit besteht, Molybdän erneut zuzugeben.

Beispiel VI

Dieses Beispiel zeigt, daß nichtsulfidierter und vorsulfidierter frischer Katalysator D annähernd die gleiche anfängliche Demetallisierungsaktivität in relativ kurzen Versuchen aufweist, die im wesentlichen gemäß dem Verfahren nach Beispiel I ausgeführt wurden. Die Beschickung war Monagas Rohöl (ohne gelöste Molybdänverbindungen). Die einschlägigen Verfahrensparameter und analytischen Ergebnisse sind in Tabelle VII zusammengefaßt.

Tabelle VIII

Versuch	LHSV (cm ³ /cm ³ -h)	Temp. (°C)	Katalysator	Versuchs- dauer in Stunden	Beschickung			Produkt			Entfernung von Ni + V (%)
					Vanadium (ppm)	Nickel (ppm)	Ni + V (ppm)	Vanadium (ppm)	Nickel (ppm)	Ni + V (ppm)	
10	1,51	425	unsulfidierter Katalysator D	4,3	57	275	332	29	99	125	62
11	1,51	425	prä-sulfidierter Katalysator D	2,0	65	220	285	34	91	125	56
10	1,00	425	unsulfidierter Katalysator D	3,0	57	275	332	25	81	106	68
11	1,00	425	prä-sulfidierter Katalysator D	2,3	65	220	285	17	40	57	80
10	1,51	400	unsulfidierter Katalysator D	2,0	57	275	332	44	164	208	37
11	1,50	400	prä-sulfidierter Katalysator D	1,9	65	220	285	45	175	220	23
10	1,01	400	unsulfidierter Katalysator D	3,0	57	275	332	39	134	173	48
11	1,02	400	prä-sulfidierter Katalysator D	2,5	65	220	285	42	132	174	39
10	0,48	400	unsulfidierter Katalysator D	6,0	57	275	332	27	88	115	65
11	0,46	400	prä-sulfidierter Katalysator D	6,0	65	220	285	19	64	83	71

¹⁾ Bedingungen wurden am Ende jeder spezifizierten Versuchszeit geändert und dann der Versuch fortgesetzt.

Wenn auch der vorsulfidierte Katalysator den nichtsulfidierten Katalysator nicht sehr stark übertrifft, wie in Tabelle VIII gezeigt, ist die Vorsulfidierung doch bevorzugt, da angenommen wird, daß die Leistung bei langen Versuchen durch Vorsulfidierung erhöht wird.

Beispiel VII

Dieses Beispiel zeigt die Regeneration eines im wesentlichen verbrauchten, sulfidierten Katalysators D durch Addition von Mo(CO)₆ zur Beschickung, im wesentlichen gemäß Beispiel I, mit der Ausnahme, daß die Menge an Katalysator D 10 cm³ war. Die Beschickung war ein überkritisches Monagas-Ölextrakt mit etwa 28 bis 35 ppm Ni, etwa 101 bis 113 ppm V, etwa 3,0 bis 3,2 Gew.-% S und etwa 5 Gew.-% Ramsbottom-Kohlenstoff. Die Raumgeschwindigkeit bezogen auf den Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde (LHSV) der Beschickung betrug etwa 5,0 cm³/cm³ Katalysator/h; der Druck betrug etwa 15,5 MPa (2250 psig); die Wasserstoffbeschickungsrate war etwa 0,18 m³ H₂/l Öl (100 SCF/bbl); und die Reaktortemperatur betrug etwa 413°C (775°F). Während der ersten 600 Stunden der Strömung war kein Mo(CO)₆ in der Beschickung vorhanden; danach wurde Mo(CO)₆ zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle IX zusammengefaßt.

Tabelle IXVersuchs-
dauer in
Tagen *

Beschickung

Produkt

	Zugeg. Mo (ppm)	Ni (ppm)	V (ppm)	(Ni + V) (ppm)	Ni (ppm)	V (ppm)	(Ni + V) (ppm)	%-Entfernung von (Ni + V)
46	0	35	110	145	7	22	29	80
94	0	35	110	145	8	27	35	76
118	0	35	110	145	10	32	42	71
166	0	35	110	145	12	39	51	65
190	0	32	113	145	14	46	60	59
238	0	32	113	145	17	60	77	47
299	0	32	113	145	22	79	101	30
377	0	32	113	145	20	72	92	37
430	0	32	113	145	21	74	95	34
556	0	29	108	137	23	82	105	23
586	0	29	108	137	24	84	108	21
646	68	29	103	132	22	72	94	29
676	68	29	103	132	20	70	90	32
682	117	28	101	129	18	62	80	38
706	117	28	101	129	16	56	72	44
712	117	28	101	129	16	50	66	49
736	117	28	101	129	9	27	36	72
742	117	28	101	229	7	22	29	78
766	117	28	101	129	5	12	17	87

Die Daten in der Tabelle IX zeigen, daß die Demetallisierungsaktivität eines im wesentlichen verbrauchten oder desaktivierten Katalysators (Entfernung von [Ni + V] nach 586 Stunden: 21 %) durch Mo-Zugabe über etwa 120 Stunden (5 Tage) beträchtlich gesteigert wurde, auf etwa 87% Entfernung von (Ni + V). Zu dem Zeitpunkt, als die Mo-Zugabe begann, hatte der desaktivierte Katalysator eine Metall (Ni + V)-Beladung von etwa 34 Gew.-% (d. h. das Gewicht des frischen Katalysators hatte durch die Anreicherung von Metallen um 34 % zugenommen). Bei Beendigung des Testversuchs betrug die Metallbeladung (Ni + V) etwa 44 Gew.-%. Die Schwefelentfernung wurde nicht signifikant von der Zugabe von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ beeinflusst.

Entsprechende Variationen und Modifikationen innerhalb des Bereichs der Offenbarung der der Erfindung beigefügten Ansprüche sind möglich.

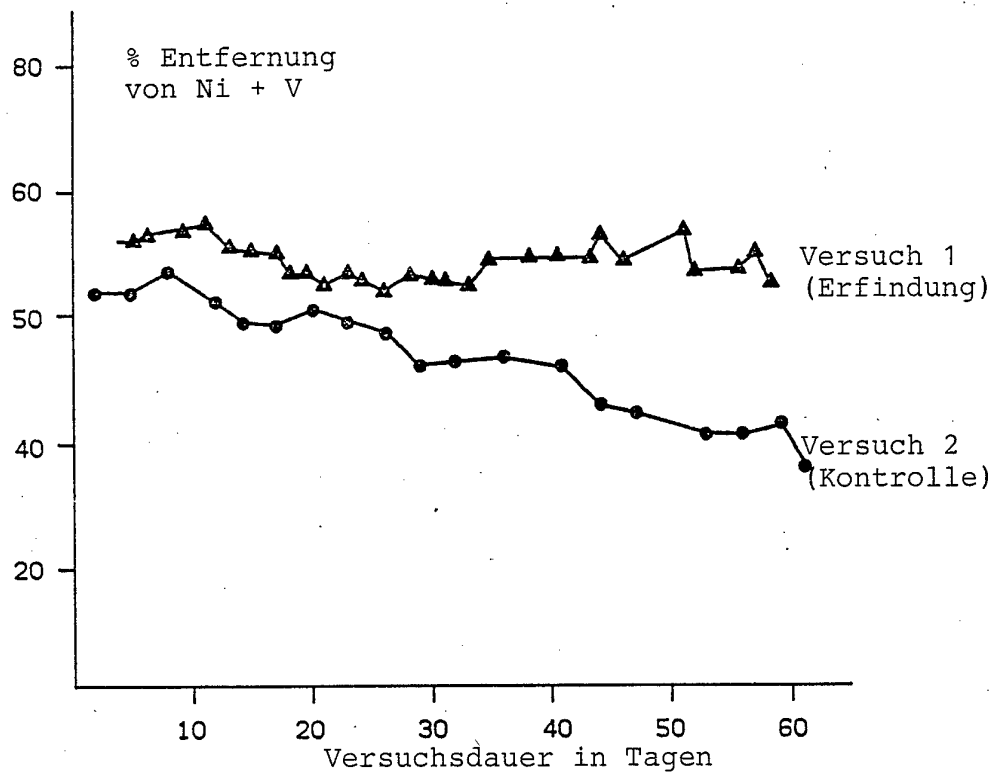


FIG. 1

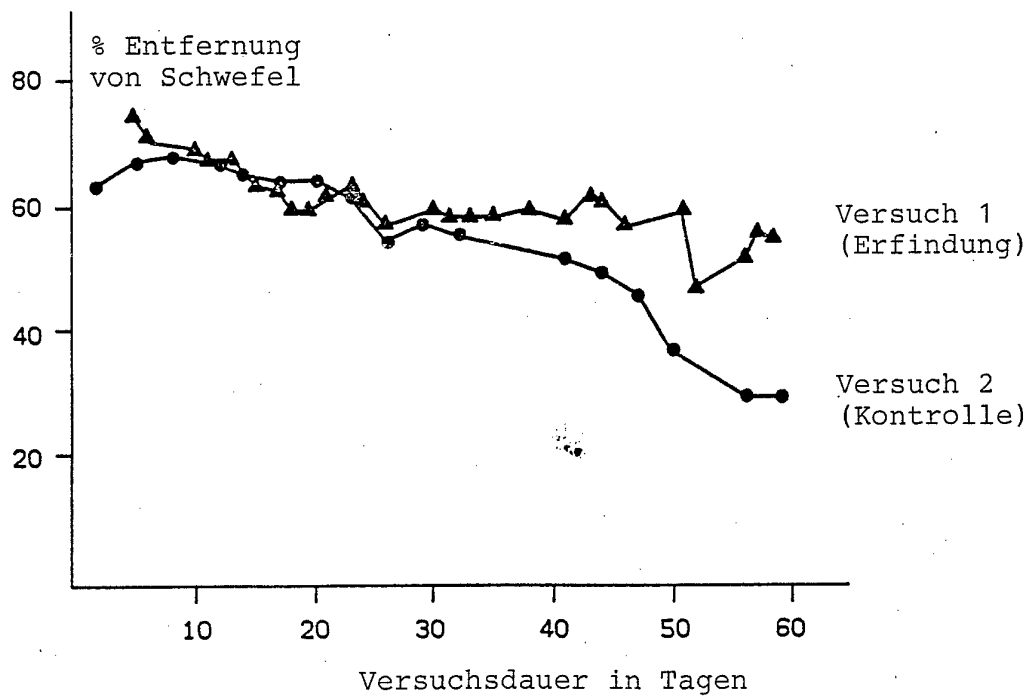


FIG. 2

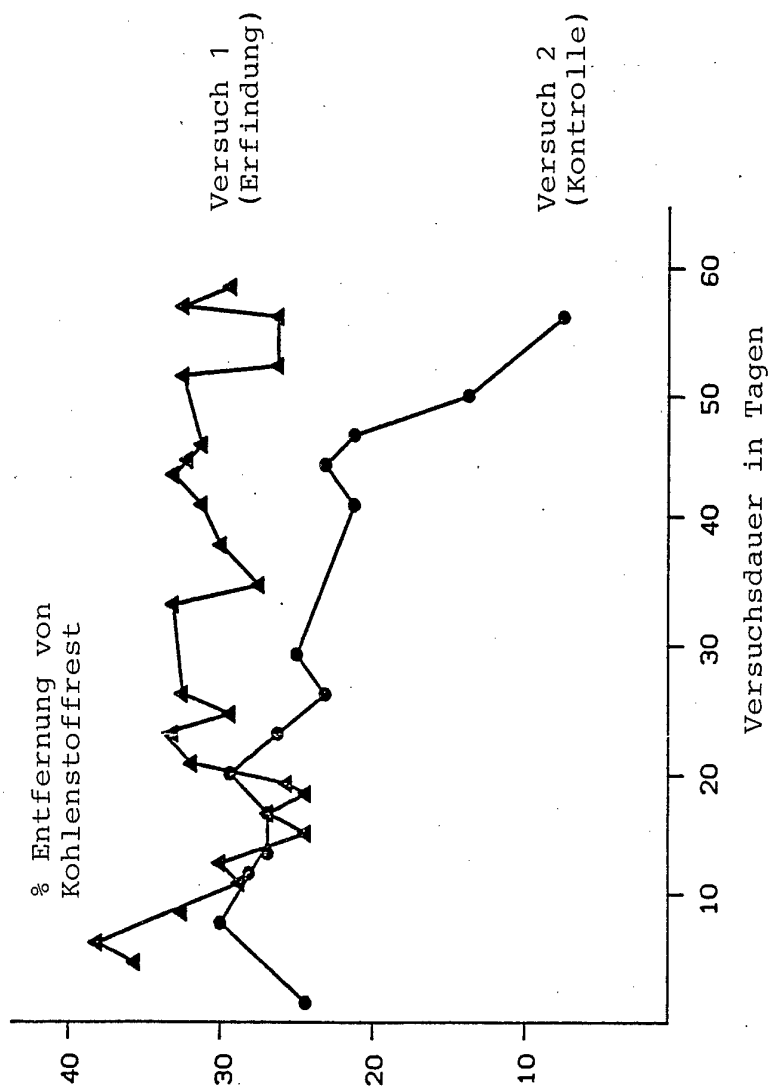


FIG. 3

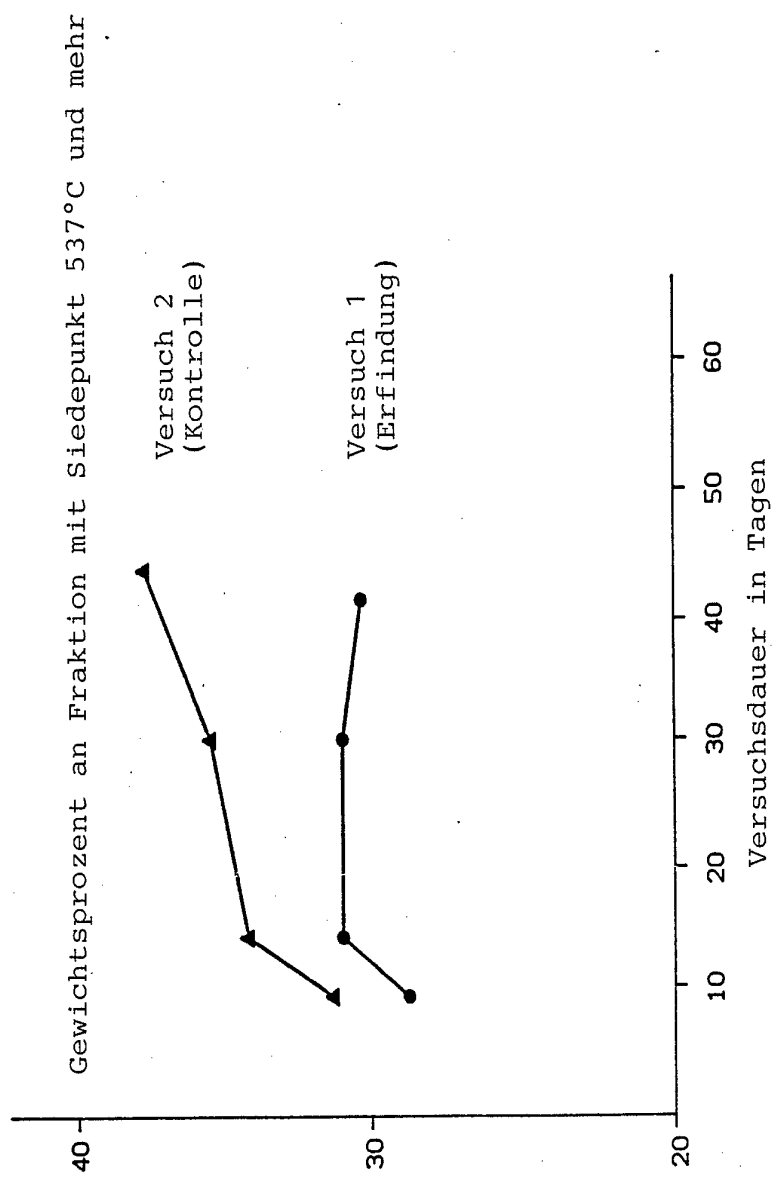


FIG. 4