



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 02 078 T2 2005.12.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 412 085 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 02 078.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/08540**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 767 290.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/013725**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **20.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.04.2004**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **24.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.12.2005**

(51) Int Cl.7: **B01J 35/02**  
**C10G 47/12**

(30) Unionspriorität:  
**01202922 01.08.2001 EP**

(73) Patentinhaber:  
**Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,  
Den Haag, NL**

(74) Vertreter:  
**JUNG HML, 80799 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:  
**VAN HASSELT, Willem, Bastiaan, NL-1031 CM  
Amsterdam, NL; MESTERS, Matthias, Carolus,  
1031 CM-Amsterdam, NL**

(54) Bezeichnung: **GEFORMTE DREILAPPIGE TEILCHEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf geformte Teilchen mit einer spezifischen Form, welche Teilchen in einer Vielzahl von Aufgaben, katalytischer oder nicht-katalytischer Natur, eingesetzt werden können. Zweckmäßig können sie zum Vermeiden oder weitgehenden Verringern des Faulens von Katalysatorbetten angewendet werden, die ein faulendes Material enthaltenden Chargen ausgesetzt sind, wodurch der Anstieg des Druckabfalls verringert wird. Sie können auch in Hydroprocessing-Verfahren eingesetzt werden, beispielsweise in der Hydrodesulfurierung und im Hydrocracker, beispielsweise zur Herstellung von Mitteldestillaten aus einem nach einem Fischer-Tropsch-Verfahren erhaltenen Paraffinmaterial.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** In der Vergangenheit wurde ein ungeheurer Arbeitsaufwand der Entwicklung von Teilchen, insbesondere von katalytisch aktiven Teilchen, für zahlreiche unterschiedliche Verfahren gewidmet. Es wurde auch ein erheblicher Aufwand getrieben, um zu versuchen, die Vorteile und manchmal Nachteile von Gestaltseinflüssen zu verstehen, wenn von konventionellen Formen wie Pellets, Stäbe, Kugeln und Zylindern zur Verwendung bei katalytischen wie auch bei nicht-katalytischen Aufgaben abgewichen wurde.

**[0003]** Beispiele für weitere wohlbekanntere Formen sind Ringe, Kleeblätter, Hanteln und C-förmige Teilchen. Ein erheblicher Aufwand wurde den sogenannten "mehrlappig" oder "polylobal" geformten Teilchen gewidmet. Viele handelsübliche Katalysatoren sind in TL (trilobal, dreilappig)- oder QL (quadrulobal, vierlappig)-Form erhältlich. Sie dienen als Alternativen für die konventionelle Zylinderform und bieten häufig Vorteile wegen ihres erhöhten Oberflächen/Volumen-Verhältnisses, wodurch mehr katalytische Stellen freigelegt und solcherart aktivere Katalysatoren geschaffen werden.

**[0004]** Ein Beispiel für eine auf die Auswirkungen von verschiedenen Formen auf das katalytische Verhalten gerichtete Studie findet sich im Artikel von I. Naka und A. de Bruijn (J. Japan Petrol. Inst., Bd. 23, Nr. 4, 1990, Seiten 268–273) mit dem Titel "Hydrodesulphurisation Activity of Catalysts with Non-Cylindrical Shape". In diesem Artikel sind Versuche beschrieben worden, in denen nicht-zylindrische Extrudate mit Querschnitten von symmetrischen Quadruloben, asymmetrischen Quadruloben und Triloben sowie zylindrische Extrudate mit Nenndurchmessern von 1/32, 1/16 und 1/12" in einer kleinen Laboranlage auf ihre Hydrodesulfurierungsaktivität getestet wurden (12 Gew.% MoO<sub>3</sub> und 4 Gew.% CoO auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid). In diesem Artikel wird der Schluß gezogen, dass die HDS-Aktivität mit dem geometrischen Volumen/Oberflächen-Verhältnis der Katalysatorpartikel stark korreliert, jedoch unabhängig von der Katalysatorform ist.

**[0005]** In der im Jahr 1987 veröffentlichten EP-A-220 933 wird beschrieben, dass die Form von Katalysatoren vom vierlappigen Typ wichtig ist, insbesondere hinsichtlich eines als Druckabfall bekannten Phänomens. Aus dem angegebenen Versuchsnachweis hat es den Anschein, dass asymmetrische Quadruloben weniger unter einem Druckabfall leiden als die nahe verwandten symmetrischen Quadruloben. Die asymmetrisch geformten Teilchen werden in EP-A-220 933 derart beschrieben, dass jedes Paar von Vorsprüngen durch einen Kanal getrennt ist, der enger ist als die Vorsprünge, um ein Eintreten der Vorsprünge eines benachbarten Teilchens darin zu vermeiden. In EP-A-220 933 wird gelehrt, dass die Form der Teilchen sie an einem "Packen" in einem Bett hindert, was dazu führt, dass die Gesamtschüttdichte des Katalysatorbettes niedrig ist.

**[0006]** Da zahlreiche Erkenntnisse in der Technik widersprüchlich sind und Druckabfallprobleme nach wie vor existieren, insbesondere dann, wenn Oberfläche/Volumen-Verhältnisse durch ein Verringern der Teilchengröße erhöht werden, gibt es noch immer erheblichen Raum für eine Suche nach alternativen Formen von (gegebenenfalls katalytisch aktiven) Teilchen, die derartige Probleme verringern oder sogar vermeiden würden. Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass spezifisch geformte Teilchen der generell "dreilappigen" Form unerwartete und feststellbare Vorteile bieten, verglichen mit konventionellen "dreilappigen" Teilchen, sowohl bei katalytischen als auch nicht-katalytischen Aufgaben.

## Eingehende Beschreibung der Erfindung

**[0007]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich somit auf ein langgestrecktes, geformtes Teilchen, das drei Vorsprünge aufweist, die sich jeweils von einer zentralen Position erstrecken und mit dieser in Verbindung stehen, welche zentrale Position entlang der zentralen Längsachse des Teilchens ausgerichtet ist, wobei der Querschnitt des Teilchens die Fläche einnimmt, die von den Außenrändern von sechs Außenkreisen rund um einen

Mittelkreis, vermindert um die von drei alternierenden Außenkreisen eingenommene Fläche, umfasst wird, wobei jeder der sechs Außenkreise zwei benachbarte Außenkreise berührt und worin drei alternierende Außenkreise äquidistant zum Mittelkreis sind, den gleichen Durchmesser aufweisen und mit dem Mittelkreis zusammenhängen können.

**[0008]** Es hat sich gezeigt, dass die Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung, die ein größeres Oberfläche/Volumen-Verhältnis aufweisen als entsprechende konventionelle "dreilappige" Teilchen ähnlicher Größe, erheblich weniger unter einem Druckabfall leiden als derartige entsprechende konventionelle "dreilappige" Teilchen. Darüber hinaus ermöglicht die Form der Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung ein bestimmtes Ausmaß an "Packen", was gemäß der Lehre der EP-A-220 993 schädlich in Bezug auf den Druckabfall wäre.

**[0009]** Es hat sich auch gezeigt, dass Teilchen, die eine Form gemäß der vorliegenden Erfindung aufweisen, sich hervorragend verhalten, wenn sie als ein Graduierungsmaterial zum Bekämpfen des Faulens verwendet werden, wodurch ein Festbetteaktor gegen einen Anstieg des Druckabfalls geschützt wird. Es wird auch angenommen, dass Katalysatoren auf der Basis von Teilchen in einer Form gemäß der vorliegenden Erfindung zu einer verbesserten Leistung befähigt sind, wenn sie in Festbetteaktoren in Massentransfer- oder Diffusions-beschränkten Reaktionen eingesetzt werden, beispielsweise als Hydrocrackkatalysatoren im Hydrocracken von Paraffinmaterialien, die aus Synthesegas über das Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellt worden sind.

**[0010]** Die Teilchen gemäß der Erfindung sind langgestreckt und weisen drei Vorsprünge auf, die sich jeweils über die gesamte Länge des Teilchens erstrecken. Der Querschnitt der Teilchen kann als die Fläche beschrieben werden, die von den Außenrändern von sechs Kreisen rund um einen Mittelkreis, vermindert um die von drei alternierenden Außenkreisen eingenommene Fläche, umfaßt wird.

**[0011]** Jeder der sechs Außenkreise berührt zwei benachbarte Außenkreise und überlappt nicht mit den beiden benachbarten Außenkreisen. Die sechs Außenkreise können als zwei Sätze von alternierenden Außenkreisen angesehen werden, das heißt, die drei alternierenden Außenkreise, die innerhalb der Querschnittsfläche liegen, und die verbleibenden drei alternierenden Außenkreise. Die drei alternierenden Außenkreise sind äquidistant zum Mittelkreis, haben den gleichen Durchmesser und können mit dem Mittelkreis zusammenhängen. Der Abstand zum Mittelkreis und der Durchmesser der Kreise können für die beiden Sätze der alternierenden Außenkreise verschieden sein.

**[0012]** Bevorzugte Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung haben einen Querschnitt, worin drei alternierende Kreise einen Durchmesser im Bereich zwischen dem 0,74- und dem 1,3-fachen des Durchmessers des Mittelkreises aufweisen. Vorzugsweise haben sämtliche sechs Außenkreise einen Durchmesser in diesem Bereich.

**[0013]** Stärker bevorzugte Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung sind solche, die einen Querschnitt aufweisen, worin drei alternierende Kreise den gleichen Durchmesser wie der Mittelkreis haben. Vorzugsweise haben alle sechs Außenkreise den gleichen Durchmesser wie der Mittelkreis.

**[0014]** Am meisten bevorzugt werden Teilchen mit einem Querschnitt, worin drei alternierende Kreise den Mittelkreis berühren. Vorzugsweise berühren sämtliche sechs Außenkreise den Mittelkreis.

**[0015]** In [Fig. 1](#) ist ein Querschnitt der am meisten bevorzugten Teilchen gemäß der Erfindung dargestellt. Die Querschnittsfläche des Teilchens von [Fig. 1](#) ist die Fläche innerhalb der durchgehenden Linie **1**. Aus dieser Darstellung (die den Querschnitt der bevorzugten Teilchen wiedergibt) ist es klar, dass in dem Konzept von sechs Außenkreisen von gleicher Größe, die um einen Mittelkreis mit der gleichen Größe angeordnet sind, jeder Außenkreis seine beiden benachbarten Außenkreise und den Mittelkreis berührt, während eine Subtraktion von drei alternierenden Außenkreisen (strichlierte Linie **2**) die restliche Querschnittsfläche ergibt, aufgebaut aus vier Kreisen, dem Mittelkreis und den drei restlichen alternierenden Außenkreisen) zusammen mit den sechs Flächen (**3**), die aus den Einschließungen des Mittelkreises und sechs mal zwei benachbarten Außenkreisen gebildet werden. Der nominelle Durchmesser für die bevorzugten Teilchen ist in [Fig. 1](#) als  $d_{nom}$  bezeichnet.

**[0016]** Der Querschnittsumfang der Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung ist derart, dass er eine glatte Linie ausbildet, was auch dadurch ausgedrückt werden kann, dass die den Querschnittsumfang beschreibende Funktion kontinuierlich differenzierbar ist.

**[0017]** Es wird klar sein, dass geringfügige Abweichungen von der definierten Form als innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung liegend angesehen werden. Für den Fachmann in der Herstellung von Formplatten ist es bekannt, welche Toleranzen in der Praxis erwartet werden können, wenn derartige Formplatten hergestellt werden.

**[0018]** Es können Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, die auch über die Länge der Teilchen ein oder mehrere Löcher enthalten. Beispielsweise können die Teilchen ein oder mehrere Löcher in der vom Mittelzylinder (dem Mittelkreis in dem in [Fig. 1](#) dargestellten Querschnitt) gebildeten Fläche und/oder ein oder mehrere Löcher in einem oder in mehreren der alternierenden Zylinder (den alternierenden Außenkreisen in dem in [Fig. 1](#) dargestellten Querschnitt) aufweisen. Das Auftreten eines Loches oder einer Anzahl von Löchern führt zu einer Steigerung des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses, was im Prinzip ein Mehr an katalytischen Stellen freisetzen lässt und jedenfalls ein größeres Ausgesetztsein für die ankommenden Chargen ermöglicht, was von einem katalytischen und/oder faulungsverhindernden Gesichtspunkt vorteilhaft wirken kann. Da es zunehmend schwieriger wird, hohle Teilchen zu produzieren, wenn ihre Größe abnimmt, wird es bevorzugt, massive Teilchen (die nach wie vor ihre Mikroporen besitzen) einzusetzen, wenn für bestimmte Zwecke geringere Größen erwünscht sind.

**[0019]** Es hat sich gezeigt, dass der Leerraum der Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung deutlich über 50 % beträgt (der Leerraum ist definiert als der Volumenanteil des in einem Teilchenbett außerhalb der enthaltenen Teilchen vorliegenden offenen Raumes, das heißt das Volumen der Poren innerhalb der Teilchen ist nicht im Leerraum enthalten). Die in dem nachfolgend zu beschreibenden Versuch verwendeten Teilchen hatten einen Leerraum von typisch 58 %, was erheblich über demjenigen des dreilappigen Vergleichsteilchens liegt, dessen Leerraum auf gerade über 43 % kommt.

**[0020]** Die Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung können dahingehend beschrieben werden, dass sie ein Länge/Durchmesser-Verhältnis (L/D) von wenigstens 2 besitzen. Der Durchmesser der Teilchen ist definiert als der Abstand zwischen der Tangente, die zwei Vorsprünge berührt, und einer zu dieser Tangente parallelen Linie, die den dritten Vorsprung berührt. In [Fig. 1](#) ist dieser Abstand als  $d_{\text{nom}}$  angegeben. Vorzugsweise haben die Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung ein L/D-Verhältnis im Bereich von 2 bis 5. Beispielsweise hatten die in dem nachstehend beschriebenen Versuch eingesetzten Teilchen ein L/D-Verhältnis von etwa 2,5.

**[0021]** Die Länge der Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung liegt zweckmäßig im Bereich von 1 bis 25 mm, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 20 mm, abhängig von der in Betracht gezogenen Anwendungsart. Zur Anwendung in der Bekämpfung des Faulens und in der Hydrodesulfurierung können zweckmäßig Teilchen eingesetzt werden, die einen Durchmesser von 2 bis 5 mm besitzen.

**[0022]** Die geformten Teilchen können aus jedem geeigneten Material gebildet werden, vorausgesetzt, dass es zur Verarbeitung durch Formplatten befähigt ist, die den Teilchen die gewünschte Form verleihen. Bevorzugt werden poröse Materialien, die sowohl für katalytische als auch für nicht-katalytische Anwendungen eingesetzt werden können. Beispiele für geeignete Materialien sind anorganische feuerfeste Oxide, wie Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Siliciumoxid-Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid und Gemische von zwei oder mehreren derartigen Materialien. Die Materialauswahl wird normalerweise von der beabsichtigten Anwendung abhängen. Es ist auch möglich, als das zur Ausbildung der geformten Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung anzuwendende Material synthetische oder natürliche Zeolithe oder Gemische davon zu verwenden, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mit mehreren der zuvor erwähnten feuerfesten Oxide. Gute Ergebnisse können mit (katalytisch aktiven) Teilchen auf der Basis von Aluminiumoxid erhalten werden, insbesondere mit gamma-Aluminiumoxid, und mit verschiedenen Formen von Siliciumoxid-Aluminiumoxid, doch können auch andere Materialien in zufriedenstellender Weise eingesetzt werden.

**[0023]** Für den Fall, dass die Teilchen gemäß der Erfindung in katalytischen Prozessen verwendet werden sollen, muß die entsprechende Menge an katalytisch aktivem Metall und/oder Metallverbindung bzw. müssen entsprechende Mengen an katalytisch aktiven Metallen und/oder Metallverbindungen auf den Teilchen zugegen sein, die dann als Katalysatorträger dienen (zusätzlich zu ihrer Fähigkeit, im gegebenen Falle ein Faulen zu vermindern). Dem Fachmann ist bekannt, welches Metall und/oder welche Metallverbindung bzw. welche Metalle und/oder Metallverbindungen für spezifische Anwendungen eingesetzt werden sollen, und auch, in welchem Ausmaß und wie die ausgewählten Reste auf die angestrebten Teilchen aufgebracht werden können.

**[0024]** Wenn beispielsweise eine Hydrodesulfurierung von kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterialien angestrebt wird, werden die geformten Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung normalerweise ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe VI und/oder ein oder mehrere Unedelmetalle aus der Gruppe VIII des Perioden-

systems der Elemente enthalten, welche Metalle zweckmäßig als Oxide und/oder als Sulfide vorliegen. Wenn der Ausdruck "Hydrodesulfurierung" durchgehend in dieser Beschreibung verwendet wird, schließt er auch eine Hydrodenitrierung und eine Hydrierung ein, da diese Wasserstoffbehandlungsprozesse normalerweise gleichzeitig ablaufen.

**[0025]** Die Hydrodesulfurierungsbedingungen umfassen normalerweise eine Temperatur im Bereich von 150 bis 400 Grad Celsius, einen Wasserstoffpartialdruck von bis zu 80 bar und eine LHSV im Bereich von 1 bis 20 N1 Einspeisung/l Katalysator/h. Das H<sub>2</sub>/Kohlenwasserstoff-Einspeisungsverhältnis liegt zweckmäßig im Bereich von 100 bis 2000 NI/l.

**[0026]** Die Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung können vorteilhaft für Schutzbettzwecke verwendet werden. Schutzbetten werden normalerweise vorgesehen, um andere, stromabwärts zum Schutzbett gelegene katalytische Betten vor unerwünschten Einflüssen zu schützen, die von dem Speisestrom verursacht werden, der über solchen katalytischen Betten verarbeitet werden soll.

**[0027]** Das Faulen ist eines der am häufigsten auftretenden Probleme beim Verarbeiten von Einsatzmaterialien durch ein oder durch mehrere katalytische Betten. Das festgestellte Faulen kann von Verunreinigungen im Einsatzmaterial verursacht werden, die entweder bereits zugegen waren oder die im Laufe des Verfahrens gebildet worden sein können. Beispiele für in dem zu behandelnden Einsatzmaterial vorliegende Verunreinigungen sind beispielsweise metallhaltige Teilchen und/oder Ton- oder Salzteilchen, die nicht oder nur unvollständig vor dem Verarbeiten über dem entsprechenden katalytischen Bett bzw. über den entsprechenden katalytischen Betten abgetrennt worden sind. Beispiele für während des Verarbeitens ausgebildete Verunreinigungen sind beispielsweise Bruchstücke von katalytisch aktiven Teilchen, die aus dem katalytischen Bett oder aus den katalytischen Betten abgezogen wurden, die im Rücklaufbetrieb durch derartige katalytische Betten geführt werden, oder Koksteilchen, die bei Einwirkung von (strengen) Verfahrensbedingungen auf das Einsatzmaterial gebildet wurden.

**[0028]** Schutzbetten werden normalerweise stromauf zu den im katalytischen Verfahren eingesetzten Betten angeordnet. Ein oder mehrere Schutzbetten können zum Auffangen der Verunreinigungen verwendet werden, wodurch das Auftreten eines Druckabfalls verzögert wird, was eine längere Betriebsdauer des beabsichtigten Verfahrens ermöglicht. Es ist auch möglich, alle das Schutzbett ausbildenden Teilchen oder einen Teil davon mit katalytisch aktiven Materialien zu versehen, wodurch die Schutz- und Reaktionsaufgaben kombiniert werden. Es kann auch ein katalytisch aktives Material mit einer anderen Natur als der im vorgesehenen Verfahren angewandten in die Teilchen des Schutzbettes aufgenommen werden. Beispielsweise können beim Hydrotreating aktive Materialien in und/oder auf den das Schutzbett bzw. die Schutzbetten ausbildenden Teilchen vorliegen, welchen Schutzbetten die Aufgabe zukommt, ein oder mehrere Katalysatorbetten zu schützen, die zum Hydrocracken verwendet werden und stromab zum Schutzbett angeordnet sind. Die Art und Menge von in derartigen Schutzbetten vorliegenden katalytisch aktiven Materialien sind in der Technik allgemein bekannt, und der Fachmann weiß, wie sie anzuwenden sind.

**[0029]** Spezifische Anwendungen für die Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgen als Graduierungsschichten zum Schutz von Festbettreaktoren, die anfällig für ein starkes (vom Einsatzmaterial herrührendes) Faulen sind, das bei Hydrokonversionsverfahren auftreten kann, insbesondere in Hydrodemetallisierungsprozessen, Hydrodesulfurierungsprozessen von langen Rückständen und in der Verarbeitung von thermisch gecracktem Material, und zum Schutz von Festbettreaktoren, die unter einer Feinteilchenablagerung in der Tiefe der katalytischen Betten leiden, beispielsweise in Anlagen, die synthetische Rohmaterialien verarbeiten.

**[0030]** Es wurde gefunden, dass die die Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung – in einer statistischen Packung – enthaltenden Betten einen viel höheren Leerraum aufweisen als jene Betten, die die entsprechenden konventionellen dreilappigen Teilchen enthalten, wenn diese unter Anwendung der allgemein bekannten "sock loading"-Technik gepackt werden. Der bei Anwendung der konventionellen dreilappigen Form erreichte Leerraum beläuft sich auf etwa 45 %, wogegen die Anwendung von Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung zu einem Leerraum von wenigstens 55 % führt, was diese Teilchen für eine Anwendung mit niedrigem Druckabfall attraktiv macht, beispielsweise unter den Bedingungen eines Gas-Flüssigkeits-Gegenstroms.

**[0031]** Die Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung können auch zweckmäßig in einem Verfahren zur Herstellung von Mitteldestillaten aus Synthesegas angewendet werden, worin ein schweres paraffinisches Material, hergestellt aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, einem Hydrocrackverfahren zur Ausbildung von Mitteldestillaten in Gegenwart eines Katalysators unterzogen wird, der Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung

enthält, die auch ein oder mehrere Metalle und/oder Metallverbindungen mit der gewünschten katalytischen Aktivität enthalten.

**[0032]** Die Erfindung wird nunmehr anhand der nachfolgenden, nicht beschränkenden Beispiele erläutert.

#### Beispiel 1

**[0033]** Es wurden zwei Modellversuche ausgeführt, um den Druckabfall unter Faulungsbedingungen von Katalysatorpartikeln zu verfolgen, die aus konventionellen dreilappigen Gebilden (in der Folge als TL bezeichnet) und von Teilchen mit der in [Fig. 1](#) dargestellten Form bestehen (in der Folge als STL bezeichnet – "spezielle" dreilappige Gebilde mit einem Querschnitt, der die Fläche innerhalb von sieben Kreisen mit gleicher Größe (der Mittelkreis wird von sechs Außenkreisen mit gleicher Größe berührt und bildet mit drei alternierenden Außenkreisen einen Teil des Querschnittes) minus der drei verbleibenden Außenkreise einnimmt).

**[0034]** Die TL-Teilchen hatten einen nominellen Durchmesser von 2,5 mm, ein L/D-Verhältnis von etwa 2,5 und bestanden aus gamma-Aluminiumoxid. Ein statistisch gepacktes Bett aus TL-Teilchen zeigte einen Leerraum von 43 %. Die Teilchen enthielten kein zusätzliches katalytisches Material. Die STL-Teilchen hatten einen nominellen Durchmesser von 2,8 mm, ein L/D-Verhältnis von etwa 2,5 und bestanden aus üblicherweise für DN-200-Katalysatoren verwendetem Material (im Handel von Criterion Catalyst Company erhältlich). Ein statistisch gepacktes Bett aus den STL-Teilchen wies einen Leerraum von 58,3 % auf. Beide Teilchentypen wurden durch Extrusion unter Anwendung einer entsprechenden Formplatte erhalten.

**[0035]** Das in den beiden Versuchen angewendete Faulungsmaterial bestand aus einem Gemisch aus zerkleinertem Siliciumdioxid und FCC (Fluid Catalytic Cracking)-Katalysator. Die Zusammensetzung des Faulungsmaterials ist in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Größe (nm)	Fraktion (% Gew./Gew.)	Materialart
1,4-1,7	0,58	Silika
1,18-1,4	0,71	Silika
0,6-1,18	6,60	Silika
0,355-0,6	4,51	Silika
0,212-0,355	4,85	Silika
0,125-0,212	7,01	Silika
< 0,125	75,74	FCC-Kat.

**[0036]** Die Versuche wurden in einer Einzelkolonne ausgeführt, die das zu testende Material enthält. Die Kolonne wurde bei Umgebungstemperatur und -druck mit Gas (Luft) und Flüssigkeit (Wasser) im Gleichstrom betrieben. Die Gas- und Flüssigkeitsoberflächengeschwindigkeiten betragen 100 mm/sek. bzw. 4 mm/sek. Vor jedem Versuch wurde die Packung mit reinem Wasser gründlich benetzt.

**[0037]** Die Versuche wurden begonnen, indem die Flüssigkeitseinspeisung von reinem Wasser auf eine Aufschlämmung umgeschaltet wurde, die 2,94 kg.m<sup>3</sup> an Faulungsmaterial enthielt. Diese Konzentration ist mehrere Größenordnungen höher als dies unter normalen Betriebsbedingungen erwartet werden würde, um das Phänomen des Druckabfalls innerhalb einer verhältnismäßig kurzen Zeit bewirken zu können. Es zeigte sich, dass die Betriebsdauer für die TL-Teilchen (bevor ein Druckabfall von 500 mbar/m beobachtet wurde) 1460 Sekunden betrug, wogegen die Anwendung von STL-Teilchen eine Betriebsdauer von nicht weniger als 2260 Sekunden ermöglichte, d.h. eine Zunahme von 55 %, verglichen mit den herkömmlich geformten Teilchen.

#### Beispiel 2

**[0038]** Es wurden zwei Versuche ausgeführt, um die Flutungsgrenzen zu vergleichen, die bei Anwendung von konventionellen TL-Teilchen und von Teilchen mit einer Form gemäß der vorliegenden Erfindung (in diesem Falle wie in [Fig. 1](#) gezeigt) auftreten. Die in diesen Versuchen verwendeten Teilchen hatten die gleichen For-

men und Zusammensetzungen wie die in Beispiel 1 beschriebenen Teilchen. Ein statistisch gepacktes Bett aus den TL-Teilchen zeigte einen Leerraum von 40 %, und jenes Bett aus STL-Teilchen zeigte einen Leerraum von 55 %.

**[0039]** Die Versuche wurden in einer Einzelkolonne ausgeführt, die im Gegenstrom mit n-Octan und Stickstoff bei Umgebungstemperatur und bei einem Absolutdruck von 2 bar betrieben wurde. Es wurde darauf geachtet, dass eine gleichmäßige Gas- und Flüssigkeitsverteilung auftrat. Während der Versuche wurde die Gasströmung bei konstanter Flüssigkeitsströmungsgeschwindigkeit erhöht, und der Druckabfall wurde über die Kolonne gemessen. Der Flutungspunkt wird als jener Punkt definiert, zu dem die Druckabfallsabhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit abrupt von einer Größenordnung zwischen 1 und 2 zu einer wesentlich höheren Ordnung wechselt.

**[0040]** In dem mit TL-Teilchen ausgeführten Versuch wurde die Gasgeschwindigkeit, bei der ein Fluten begann, bei einem Absolutdruck von 2 bar und einer Flüssigkeitsoberflächengeschwindigkeit von 3 mm/sek. bestimmt. Die STL-Teilchen wurden bei jenen Bedingungen getestet, bei denen die TL-Teilchen einen Flutungsbeginn bei 2 bar absolut und bei einer Flüssigkeitsoberflächengeschwindigkeit von 3 mm/sek. zeigten. Bei diesen Bedingungen konnte die Gasgeschwindigkeit um soviel wie das 3,4-fache erhöht werden, bevor die STL-Teilchen einen Flutungsbeginn zeigten. Die Anwendung von STL-Teilchen verzögerte somit das Erreichen von Flutungsbedingungen ganz erheblich.

### Patentansprüche

1. Ein langgestrecktes, geformtes Teilchen, das drei Vorsprünge aufweist, die sich jeweils von einer zentralen Position erstrecken und mit dieser in Verbindung stehen, welche zentrale Position entlang der zentralen Längsachse des Teilchens ausgerichtet ist, wobei der Querschnitt des Teilchens die Fläche einnimmt, die von den Außenrändern von sechs Außenkreisen rund um einen Mittelkreis, vermindert um die von drei alternierenden Außenkreisen eingenommene Fläche, umfasst wird, wobei jeder der sechs Außenkreise zwei benachbarte Außenkreise berührt und worin drei alternierende Außenkreise äquidistant zum Mittelkreis sind, den gleichen Durchmesser aufweisen und mit dem Mittelkreis zusammenhängen können.

2. Teilchen nach Anspruch 1, worin drei alternierende Außenkreise einen Durchmesser in dem Bereich zwischen dem 0,74- und dem 1,3-fachen des Durchmessers des Mittelkreises aufweisen.

3. Teilchen nach Anspruch 2, worin drei alternierende Außenkreise den gleichen Durchmesser wie der Mittelkreis aufweisen.

4. Teilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin drei alternierende Außenkreise mit dem Mittelkreis zusammenhängen.

5. Teilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche mit einem L/D-Verhältnis von wenigstens 2.

6. Teilchen nach Anspruch 5 mit einem L/D-Verhältnis im Bereich zwischen 2 und 5.

7. Teilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche mit einer Länge im Bereich zwischen 1 und 25 mm.

8. Teilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche, das aus Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Siliciumoxid-Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, einem synthetischen oder natürlichen Zeolith oder Gemischen von zwei oder mehreren dieser Materialien geformt worden ist.

9. Teilchen nach einem der vorstehenden Ansprüche mit einem Gehalt an einem oder an mehreren Metallen und/oder Metallverbindungen mit katalytischer Aktivität.

10. Teilchen nach Anspruch 9 mit einem Gehalt an einem oder an mehreren Metallen und/oder Metallverbindungen, die eine Hydroprocessing-Aktivität, insbesondere eine Hydrodesulfurierungsaktivität, besitzen.

11. Schutzbett mit einem Gehalt an Teilchen nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche.

12. Verfahren zum Verringern des Faulens oder der Auswirkung von Faulungsablagerungen in Katalysatorbetten, das ein Inkontaktbringen einer Faulungsmaterial enthaltenden Charge mit einer oder mit mehreren Schichten aus Teilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder mit einem Schutzbett nach Anspruch 11 um-

faßt.

13. Verfahren zur Umwandlung einer organischen Charge, das ein Inkontaktbringen der Charge mit einem Teilchen nach den Ansprüchen 9 oder 10 enthaltenden Katalysator umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 13, worin die Umwandlung eine Hydrodesulfurierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials umfasst.

15. Verfahren zur Herstellung von Mitteldestillaten aus Synthesegas, worin ein aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff hergestelltes schweres paraffinisches Material einem Hydrocrackverfahren zur Ausbildung von Mitteldestillaten in Gegenwart eines Katalysators unterworfen wird, der Teilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält und die ein oder mehrere Metalle und/oder Metallverbindungen mit Hydrocrackaktivität enthalten.

16. Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, wenn es unter Bedingungen einer Gas-Flüssigkeit-Gegenströmung in Gegenwart von Teilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 ausgeführt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig.1.

