



(11) **EP 2 479 242 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.07.2012 Patentblatt 2012/30

(51) Int Cl.:
C10G 45/08 (2006.01) **C10G 45/12** (2006.01)
C10G 65/02 (2006.01) **B01J 35/04** (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) **B01J 21/12** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11151377.6**

(22) Anmeldetag: **19.01.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(72) Erfinder:
• **Schüppel, Andreas**
04416 Markkleeberg (DE)
• **John, Heino Dr.**
06120 Halle (S.) (DE)
• **Bongardt, Tim Dr.**
04416 Markkleeberg (DE)

(71) Anmelder: **Puralube Germany GmbH**
06729 Elsteraue (DE)

(74) Vertreter: **Vossius & Partner**
Siebertstrasse 4
81675 München (DE)

(54) **Verfahren zum hydrierenden Verarbeiten von stark mit anorganischen Bestandteilen verunreinigten Kohlenwasserstoffen**

(57) Bei dem Verfahren zum Abscheiden von Sedimenten und Katalysatorgiften aus insbesondere mit anorganischen Bestandteilen verunreinigten Kohlenwasserstoffen werden die verunreinigten Kohlenwasserstoffe in einem Festbettreaktor einer hydrierenden Verarbeitung unterzogen. Der Festbettreaktor weist als Hauptkomponenten Al_2O_3 , SiO_2 und Elemente der 1. Haupt-

gruppe des Periodensystems auf und kann optional mit Hydrierkomponenten beladen sein. Der verunreinigte Kohlenwasserstoff wird über ein Bett von festen Teilchen aus einer Kombination von Adsorbens und Katalysator geleitet, das supermakroporöses Alkalialumosilikat mit Poren von 0,01 bis 3 mm Durchmesser enthält.

EP 2 479 242 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur hydrierenden Verarbeitung stark verunreinigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere unter Verwendung von festen Teilchen als Schutzkatalysator und Adsorbens mit dem Ziel der Gewinnung hochwertiger Schmierstoffe, Lösungsmittel und Brennstoffe. Die eingesetzten Kohlenwasserstoffe können beliebige kohlenstoffhaltige Abfallströme, Erdölprodukte, Kohlenwasserstofföle natürlichen oder künstlichen Ursprungs, beliebige, aus Biomasse abgeleitete flüssige Öle, wie zum Beispiel Pyrolyseöl, das nicht destillierbare Komponenten enthält, sein. Typischerweise enthalten die verunreinigten Kohlenwasserstofffraktionen Feststoffe, wie zum Beispiel Metall- und Heteroatomverbindungen, des Phosphors, Arsens, Nickels, Vanadiums, Eisens, Bleis u. a., aber auch Siliziumdioxid, das z. B. in Teersanden vorhanden ist. Es gibt eine breite Palette an wieder verwertbaren verunreinigten Ölen, wie Hydraulikflüssigkeiten, Wärmeträgermedien, Motorschmierstoffe und Schneidöle, die wieder verwertbar sein könnten. Pyrolyseöl entsteht bei der schnellen Erhitzung von Materialien in Sauerstoffumgebung, wobei sich Kohlenwasserstoffe enthaltende Flüssigkeit bilden. Wenn Kunststoffe, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol, die aus Olefinmonomeren hergestellt werden, durch Pyrolyse depolymerisiert werden, entstehen aliphatische Kohlenwasserstoffe, die Feststoffe, wie zum Beispiel Additivmetalle und fein verteilten Staub enthalten.

[0002] Solche, mit anorganischen Inhaltstoffen und Heteroatomverbindungen verunreinigten, Kohlenwasserstoffströme sind für Katalysatoren und Ausrüstungen, die bei der hydrierenden Verarbeitung der Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, nachteilig. Sie verstopfen das Katalysatorbett und vergiften die Katalysatoren. Daher besteht ein großer Bedarf an Materialien, die Katalysatorgifte und Schmutz aufnehmen und den Hauptkatalysator vor diesen schädlichen Stoffen schützen können.

[0003] Aus der US 7,638,040 und der entsprechenden DE 10 2008 022 098 A1 ist ein Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus verunreinigten Kohlenwasserstoffen für die wirtschaftliche Verwertung zu Schmierstoffen, Lösungsmitteln und Brennstoffen bekannt. Verunreinigte Kohlenwasserstoffe enthalten nicht destillierbare Komponenten, wie zum Beispiel wasserstoffarme Kohlenwasserstoffe mit hoher Molekülmasse, Metallverbindungen und Feststoffe, die beim Einsatz dieser Öle im hydrierenden Verfahren schädlich sind. Der größte Teil der Verunreinigungen wird abgeschieden, indem die verunreinigten Kohlenwasserstoffe mit einem Strom von heißem Wasserstoffgas in Kontakt gebracht werden, wobei wenigstens ein Teil der Kohlenwasserstoffkomponenten aus den verunreinigten Kohlenwasserstoffen schlagartig verdampft. Die verdampften Kohlenwasserstoffe werden abgezogen und die verbleibende heiße Flüssigkeit wird in eine Strippereinheit überführt, wo überhitzter Wasserdampf verwendet wird, um zusätzliche Kohlenwasserstoffe aus der Flüssigkeit in einem zweiten Dampfstrom abzustreifen. Der zweite Dampfstrom wird gekühlt, um den Kohlenwasserstoffanteil des Dampfes als Flüssigkeit in einem Heißabscheider zu kondensieren und den Wasserdampf abzutrennen.

[0004] Die so gewonnenen Flüssigkeitsströme enthalten noch Anteile störender Verunreinigungen. Sie werden mit dem Wasserstoff aus dem Verdampfungsabscheider vermischt und passieren einen Reaktor, in dem der größte Teil der für die hydrierende Umwandlung schädlichen Substanzen an einem Hydrodemetallisierungskatalysator aufgefangen werden sollen. Der so von schädlichen Kontaminanten abgereicherte Kohlenwasserstoffstrom gelangt anschließend in einen zweiten Reaktor, in dem er an einem Hydroverarbeitungskatalysator hydrierend behandelt wird. Der Ablaufstrom wird kondensiert, um ein geeignetes qualitätsgerechtes Öl zu erhalten. Der zurückbleibende gasförmige Anteil enthält Wasserstoff, der nach Abtrennung von H₂S und anderen gasförmigen Bestandteilen als Kreislaufgas wieder rückgeführt wird.

[0005] Das oben beschriebene Verfahren soll die gewünschte Demetallisierung des verunreinigten Kohlenwasserstoffs gestatten und umfasst unter anderem Dehalogenierung, Entschwefelung, Denitrifikation, Olefinsättigung, Abscheidung organischen Phosphors, organischer Siliziumverbindungen und die Umwandlung der Sauerstoffverbindungen.

[0006] Die bevorzugte Zusammensetzung des oben beschriebenen Hydrodemetallisierungskatalysators ist ein anorganisches Oxidmaterial. Poröse oder nichtporöse Katalysatoren können unter anderem sein: Siliziumdioxid, Tonerde, Titandioxid, Zirkondioxid, Kohlenstoff, Siliziumcarbid, Siliziumdioxid-Tonerde, Diatomeenerde, Ton, Magnesiumoxid, Aktivkohlenstoff und Molekularsiebe. Siliziumdioxid-Tonerde ist ein Material, das amorph oder kristallin sein kann und aus Siliziumdioxid-Struktureinheiten besteht, die jedoch nicht nur ein physikalisches Gemisch aus Siliziumdioxid und Tonerde darstellen. Ein Gemisch aus verschiedenen Hydrodemetallisierungs-Katalysatoren kann in Abhängigkeit von der Materialquelle für den Kohlenwasserstoff-Einsatzstrom verwendet werden. Eine komplexe Kohlenwasserstoff-Einsatzstrom-Mischung kann ein Gemisch von Katalysatoren aufgrund der Art der abzuscheidenden Metalle und Feststoffe erfordern. In einem anderen Ausführungsbeispiel umfasst der Katalysator ein auf dem anorganischen Oxidmaterial abgeschiedenes Metall. Geeignete auf dem Träger für Hydrodemetallisierungsaktivität abgeschiedene Metalle in Form von chemischen Verbindungen dieser Metalle sind unter anderem solche der Gruppen VIB und VIII des Periodensystems der Elemente, zum Beispiel Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Wolfram (W), Eisen (Fe), Ruthenium (Ru), Osmium (Os), Kobalt (Co), Rhodium (Rh), Iridium (Ir), Nickel (Ni), Palladium (Pd) und Platin (Pt). Die Menge der aktiven metallischen Komponente ist abhängig von dem jeweiligen Metall und den physikalischen und chemischen Eigenschaften des jeweiligen Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials. Die aus der Gruppe VIB ausgewählten metallischen Komponenten liegen im All-

gemeinen in einer Menge von ein bis 20 Gewichtsprozent des Katalysators vor, die metallischen Komponenten der Eisengruppe der Gruppe VIII liegen im Allgemeinen in einer Menge von 0,2 bis zehn Gewichtsprozent des Katalysators vor, und die Edelmetalle der Gruppe VIII liegen im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis fünf Gewichtsprozent des Katalysators vor. Es ist weiterhin vorgesehen, dass der Hydrodemetallisierungskatalysator wenigstens eine der folgenden Komponenten umfassen kann: Caesium, Francium, Lithium, Kalium, Rubidium, Natrium, Kupfer, Gold, Silber, Kad-

5

mium, Quecksilber und Zink.
[0007] Die bevorzugte Zusammensetzung eines in dem Hydroverarbeitungsreaktor vorhandenen Hydroverarbeitungs-katalysators kann im Allgemeinen als wenigstens ein Metall enthaltend charakterisiert werden, welches Hydrierungs-aktivität aufweist, kombiniert mit einem geeigneten feuerfesten anorganischen Oxidträgermaterial entweder syntheti-

10

schischen oder natürlichen Ursprungs.
[0008] Die bekannten Hydrodemetallisierungskatalysatoren erlauben jedoch nur kurze Laufzeiten einer technischen Anlage von zum Beispiel nur einem Monat, wenn die nichtorganischen Inhaltstoffe der verunreinigten Öle, wie zum Beispiel Sedimente und Verbindungen des Phosphors und/oder Arsens, so erheblich hoch sind, dass sie zur schnellen Deaktivierung des Hydrodemetallisierungskatalysators im ersten Reaktor und des Hydrobehandlungskatalysators im zweiten Reaktor führen. Die anorganischen Inhaltstoffe lösen schwere Behinderungen des Anlagenbetriebs aus. Solche schwerwiegenden Nachteile sind:

15

- Verstopfung des Katalysatorbetts mit anorganischen Sedimenten, die zu einem hohen Differenzdruck, zum vorzei-
- 20 • Vergiftung der Hydrierkatalysatoren durch die anorganischen Inhaltstoffe, wie Phosphor, Arsen, Blei und weitere Metalle,
- Austreten von anorganischen Produkten, wenn sie die Katalysatorschichten durchlaufen und Übergang in das Abwasser, das dadurch mit erhöhten Konzentrationen schädlicher Substanzen kontaminiert wird und nicht auf normalem Wege entsorgt werden kann,
- 25 • schließlich Minderung der Produktqualitäten durch das Nachlassen der Katalysatoraktivität

20

25

[0009] Zum Abfangen von anorganischen Verunreinigungen aus schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffströmen werden Demetallisierungskatalysatoren als Katalysatorformkörper auf Basis von Aluminiumoxid oder Alumosilikat als Träger, zum Beispiel nach der EP 0435310 A, verwendet, die Nickel und/oder Kobalt in Kombination mit Molybdän- oder Wolf-

30

ramverbindungen enthalten. Die Hydrierkomponenten liegen in der Reaktionsatmosphäre in Form von Ni_3S_2 bzw. Co_9S_8 und MoS_2 bzw. WS_2 vor. Zur Erhöhung der Aufnahme von Schmutz bzw. anorganischen feinen Partikeln wird das Lückenvolumen durch Profilierung der Katalysatorformlinge vergrößert, zum Beispiel durch Anwendung eines Ringprofils oder eines dreiarmligen Profils, das um die Längsachse verdreht ist. Zum Abfangen des Katalysatorgifts Arsen aus arsenorganischen Verbindungen werden Zusammensetzungen mit einem hohen Nickelgehalt verwendet, um Arsen als

35

$NiAs$ zu binden. Die Porengrößen der Katalysatoren liegen bei 15 bis 100 nm.

[0010] Ähnliche Zusammensetzungen, spezifische Oberflächen und Porengrößen werden für die Entfernung von Kontaminanten zum Beispiel in der WO 2004/101713 und in der US 6,759,364 genannt. Diese, von den üblichen schwefelfesten Hydroraffinationskatalysatoren abgeleiteten Hydrierkatalysatoren besitzen spezifische Oberflächen von über $10\text{ m}^2/\text{g}$, meistens zwischen 150 und $300\text{ m}^2/\text{g}$, sind daher zu engporig, um große Mengen an anorganischem Material in ihrem Innern einzusammeln. Sie nehmen auch relativ wenig Phosphor aus flüchtigen Phosphorverbindungen auf.

40

[0011] Beim Einsatz solcher Katalysatoren zur hydrierenden Verarbeitung von Ölen, die hohe Mengen an organischen Phosphorverbindungen und organisch gebundenen Metallen enthalten, werden diese nicht ausreichend lange vor dem eigentlichen Hydrierkatalysator zurückgehalten. Der Hydrierkatalysator wird schnell vergiftet, deaktiviert und erzielt keine ausreichend langen Laufzeiten. Der Wechsel der teuren Katalysatorfüllungen ist schon nach relativ kurzer Zeit fällig.

45

[0012] Aus der US 7,638,455 B2 und der entsprechenden DE 10 2007 011 471 ist eine Katalysatorkombination zur hydrierenden Verarbeitung von verunreinigten Kohlenwasserstoffölen bekannt, bei der in der ersten Reaktionszone ein Katalysator zur Hydrodemetallisierung eingesetzt wird, der eine bimodale Porenverteilung aufweist. Er enthält Poren mit einem Durchmesser von 3 bis 10 nm mit einem Porenvolumen von $0,25$ bis $0,35\text{ cm}^3/\text{g}$ und zusätzlich Poren mit einem Durchmesser von 1000 bis 10000 nm = $1,0$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$ = $0,001$ bis $0,01\text{ mm}$ mit einem Porenvolumen von $0,25$ bis $0,35\text{ cm}^3/\text{g}$. Auch dieser Katalysator kann nicht die erheblich hohen Mengen an Metallen und Phosphor aufnehmen, da die zur Aufnahme der anorganischen Verbindungen zur Verfügung stehenden Porendurchmesser und das Poren-

50

volumen nicht groß genug sind und einige Reaktanden aus den hydrierten Kohlenwasserstoffströmen, wie Phosphorverbindungen, nicht ausreichende mit der chemischen Zusammensetzung der Katalysatormasse reagieren können.
[0013] EP 0260826 A beschreibt Katalysatoren oder Vorläufer dafür aus einem Keramikkörper mit Schaumstruktur. Die Katalysatoren sind für verschiedene Zwecke geeignet und enthalten unter anderem Aluminiumoxid und ein Alkalioxid. Zusätzlich kann das Material noch Hydriermetallverbindungen enthalten. Die beschriebenen Katalysatoren sind aber nicht für die Aufnahme von Schmutz und Katalysatorgiften geeignet und nicht dafür vorgesehen.

55

[0014] Aus der DE 101 34 524 A1 sind Katalysatorträger auf Aluminiumoxid-/Silikatbasis bekannt, die im Makro- und

Mikrobereich eine gerichtete, durchgängige Porenstruktur aufweisen. Dieses Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass schlickerförmige Massen auf Aluminiumoxid-/Silikatbasis unter Verwendung von üblichen Modifizierungsmitteln, Bindemitteln und Thixotropiermitteln bei Temperaturen unter 100 °C und pH-Werten von 7 bis 12 mit Metallpasten oder -pulvern aufgeschäumt werden. Das aufgeschäumte keramische Material wird anschließend getrocknet und bei Temperaturen von 900 bis 1800 °C gebrannt. Das beschriebene Material hat jedoch für die Umwandlung von organischen Heteroatomverbindungen und die Fixierung der entstehenden Verbindungen keine Wirksamkeit, so dass die Katalysatorgifte weiterhin in das Bett des Hydrierkatalysators gelangen.

[0015] Aus der WO 99/03561 A1 ist zur Aufnahme von festen partikelförmigen Fremdkörpern aus kontaminierten Kohlenwasserstoffströmen in einer Hydroraffinieranlage die Anwendung einer Schicht supermakroporösen Keramikmaterials, unter anderem auf Basis von Siliziumdioxid-Aluminiumoxid, bekannt. Dieses Keramikmaterial kann auch eine Beschichtung aus porösem Aluminiumoxid und einem Metall aus der Gruppe VIB oder VIII enthalten.

[0016] Diese Materialien sind vorrangig dazu geeignet, in großen Poren feste, anorganische Verbindungen aufzusammeln, zum Beispiel anorganische Si-haltige Sedimente, Partikel aus Zinkphosphat oder Zinkphosphid, nicht dagegen größere Mengen an Phosphor aus flüchtigen phosphororganischen Verbindungen oder Phosphorwasserstoffverbindungen. Des Weiteren können sie nicht gelöste metallorganische Verbindungen umwandeln und dann aufnehmen. Die letzteren gehen durch das Wächterbett aus poröser Keramik und erniedrigen weiterhin die Wirksamkeit der danach angeordneten Hydrierkatalysatoren. Die Anordnung einer solchen Schutzschicht verlängert zwar die Laufzeit einer Katalysatorfüllung, aber eine mittlere Laufzeit von zum Beispiel drei Monaten ist technisch nicht optimal.

[0017] EP 0412862 A1 beschreibt ein auf Nickel basierendes Absorbens zur Entfernung von Phosphor und Arsen aus flüssigen Kohlenwasserstofffraktionen. Dies betrifft eine Masse zur Aufnahme von Phosphor, die aus 40 bis 97 Masse-% eines porösen Trägers besteht, der wiederum 40 bis 98,5 Masse-% Aluminiumoxid und 1,5 bis 60 % Oxide des Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn im Aluminiumoxid gelöst enthält, sowie, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, 3 bis 40 Masse-% Nickeloxid, welches durch Austausch oder durch Abscheidung auf dem Träger gebracht und nicht in Aluminat umgewandelt wird. Die Massen werden im Allgemeinen bei 600 °C bzw. zwischen 750 und 800 °C thermisch aktiviert. Danach werden sie zur Behandlung von vorzugsweise flüssigen Kohlenwasserstofffraktionen bei Temperaturen zwischen 110 und 280°C und 1 bis 100 bar in Wasserstoffatmosphäre eingesetzt. Die nach dem EP 0412862 hergestellten Absorptionsmassen sind in der Lage, aus einem Kohlenwasserstoffstrom, der zum Beispiel 500 ppb Phosphor in Form von Trimethylphosphin und 500 ppm Schwefel in Form von schwefelorganischen Verbindungen enthält, den Phosphorgehalt bis auf < 100 ppb über 500 Stunden lang abzusenken. In Gegenwart höherer Schwefelmengen und bei längeren Laufzeiten verliert dieser Katalysator jedoch seine Aktivität und kann nur noch wenig Phosphor aufnehmen, da das Nickel zu Nickelsulfid und Nickelarsenid umgewandelt wird und dann für die hydrierende Umwandlung der phosphororganischen Verbindungen keine stabile schwefelfeste Hydrierkomponente mehr darstellt.

[0018] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Verarbeitung von insbesondere stark mit anorganischen Bestandteilen verunreinigten Kohlenwasserstoffen die anorganischen Inhaltstoffe katalytisch besser als bisher bekannt umzuwandeln und gleichzeitig die Aufnahme der anorganischen Verbindungen zu gewährleisten. Durch das neue Schutzmaterial sollen Schmutzteilchen und Katalysatorgifte herausfiltriert, chemisch umgesetzt und wirksam fixiert werden, sodass der Hydrierkatalysator besser geschützt wird. Daraus ergeben sich deutliche Vorteile für den Hydrierprozess und die Verlängerung der Laufzeiten von Katalysatorbefüllungen.

[0019] Zur Lösung dieser Aufgabe werden erfindungsgemäß Katalysatoren und Adsorbentien in Form von festen Teilchen zur hydrierenden Verarbeitung von stark mit anorganischen Bestandteilen verunreinigten Kohlenwasserstoffen in Festbettreaktoren zum Abscheiden von Sedimenten und Katalysatorgiften eingesetzt. Dabei wird der verunreinigte Kohlenwasserstoff über ein Bett von Teilchen aus einer Kombination von Adsorbens und Katalysator geleitet wird, die aus supermakroporösem Alkalialumosilikat bestehen und optional mit Hydrierkomponenten beladen sind.

[0020] Geeignete Katalysatoren sind z. B. in der gleichzeitig eingereichten EP-Patentanmeldung der Euro Support Catalyst Group B.V., Amersfoort, NL mit dem Titel "Katalytisch aktives Material für die Hydrierungsbehandlung von Kohlenwasserstoffen" beschrieben.

[0021] Das in Hydrierreaktoren angeordnete Bett kann erfindungsgemäß aus einer Schicht aus Alkalialumosilikat und einer nachfolgend angeordneten Schicht aus hydriermetallbeladenem Alkalialumosilikat angeordnet sein. Es ist auch möglich, das gesamte Bett mit einem hydriermetallbeladenem Alkalialumosilikat zu belegen.

[0022] Im erfindungsgemäß eingesetzten Alkalialumosilikat kann das Verhältnis von SiO₂ zu Al₂O₃ 5 : 95 bis 80 : 20, ausgedrückt in Masse-%, betragen. Als Alkalibestandteile des Alumosilikats eignen sich Verbindungen von Elementen der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wie Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O und/oder Cs₂O. Vorzugsweise enthält das Alkalialumosilikat 1 bis 30 Masse-% Na₂O und/oder K₂O.

[0023] Das erfindungsgemäß eingesetzte Alkalialumosilikat enthält 0 bis 10 Masse-% eines Elements der VI. Nebengruppe des PSE und/oder 0 bis 10 Masse-% der VIII. Gruppe des PSE. Das Alkalialumosilikat enthält als Elemente der VIII. Gruppe des PSE 0,0 bis 10 Masse-% Eisen, Nickel und/oder Kobalt und als Elemente der VI. Nebengruppe des PSE 0,0 bis 10 Masse-% Molybdän und/oder Wolfram.

[0024] Das erfindungsgemäß eingesetzte Alkalialumosilikat kann in Teilchen von 3 bis 50 mm Durchmesser von

beliebiger Form angewendet werden. Es weist ein Porenvolumen von 0,6 bis 1,5 cm³/g auf, das vorwiegend in Poren mit Durchmessern von 0,01 bis 3,0 mm vorliegt. Seine spezifische Oberfläche liegt unter 10 m²/g.

[0025] Das Alkalialumosilikat wird beispielsweise hergestellt, indem ein Schlicker aus Aluminiumoxiden und Silikaten durch Vermischen der pulverförmigen Komponenten mit Wasser und Hilfsmitteln zur Stabilisierung erzeugt und Luft unter Ausbildung von feinen blasenförmigen Hohlräumen eingerührt wird, die Masse in Formen gegossen, langsam getrocknet, um das Wasser zu entfernen, wobei das durchgehende Porensystem von großen Poren gebildet wird, und bei Temperaturen zwischen 900 und 1800 °C unter Bildung von Mullit kalziniert wird. Die Herstellung solcher als Schaumkeramik bekannter Materialien ist bekannt.

[0026] Das so hergestellte supermakroporöse Alumosilikat wird anschließend mit der Alkalimetallverbindung imprägniert und thermisch nachbehandelt, Man kann aber auch eine Alkaliverbindung in den Schlicker einbringen, so dass die angestrebte Konzentration der Alkaliverbindungen schon erreicht wird.

[0027] Das erfindungsgemäß verwendete Alkalialumosilikat kann mit Hydriermetallverbindungen beladen werden, vorzugsweise mit Elementen der VI. Nebengruppe und/oder VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente, wobei der Gehalt an Hydriermetallen bis etwa 20 Masse-%, vorteilhafterweise bis 10 Masse-%, betragen kann. Beispielsweise wendet man schwefelfeste Kombinationen der Hydriermetalle Molybdän und/oder Wolfram und Eisen, Kobalt oder Nickel an. Zur Einbringung dieser Hydriermetalle, z. B. durch Imprägnierung der festen Trägerteilchen mit Lösungen von Salzen der Hydriermetalle, können bekannte Verfahren angewendet werden.

[0028] Die Art der Beladung der festen, teilchenförmigen Kombination aus Katalysator und Absorptionsmittel mit Verbindungen von Elementen der I. Hauptgruppe sowie der VI. Nebengruppe und/oder VIII. Gruppe des PSE in Zusammensetzung und Konzentrationen kann in Abhängigkeit von den anorganischen Inhaltstoffen des eingesetzten, verunreinigten Kohlenwasserstofföls variiert werden.

[0029] Das erfindungsgemäß eingesetzte Alkalialumosilikat wird, wenn es die Hydriermetalle der VI. Nebengruppe und/oder VIII. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente enthält, vor dem Einsatz nach bekannten Methoden sulfidiert, z. B. durch Behandlung mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff oder durch Imprägnierung mit schwefelorganischen Verbindungen. Es kann aber auch in situ sulfidiert werden, indem Schwefelverbindungen in Wasserstoffatmosphäre angeboten werden. Es kann aber auch sofort eingesetzt werden; bei hohem H₂S-Partialdruck werden die Verbindungen von Metallen der VI. und/oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in Sulfide umgewandelt. Danach liegen die Metalle in Form ihrer Sulfide vor, die in den entsprechenden Kombinationen schwefelfeste Hydrierkatalysatoren darstellen.

[0030] Die Reaktionsbedingungen im anzuwendenden, verbesserten Verfahren sind z.B. übliche Bedingungen, wie:

- Gesamtdruck: 5 bis 200 bar
- H₂-Gehalt des KLG: 50 bis 90 Vol.-%
- Durchsatz: 3 bis 8 m³ pro kg Katalysator in der 3. Zone
- Temperaturen: 300 bis 560 °C, vorzugsweise 300 bis 360 °C

[0031] Ein besonderer Vorteil der verwendeten Alkalialuminat-Schaumkeramik besteht darin, dass sie große Poren und ein hohes Porenvolumen aufweist, durch das die Transportreaktionen ins Innere der Teilchen überhaupt nicht limitiert sind. So werden auch große Moleküle und agglomerierte, feine anorganische Stäube bis ins Innere der einzelnen Teilchen gespült und aus dem Kohlenwasserstrom heraus filtriert. Im Gegensatz zu den üblichen Demetallisierungskatalysatoren bestehen daher keine Restriktionen durch die Anwendung größerer Teilchen von Abmessungen mehrerer Zentimeter. Das sich in der Schüttung ergebende Lückenvolumen kann darüber hinaus nach Sättigung der Poren mit Schmutzpartikeln weiter für den Transport des Öls und des Wasserstoffs im Reaktor genutzt werden und wird zum Ende der Betriebsperiode mit weiteren Schmutzpartikeln aufgefüllt. Somit wird auch die frühzeitige Entwicklung von störenden Differenzdrücken über die Anlage vermieden.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform wird als verunreinigtes Kohlenwasserstofföl ein verbrauchtes Motorenöl verwendet, und in der ersten Zone des Betts der erfindungsgemäß angewendeten Kombination werden vorzugsweise Zinkphosphat und Zinkphosphid abgeschieden und in der zweiten Zone vorzugsweise flüchtige Phosphorwasserstoffverbindungen und phosphororganische Verbindungen an Alkalialumosilikat umgesetzt und der Phosphor vom Alkalialumosilikat chemisch gebunden. Dabei kann in der ersten Zone auch das supermakroporöse Alkalialumosilikat ohne Hydriermetallbeladung angewendet werden, während in der zweiten Reaktionszone das Alkalialumosilikat mit Hydriermetallbeladung angewendet wird. Es kann aber auch ein einziges Bett aus hydriermetallbeladenem Alkalialumosilikat angewendet werden.

[0033] Das verbrauchte Motorenöl enthält 1 bis 3 Masse-% Zinkdialkyldithiophosphat sowie weitere Additive, wie Kalziumsulfonat. Während des Gebrauchs nimmt das Motorenöl weitere Metallverbindungen des Bleis, Eisens, Chroms, Kupfers auf. Das im Motoröl enthaltene Additiv Zinkdialkyldithiophosphat bzw. dessen phosphorhaltige Zersetzungsprodukte gelangt wenigstens z. T. mit den verdampfenden Kohlenwasserstoffen in die Reaktoreinheiten (Ablagerungs- und Reaktionszonen) und wird in der ersten Zone als anorganische Verbindung sofort abgeschieden. In der zweiten

Reaktionszone werden die flüchtigen phosphororganischen Zersetzungsprodukte des Zinkdialkyldithiophosphats, hydrierend umgewandelt. Dabei entstehende Verbindungen, wie Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff, werden an der Kombination aus Katalysator und Absorptionsmittel, bestehend aus makroporösem Alkalialumosilikat, chemisch gebunden. Des Weiteren enthält das Öl metallorganische Verbindungen, zum Beispiel des Zinks, Eisens, Chroms, Kupfers und Arsens. Diese stellen unterschiedlich stark wirkende Gifte für die Hydrierkatalysatoren dar. Sie werden ebenfalls an der erfindungsgemäßen Kombination aus Katalysator und Absorptionsmittel, bestehend aus makroporösem Alkalialumosilikat, zersetzt. Anschließend werden sie in die chemische Struktur des Alkalialumosilikats eingebaut oder lagern sich als nach ihrer hydrierenden Zersetzung unter der Einwirkung von H_2S und Phosphorverbindungen als Sulfide, Phosphide und Phosphate im Innern der großen Kanäle ab. Auf der inneren Oberfläche der großen Poren übertragen die aufgebracht Verbindungen von Elementen der VI. Nebengruppe und der VIII. Gruppe des PSE ihre Hydrierwirkung auch über die während des Prozesses abgelagerten anorganischen Metallverbindungen weiterhin auf die hydrierend zersetzbaren Kohlenwasserstoff-Heteroatomverbindungen, so dass die Umwandlung in den durch ihre Größe gut zugänglichen Poren noch länger ablaufen kann. Sobald die großen Poren mit Ablagerungen aufgefüllt sind, kann sich noch Schmutz im Lückenvolumen der Katalysatorschüttungen ablagern, bis die Durchgängigkeit durch das Katalysatorbett zu zu starker Differenzdruckerhöhung führt. Phosphor wird in erster Linie vom Alkalialumosilikat gebunden; zusätzlich kann Phosphor auch von den bei der Herstellung aufgebracht Hydriermetallen und von den während des Prozesses eingelagerten Metallen, wie Zink, Eisen, Nickel, Kupfer, gebunden werden.

[0034] In Abhängigkeit vom Charakter der anorganischen Inhaltstoffe der verunreinigten Öle kann man zur Verlängerung der Laufzeiten die Länge der Zonen entsprechend verändern. Bei Gegenwart von mehr Verunreinigungen mit Sedimentcharakter ist die erste Zone zu verlängern, während bei Gegenwart von erst durch die Hydrierung zersetzbarer metallorganischer Verbindungen, die als Katalysatorgifte wirken können und gebunden werden müssen, bevor sie den Hydrierkatalysator erreichen, die zweite Zone verlängert werden muss.

[0035] Chlor, das in Form organischer Chlorverbindungen im Kohlenwasserstrom vorhanden ist, wird nur in minimaler Menge in der 2. Reaktionszone aufgenommen. Damit wird dieses Element entweder erst am Hydrierkatalysator in der 3. Zone zersetzt oder es passiert als Chlorwasserstoff die zweite Zone und die 3. Zone und wird nach dem Waschen überwiegend als HCl mit dem Waschwasser abgeschieden. Das Alkalialumosilikat belastet sich demnach nicht in unvorteilhafter Weise mit großen Mengen an chemisch gebundenem Chlor.

[0036] Das Alkalialuminat kann auch ohne Beladung mit Verbindungen von Elementen der VI. Nebengruppe und VIII. Gruppe des PSE eingesetzt werden. Aus dem Kohlenwasserstoffstrom aus verbrauchtem Motorenöl werden dann noch großen Mengen an Phosphorverbindungen aufgenommen. Die in den großen Poren des Alkalialumosilikats abgelagerten Metalle, wie zum Beispiel Zink, Nickel und Vanadium als Sulfide und Phosphide, können auch katalytisch aktiv werden und die weitere Hydrierung von metallorganischen Verbindungen bewirken. Die Hydrierwirkung wird auch nicht durch die Gegenwart von aufgenommenem Arsen oder Blei vollkommen unterdrückt, sondern die auf der inneren Oberfläche beim Herstellungsprozess aufgebracht Hydriermetalle übertragen ihre wasserstoffaktivierende Wirkung auch weiterhin auf die durchströmenden Moleküle.

[0037] Phosphor und Arsen werden offensichtlich bei den angewendeten Alkalialumosilikaten nicht an den Hydriermetallen, wie Nickel, fixiert, sondern in weit größerer Menge im alumosilikatischen Körper. Über den Mechanismus der Aufnahme können noch keine Aussagen getroffen werden. Da Arsen von der Alkalialumosilikat-Schaumkeramik auch dann aufgenommen werden kann, wenn sie mit nur geringen Hydriermetallgehalten kombiniert ist, entsteht ein zusätzlicher Vorteil durch die Vermeidung hoher Mengen an teuren Schwermetallverbindungen im verwendeten Schutzkatalysator.

Beispiele

Beispiel 1:

[0038] Vergleichsbeispiel nach dem Stand der Technik

- Bett 1: unbeladene, kommerziell verfügbare Alumosilikat-Schaumkeramik
- Bett 2: handelsüblicher Demetallisierungskatalysator
- Bett 3: handelsüblicher, leistungsfähiger, hydrierender Ni-Mo-Katalysator

[0039] Die Betten sind jeweils etwa gleich groß.

[0040] Rohstoff vor Bett 1: Aus verbrauchtem Motorenöl durch thermische Zersetzung und Destillation gewonnene Ölfraktion mit hohem Gehalt an anorganischen Anteilen:

[0041] Eigenschaften der Ölfraktion:

- Dichte (bei 15°C): 850 bis 900 kg/m^3

EP 2 479 242 A1

- Siedebereich: 100 bis 550°C
- Metallgehalt: 2 bis 10 mg/kg
- Phosphorgehalt: 10 bis 50 mg/kg
- Schwefelgehalt: 0,2 - 0,8 Masse-%
- Wassergehalt: < 15 Masse-%

[0042] Betriebsbedingungen:

- Gesamtdruck: 40 bis 100 bar
- H₂-Gehalt: 50 bis 90 Volumen-%
- Temperaturen: 300°C bis 500°C
- Durchsatz: 0,4 bis 1,0 Vol./ Vol.* h, bezogen auf alle drei Betten

[0043] Produkte nach Bett 2:

Metallgehalt: < 0,5 mg/kg (kleiner Nachweisgrenze)
Phosphorgehalt: < 0,5 mg/kg (kleiner Nachweisgrenze)

[0044] Die eingesetzten Kohlenwasserstofföle können aufgrund unterschiedlicher Herkunft in ihren Eigenschaften stark schwanken. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Öle und der Laufzeit müssen die Reaktionsbedingungen häufig geändert werden, um konstante Produktqualitäten zu erzielen.

[0045] Das Bett 1 mit der unbeladenen Schaumkeramik nimmt im Wesentlichen nur die Sedimente, wie Zinkphosphatteilchen, und wenig zusätzlichen Phosphor auf. Bett 2 mit dem konventionellen Hydrodemetallisierungskatalysator wird relativ schnell durch flüchtige Phosphorverbindungen und metallorganische Verbindungen gesättigt. Daraufhin deaktiviert der kommerzielle Hydrierkatalysator und liefert Hydrierprodukte, die nicht mehr standardgerecht sind. Außerdem erscheinen im Abwasser störende Produkte, in erster Linie Phosphorverbindungen, die eine normale Entsorgung nicht mehr zulassen. Die Laufzeit für die Katalysatorbefüllungen ist unbefriedigend und beträgt nur drei Monate bei einem Durchsatz von 2500 t Öl pro Kubikmeter Katalysator.

Beispiel 2:

[0046] Bei gleicher Anordnung der Betten wie in Beispiel 1 wurden in das Bett 2, das den gemäß Beispiel 1 konventionellen Hydrodemetallisierungskatalysator enthielt, Versuchsproben von jeweils einem Liter aus Vergleichsmaterialien und erfindungsgemäßen Alkalialumosilikaten eingebaut. Diese Proben wurden wie der gesamte Demetallisierungskatalysator während der gesamten Laufzeit des Katalysators vom Kohlenwasserstofföl durchströmt und nach Beendigung des Betriebslaufs mit dem Demetallisierungskatalysator ausgebaut und mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht.

[0047] Zur Herstellung der Proben aus Alkalialumosilikat wurde eine kommerziell verfügbare Schaumkeramik mit folgenden Eigenschaften durch Alkali- und Hydrierkomponentenbeladung modifiziert.

[0048] Eigenschaften der kommerziell verfügbaren, alkaliarmen Schaumkeramik:

Zusammensetzung in Masse-%, bezogen auf wasserfreie Substanz siehe Tabelle 1, Probe 1, frisch

Form	Quader mit Kantenlängen 2 x 2 x 5 cm	
Zugängliches Porenvolumen	0,9 cm ³ /g	
Porendurchmesser- verteilung	100 bis 300 μm	20 % des Porenvolumens
	300 bis 800 μm	50 % des Porenvolumens
	800 bis 2000 μm	30 % des Porenvolumens
Teilchendichte	0,75 g/cm ³	
Ladungsdichte	440 kg/m ³	
Spezifische Oberfläche	1 m ² /g	

[0049] Folgende Proben wurden auf der Grundlage der oben genannten Schaumkeramik hergestellt und in das 2. Bett der Hydrieranlage eingebaut:

- A) Unbehandelte, kommerziell verfügbare, alkaliarme Schaumkeramik mit oben genannter Zusammensetzung
- B) Kommerziell verfügbare, alkaliarme Alumosilikat-Schaumkeramik mit 3 % NiO + 9 % MoO₃ beladen

EP 2 479 242 A1

C) Kommerzielle Schaumkeramik, mit 10 % Na₂O beladen

D) Kommerzielle Schaumkeramik, wie oben angegeben, mit 5 % Na₂O und 3 % NiO + 9 % MoO₃ beladen

5 **[0050]** Die Proben A und B sind nicht erfindungsgemäß; die Proben C und D sind zusätzlich mit Alkali beladen und erfindungsgemäß. Die Analyseergebnisse der vier Proben A bis D, nach dem Ausbau und nach Absieben des in den Lückenvolumina abgelagerten Staubs, sind in Tabelle 1 im Vergleich mit der Zusammensetzung der frischen Proben zusammengestellt.

10 **[0051]** Es zeigt sich, dass durch die Alkalibeladung der Alumosilikat-Schaumkeramik die Wirksamkeit des Materials für die Aufnahme von Phosphor wesentlich gesteigert werden kann. Probe A enthält nur wenig native Alkalioxide. Deren Poren nehmen offensichtlich im Öl nur fein verteilte, agglomerierte Zink-Phosphorverbindungen adsorptiv auf. Dagegen zeigen die zusätzlich mit Alkali beladene Alumosilikat-Schaumkeramik C und besonders die zusätzlich noch mit Hydriermetallverbindungen beladene Alkalialumosilikat-Schaumkeramik D eine noch wesentlich gesteigerte Aufnahme an Phosphor.

15 **[0052]** Offensichtlich wird im Aufarbeitungs- und Hydrierprozess das Schmieröladditiv Zinkdialkyldithiophosphat zersetzt, wobei Zink mit Phosphor eine anorganische Verbindung bildet, in der Zink und Phosphor im atomaren Verhältnis von 1: 1 stehen. Zink und Phosphor werden dann unlöslich im Öl und lagern sich als Zink-Phosphorverbindung, vorwiegend als Zinkphosphat, im Katalysator ab. Zusätzlich entstehen aber bei der Zersetzung des Additivs weitere Phosphorverbindungen, die kein Zink enthalten. Die letzteren wurden bisher nicht ausreichend von den bisher bekannten Demetallisierungskatalysatoren aufgenommen und wandern, nachdem die Hydrierkatalysatoren mit Phosphor gesättigt sind, mit dem Öl durch den Reaktor und erscheinen schließlich im Hydrierprodukt. Das Alkalialumosilikat kann jedoch diese freien Phosphorverbindungen chemisch binden.

20 **[0053]** Zusätzlich fungiert das hydriermetallbeladene Alkalialumosilikat noch als Katalysator zur Zersetzung metallorganischer Verbindungen, z. B. des Bleis, Eisens und Kupfers. Nach der hydrierenden katalytischen Zersetzung verbleiben diese Metalle als Sulfide oder Phosphide und werden in den großen Poren der Alkalialumosilikat-Schaumkeramik fixiert und gesammelt. Weiterhin wird auch zusätzliches Zink als fixierte Verbindung abgeschieden, das vermutlich ebenfalls vorher noch als metallorganische Verbindung im Kohlenwasserstofföl vorlag.

25 **[0054]** Alle diese anorganischen Substanzen werden durch die Alkalialumosilikat-Materialien vor dem eigentlichen Hydrierkatalysator aufgesammelt und schützen letzteren vor vorzeitiger Vergiftung. Damit können die Qualitätskennziffern des Öls über eine wesentlich längere Zeit erfüllt werden.

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Zusammensetzung des ausgebauten konventionellen Demetallisierungskatalysators und der eingebauten Proben gemäß Beispiel 2

Zusammensetzung in Masse-%, bezogen nur auf anorganische Bestandteile, als Oxide berechnet										
Bestandteile	Demetallisierungskatalysator frisch	Demetallisierungskatalysator gebraucht	Probe A frisch	Probe A gebr.	Probe B frisch	Probe B gebr.	Probe C frisch	Probe C gebr.	Probe D frisch	Probe D gebr.
SiO ₂			66,3	55,4	58,4	46,0	59,2	37,7	55	25,5
Al ₂ O ₃			26,9	22,1	24,0	20,5	24,0	15,3	22	10,2
Trägerkomponente	82,0	70,8								
Na ₂ O		0,1	1,8	1,4	1,6	1,2	11,6	7,5	5	2,6
K ₂ O			4,4	3,6	3,0	2,3	3,9	2,4	3,0	1,3
CaO		0,2	0,3	0,2	1,0	0,1	0,2	0,6	1,0	2,2
NiO					3,0	2,3			3,1	1,3
MoO ₃					8,0	6,3			9,1	4,0
Oxidische Hydrierkomponenten	18,0	15,7								
FeO		0,1	0,2			0,3	0,5	0,7	0,5	0,8
P ₂ O ₅		10,0		15,0		16,0	0,1	32,0		44,8
ZnO		2,1		1,5		2,4		1,8		3,2
CuO						0,1				0,1
PbO						1,0		1,3		1,6
Cl										1,0
Andere				0,5	1,0	1,5	0,2	0,6	0,3	0,5
Summe			100	99,8		100,0	99,8	100		

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(fortgesetzt)

Bestandteile	Demetallisierungskatalysator frisch	Demetallisierungskatalysator gebraucht	Probe A frisch	Probe A gebr.	Probe B frisch	Probe B gebr.	Probe C frisch	Probe C gebr.	Probe D frisch	Probe D gebr.
Aufnahme von anorganischen Substanzen berechnet als Oxide in g/100 g Kat.		14		20		25		57		125

Beispiel 3

[0055] In diesem Beispiel wird die Aufnahme des besonders stark auf die Hydrierkatalysatoren vergiftend wirkenden, deren Phosphor ähnlichen Elements Arsen mittels der erfindungsgemäßen, hydriermetallbeladenen Alkalialumosilikat-Schaumkeramik näher beschrieben.

[0056] Die Ausbauproben aus Beispiel 2 wurden vom Staub durch Absieben befreit. Die Arsengehalte des ausgebauten Demetallisierungskatalysators, des im Lückenvolumen des Katalysatorbetts abgelagerten Staubs und der erfindungsgemäßen Alkalialumosilikate C und D wurden exakt in mg As/kg (ppm), bezogen auf die Ausbaumasse, bestimmt. Dabei wurden die in Tabelle 2 erhaltenen Werte erhalten.

[0057] Das Ergebnis zeigt, dass die erfindungsgemäß angewendete, hydriermetallbeladene Alkalialumosilikat-Schaumkeramik D in der Lage ist, fünfmal mehr Arsen aufzunehmen als ein konventioneller Demetallisierungskatalysator, Damit ist bei der erfindungsgemäßen Verwendung der hydriermetallbeladenen Alkalialumosilikat-Schaumkeramik auch ein wesentlich besserer Schutz der Hydrierkatalysatoren vor Arsenvergiftung zu erwarten als durch den Einsatz der üblichen Demetallisierungskatalysatoren.

Tabelle 2: Gehalte an Arsen in mg/kg Original-Ausbaumaterial nach dem Einsatz gemäß Beispiel 2

Konventioneller Demetallisierungskatalysator	115
Schaumkeramik Probe A	5
Schaumkeramik Probe C	97
Schaumkeramik Probe D	581
Staub	< 17

Beispiel 4

[0058] In diesem Beispiel werden die vorteilhaften Ergebnisse des erfindungsgemäßen technischen Einsatzes von Alkalialumosilikat-Schaumkeramik durch das Abfangen von Verunreinigungen beschrieben

[0059] In der Anordnung wie in Beispiel 1 beschrieben, wird das Volumen des konventionellen Demetallisierungskatalysators

- im ersten Experiment jeweils zu gleichen Volumenteilen durch die Materialien C und D gemäß Beispiel 2 ersetzt; C wird vor D angeordnet
- und in einem zweiten Experiment das gesamte Bett durch das Material D gemäß Beispiel 2 ersetzt.

[0060] Über diese Materialien wird bei beiden Experimenten das Einsatzöl wie in Beispiel 1 durchgesetzt und die Laufzeit ermittelt, bis die Hydrier-Produktqualität nach dem dritten Bett nicht mehr den Qualitätsanforderungen genügt.

[0061] Während bei der Anordnung gemäß dem Stand der Technik im Beispiel 1 unter Verwendung des konventionellen Demetallisierungskatalysators nur eine Laufzeit von drei Monaten und ein Durchsatz von 2500 t Öl pro m³ Katalysator erreicht werden, wird im ersten Experiment des Beispiels 4 eine Laufzeit von etwa 5 Monaten und ein Durchsatz von 4200 t Öl pro m³ Katalysator erzielt. Im zweiten Experiment von Beispiel 4 wird eine Laufzeit von etwa acht Monaten und ein Durchsatz von 6700 t Öl pro m³ Katalysator erreicht. Damit wird eine deutliche Verlängerung der Laufzeit und des Durchsatzes durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Alkalialumosilikat-Schaumkeramik im Bett 2 erzielt.

Beispiel 5

[0062] In einem weiteren Experiment wird die unbeladene, kommerziell verfügbare Alumosilikat-Schaumkeramik in Bett 1 gegen eine mit 10 Masse-% Na₂O-beladene weitporige Schaumkeramik ausgetauscht und das gesamte Bett 2 mit dem Material D befüllt. Durch die weiterhin verbesserte Aufnahme des Phosphors wird die Laufzeit der Füllung auf ein Jahr bei einem Durchsatz von 9000 t Öl pro m³ Katalysator verlängert. Damit wird eine kommerziell ökonomisch lange Standzeit der Katalysatoren im Vergleich mit sonst üblichen Hydrieranlagen mit Festbettreaktoren erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abscheiden von Sedimenten und Katalysatorgiften aus insbesondere mit anorganischen Bestand-

EP 2 479 242 A1

- teilen verunreinigten Kohlenwasserstoffen durch hydrierende Verarbeitung der verunreinigten Kohlenwasserstoffe in einem Festbettreaktor, wobei
der Festbettreaktor als Hauptkomponenten Al_2O_3 , SiO_2 und Elemente der 1. Hauptgruppe des Periodensystems aufweist und optional mit Hydrierkomponenten beladen ist, und
5 der verunreinigte Kohlenwasserstoff über ein Bett von festen Teilchen aus einer Kombination von Adsorbens und Katalysator geleitet wird, das supermakroporöses Alkalialumosilikat mit Poren von 0,01 bis 3 mm Durchmesser enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in dem Bett in einer ersten Zone ein Alkalialumosilikat und in einer zweiten Zone ein mit einer Hydrierkomponente beladenes Alkalialumosilikat eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das gesamte Bett Teilchen aus Alkalialumosilikat, das mit einer Hydrierkomponente beladen ist, enthält.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Masse-Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 im Alkalialumosilikat 5 : 95 bis 80 : 20 beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei als Alkalibestandteile des Alumosilikats Verbindungen von Elementen der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wie Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O und/oder Cs_2O ,
20 verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Alkalialumosilikat 0,1 bis 30 Masse-% Na_2O und/oder K_2O enthält.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Alkalialumosilikat 0 bis 10 Masse-% eines Elements der VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und/oder 0 bis 10 Masse-% der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Alkalialumosilikat als Elemente der VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente 0,0 bis 10 Masse-% Molybdän und/oder Wolfram und als Elemente der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente 0,0 bis 10 Masse-% Eisen, Nickel und/oder Kobalt enthält.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Alkalialumosilikat in Teilchen von 3 bis 50 mm Durchmesser von beliebiger Form angewendet wird.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Alkalialumosilikat ein Porenvolumen von 0,6 bis 1,5 cm^3/g besitzt, das vorwiegend in Poren mit Durchmessern von 0,01 bis 3,0 mm vorliegt.
- 40 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Alkalialumosilikat eine spezifische Oberfläche von unter 10 m^2/g besitzt
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei aus einem stark verunreinigten Kohlenwasserstofföl in einer ersten Zone vorzugsweise feinteilige Sedimente an dem Alkalialumosilikat abgeschieden werden und in einer zweiten Zone vorzugsweise metallorganische Verbindungen durch chemische Reaktion an einem hydriermetallbeladenem Alkalialumosilikat umgesetzt und die Metalle in Form von chemischen Verbindungen vom Alkalialumosilikat festgehalten werden.
- 45 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei aus einem verbrauchten Motorenöl in einer ersten Zone vorzugsweise Zinkphosphat und Zinkphosphid abgeschieden werden und in einer zweiten Zone vorzugsweise flüchtige Phosphorwasserstoffverbindungen und phosphororganische Verbindungen durch chemische Reaktion an einem Alkalialumosilikat umgesetzt werden und der Phosphor vom Alkalialumosilikat chemisch gebunden wird.
- 50 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei in einer zweiten Zone vorzugsweise arsenorganische Verbindungen durch chemische Reaktion an einem hydriermetallbeladenem Alkalialumosilikat umgesetzt werden und Arsen vom Alkalialumosilikat chemisch gebunden wird.
- 55 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Alkalialumosilikat in der zweiten Zone neben Phosphor weitere Elemente, wie As, Fe, Cr, Cu, Pb, Zn, nach der hydrierenden Zersetzung der jeweiligen metallorganischen

EP 2 479 242 A1

Verbindungen in großen Poren in Form von fixierten chemischen Verbindungen aufnimmt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 15 1377

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 4 582 595 A (AUDEH COSTANDI A [US] ET AL) 15. April 1986 (1986-04-15) * Ansprüche 1,7,10-12 * -----	1-15	INV. C10G45/08 C10G45/12 C10G65/02
X,D	US 7 638 040 B2 (VAN WEES MARK [US] ET AL) 29. Dezember 2009 (2009-12-29) * Anspruch 1; Abbildung * * Spalte 6, Zeile 47 - Spalte 7, Zeile 13 * -----	1-15	B01J35/04 B01J35/10 B01J21/12
A	US 6 306 289 B1 (HAYASHI FUMITAKA [JP] ET AL) 23. Oktober 2001 (2001-10-23) * Ansprüche 1,3-7; Beispiel 5 * -----	1-15	
A,D	EP 0 260 826 A1 (ICI PLC [GB]) 23. März 1988 (1988-03-23) * Ansprüche 1,10 * -----	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10G B01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 6. Oktober 2011	Prüfer Harf, Julien
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 11 15 1377

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-10-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4582595	A	15-04-1986	KEINE	

US 7638040	B2	29-12-2009	DE 102008022098 A1	02-01-2009
			US 2009000985 A1	01-01-2009

US 6306289	B1	23-10-2001	CA 2289692 A1	23-09-1999
			EP 0992285 A1	12-04-2000
			WO 9947256 A1	23-09-1999

EP 0260826	A1	23-03-1988	CA 1304068 C	23-06-1992
			DE 3765377 D1	08-11-1990
			DK 171038 B1	29-04-1996
			US 4810685 A	07-03-1989
			US 4863712 A	05-09-1989

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 7638040 B [0003]
- DE 102008022098 A1 [0003]
- EP 0435310 A [0009]
- WO 2004101713 A [0010]
- US 6759364 B [0010]
- US 7638455 B2 [0012]
- DE 102007011471 [0012]
- EP 0260826 A [0013]
- DE 10134524 A1 [0014]
- WO 9903561 A1 [0015]
- EP 0412862 A1 [0017]
- EP 0412862 A [0017]