

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

26. Juli 2012 (26.07.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/098147 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/04 (2006.01) **C10G 45/08** (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01) **C10M 175/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/050688

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Januar 2012 (18.01.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11151421.2 19. Januar 2011 (19.01.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EURO SUPPORT CATALYST GROUP BV** [NL/NL]; Kortegracht 26, NL-3811 KH Amersfoort (NL).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BONNÉ, Raimond, L., C.** [NL/NL]; De Staetekamer 24, NL-3823 VP Amersfoort (NL). **GONSIOROVÁ, Olga** [CZ/CZ]; Podkrusnohorská 1586, 436 06 Litvínov (CZ). **JOHN, Hans-Heino** [DE/DE]; Nikolaus-Wein-Strasse 10, 06120 Halle (S) (DE).

(74) Anwälte: **NOBBE, Matthias** et al.; Demski, Frank & Nobbe Patentanwälte, Reichspräsidentenstr. 21-25, 45470 Mülheim a. d. Ruhr (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: CATALYTICALLY ACTIVE MATERIAL FOR THE HYDROGENATION TREATMENT OF HYDROCARBONS

(54) Bezeichnung : KATALYTISCH AKTIVES MATERIAL FÜR DIE HYDRIERUNGSBEHANDLUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a novel catalytically active material having adsorbent properties for the hydrogenating treatment of hydrocarbons highly contaminated with inorganic components, and to a method for producing same.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein neuartiges katalytisch aktives Material mit Adsorbenseigenschaften für die hydrierende Behandlung von stark mit anorganischen Bestandteilen verunreinigten Kohlenwasserstoffen, und Verfahren zu dessen Herstellung.



WO 2012/098147 A1

Katalytisch aktives Material für die Hydrierungsbehandlung von Kohlenwasserstoffen

Die Erfindung bezieht sich auf ein neuartiges katalytisch aktives Material mit
5 Adsorbenseigenschaften für die Hydrierungsbehandlung von stark mit
anorganischen Bestandteilen verunreinigten Kohlenwasserstoffen und Verfahren
zu dessen Herstellung. Das erfindungsgemäße Material ermöglicht, aus beliebigen
kohlenwasserstoffhaltigen Abfallströmen, Erdöl, Kohlenwasserstoffströmen
natürlichen oder künstlichen Ursprungs, die insbesondere stark mit anorganischen
10 Inhaltstoffen und Heteroatomverbindungen verunreinigt sind, durch hydrierende
Umwandlung von störenden Metall- und Heteroatomverbindungen und
unmittelbare Fixierung der durch Hydrierung frei gesetzten
Fremdatomverbindungen sowie Aufnahme von weiteren Schmutzpartikeln, kolloid
dispersen Substanzen und Katalysatorgiften den Hauptkatalysator zur Hydrierung
15 der Kohlenwasserstoffströme zu schützen.

Technisches Gebiet

Die Inhaltstoffe solcher stark mit anorganischen Bestandteilen verunreinigten
Kohlenwasserstofffraktionen sind für die Katalysatoren, die bei der hydrierenden
20 Verarbeitung der Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, nachteilig. Sie lagern
sich im Katalysatorbett ab und vermindern dadurch den Durchgang durch den
Reaktor. Das kann zur vorzeitigen Abstellung der Anlage und der Notwendigkeit
zum Katalysatorwechsel führen. Einige schädliche Inhaltstoffe der
Kohlenwasserstoffe liegen als im Kohlenwasserstoffstrom gelöste chemische
25 Verbindungen vor und können nicht aus diesem Kohlenwasserstoffstrom
herausgefiltert werden.

Zu diesen gelösten Verbindungen gehören Verbindungen des Phosphors, Arsens
und metallorganische Verbindungen, z. B. des Nickels und Vanadiums. Sie
30 gelangen mit dem Kohlenwasserstoffstrom zu einem schwefelfesten
Hydrierkatalysator, der meistens aus Verbindungen von Elementen der VIB.
und/oder der VIIIB. Gruppe des Periodensystems der Elemente, kombiniert mit
einem porösen Träger, besteht, und beeinträchtigen dessen Hydrierfunktion. Das

führt ebenfalls zur vorzeitigen Vergiftung des Hydrierkatalysators, zur Abstellung der Anlage und zum Katalysatorwechsel.

Insbesondere im Prozess der hydrierenden Bearbeitung von verbrauchten
5 Motorenölen treten solche nachteiligen Erscheinungen auf. Diese Motoröle
enthalten relativ große Mengen an Zink-, Phosphor- und Kalziumverbindungen,
die als Additive zur Verbesserung der Schmiereigenschaften und der
Oxydationsstabilität den Motorölen hinzugefügt wurden. Durch den langen
Gebrauch der Öle sind diese auch mit geringen Mengen an Eisen-, Chrom,
10 Kupfer- u. a. Metallverbindungen verunreinigt, die ebenfalls auf den
Hydrierkatalysator gelangen können und diesen schädigen. Ein besonders starkes
Katalysatorgift stellt Arsen dar, das schon in geringen Mengen die Hydrierwirkung
von schwefelfesten Katalysatoren herabsetzt.

15 Stand der Technik

Im Stand der Technik ist eine Reihe von Katalysatoren bekannt, die in den
Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus verunreinigten
Kohlenwasserstoffen angewendet werden.

20 So ist aus der DE102008022098 ein Hydrodemetallisierungskatalysator bekannt,
der die Demetallisierung gestattet und unter anderem Dehalogenierung,
Entschwefelung, Denitrifikation, Olefinsättigung, Abscheidung organischen
Phosphors, organischer Siliziumverbindungen und die Umwandlung der
Sauerstoffverbindungen aus dem Kohlenwasserstoffstrom umfasst.

25

Die bevorzugte Zusammensetzung des in den oben beschriebenen Verfahren
eingesetzten Hydrodemetallisierungskatalysators ist ein anorganisches
Oxidmaterial. Poröse oder nichtporöse Katalysatoren können unter anderem sein:
Siliziumdioxid, Tonerde, Titandioxid, Zirkondioxid, Kohlenstoff, Siliziumcarbid,
30 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
5 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
10 Metalle (in Form von chemischen Verbindungen dieser Metalle) sind unter anderem solche der Gruppen VIB und VIIB des Periodensystems der Elemente zum Beispiel ein Metall der Gruppe aus 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
15 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 Allgemeinen in einer Menge von ein bis 20 Gewichtsprozent des Katalysators vor, die metallischen Komponenten der Eisengruppe der Gruppe VIII liegen im
20 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,
25 Rubidium, Natrium, Kupfer, Gold, Silber, Kadmium, Quecksilber und Zink.

Die dem Durchschnittsfachmann bekannten Hydrodemetallisierungskatalysatoren erlauben jedoch nur indiskutable Laufzeiten der technischen Anlage, wenn die nichtorganischen Inhaltstoffe der verunreinigten Kohlenwasserstoffe, wie zum
30 Beispiel Sedimente und Verbindungen des Phosphors, so erheblich hoch sind, dass sie zur schnellen Bettverstopfung und Deaktivierung des Hydrodemetallisierungskatalysators im ersten Reaktor und zur Vergiftung des Hydrobehandlungskatalysators im zweiten Reaktor führen. Die anorganischen

Inhaltstoffe lösen schwere Behinderungen des Anlagenbetriebs aus. Solche schwerwiegenden Nachteile sind:

- Verstopfung des Katalysatorbetts mit anorganischen Sedimenten, die zu einem hohen Differenzdruck und zum vorzeitigem Abstellen der Anlage und zum Wechsel der Reaktorbefüllungen führt,
- Vergiftung der Hydrierkatalysatoren durch die anorganischen Inhaltstoffe, wie P, As, Pb 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, und
- Minderung der Produktqualitäten durch Nachlassen der Katalysatoraktivität.

Gemäß EP 0435310 A1 werden zum Abfangen von anorganischen Verunreinigungen aus schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffströmen als Demetallisierungskatalysatoren auch Katalysatorformkörper auf Basis von Aluminiumoxid oder Alumosilikat als Träger verwendet, die Nickel und/oder Kobalt in Kombination mit Molybdän- oder Wolframverbindungen enthalten, die in der Reaktionsatmosphäre in Form von Ni_3S_2 bzw. Co_9S_8 und MoS_2 bzw. WS_2 vorliegen. Zur Erhöhung der Aufnahme von Schmutz bzw. anorganischen feinen Partikeln wird das Lückenvolumen zwischen den Formkörpern 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 NiAs zu binden.

Ähnliche Zusammensetzungen, spezifische Oberflächen und Porengrößen werden für die Entfernung von Kontaminanten zum Beispiel in der WO/2004/101713 A1 und US 6759364 genannt. Diese, von den üblichen schwefelfesten Hydroraffinationskatalysatoren abgeleiteten Hydrierkatalysatoren besitzen spezifische Oberflächen von über 10 m²/g, meistens zwischen 150 und 300 m²/g, sind engporig und nicht in der Lage, große Mengen an anorganischem Material in

- ihrem Innern einzusammeln, und sie nehmen wenig Phosphor aus flüchtigen Phosphorverbindungen auf. Beim Einsatz solcher Katalysatoren zur hydrierenden Verarbeitung von Kohlenwasserstoffen, die hohe Mengen an organischen Phosphorverbindungen und organisch gebundenen Metallen enthalten, werden
- 5 die organischen Phosphor- und Metallverbindungen 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.
- 10 Gemäß DE 102007011471 OS ist eine Katalysatorkombination zur hydrierenden Verarbeitung verunreinigter Kohlenwasserstoffströme 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 cm³/g
- 15 und zusätzlich Poren mit einem Durchmesser von 1000 bis 10000 nm = 1,0 bis 10 µm = 0,001 bis 0,01 mm mit einem Porenvolumen von 0,25 bis 0,35 cm³/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 Porenvolumen nicht groß
- 20 genug sind, die Poren an ihren Porenmündern schnell verstopft werden und einige Reaktanden aus den hydrierten Kohlenwasserstoffströmen, wie Phosphorverbindungen nicht in ausreichender Menge mit der chemischen Zusammensetzung der Katalysatormasse reagieren können.
- 25 EP 0260826 A1 beschreibt Katalysatoren oder Vorläufer dafür aus einem Keramikkörper mit Schaumstruktur. Die Katalysatoren sind für verschiedene Zwecke geeignet und enthalten unter anderem Aluminiumoxid und ein Alkali-oxid. Zusätzlich kann das Material noch Hydriermetallverbindungen enthalten. Die beschriebenen Katalysatoren sind aber nicht für die Aufnahme von Schmutz und
- 30 Katalysatorgiften geeignet und nicht dafür vorgesehen.

Bekannt sind nach DE 10134524 OS Katalysatorträger auf Aluminiumoxid-/Silikatbasis, 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 –
5 pulvern aufgeschäumt werden. Das aufgeschäumte keramische Material wird anschließend getrocknet und bei Temperaturen von 900 bis 1800 °C gebrannt. Dieser Katalysatorträger hat jedoch keine Wirksamkeit für die Umwandlung von organischen Heteroatomverbindungen und die Fixierung der entstehenden Verbindungen, so dass die Katalysatorgifte weiterhin in das Bett des
10 Hydrierkatalysators gelangen.

Nach EP 10001837 A1 ist zur Aufnahme von festen partikelförmigen Fremdkörpern aus kontaminierten Kohlenwasserstoffströmen in einer Hydro raffinieranlage die Anwendung einer Schicht supermakroporösen
15 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.

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 dazu, größere Mengen Phosphor aus flüchtigen phosphororganischen Verbindungen oder Phosphorwasserstoffverbindungen und gelöste metallorganische Verbindungen umzuwandeln und dann aufzunehmen. Die letzteren gehen durch
20 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, ist aber technisch noch nicht zufriedenstellend.

30 EP 0412862 A1 beschreibt ein auf Nickel basierendes Absorbens zur Entfernung von Phosphor und Arsen aus flüssigen Kohlenwasserstofffraktionen. Diese Erfindung betrifft eine Masse zur Aufnahme von Phosphor, die aus 40 bis 97 Gew.-% eines porösen Trägers besteht, der wiederum 40 bis 98,5 Gew.-%

- Aluminiumoxid und 1,5 bis 60 % Oxide von Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn im Aluminiumoxid gelöst enthält, sowie, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, 3 bis 40 Gew.-% Nickeloxid, welches durch Austausch oder durch Abscheidung auf dem Träger gebracht und nicht in Aluminat
5 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.
- 10 Die nach der 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
15 Laufzeiten verliert dieser Katalysator jedoch seine Aktivität und kann nur noch wenig Phosphor aufnehmen, da das Nickel zu Nickelsulfid und/oder Nickelarsenid umgewandelt wird und dann für die hydrierende Umwandlung der phosphororganischen Verbindungen keine stabile schwefelfeste Hydrierkomponente mehr darstellt.
- 20 Ferner beschreibt die US4582595 einen Prozess für die hydrierende Verarbeitung von schweren Ölen unter Verwendung eines auf Sepiolith basierenden Katalysators mit der chemischen Zusammensetzung $Mg_8[(OH)_2Si_6O_{15}]_2 \cdot x H_2O$.
- 25 Aus den US 5645804-A, GB 2249194-A, EP 513469-A und WO 2010/089346-A sind weiterhin keramische Materialien auf Basis von Magnesium-Eisen-Alumosilikaten bekannt, die jedoch für andere Anwendungszwecke wie Abgasreinigung eingesetzt werden. Die dort beschriebenen Katalysatoren mit den Metallen Cu, Co, Ni, Fe und V erfüllen nicht die Anforderungen an
30 Katalysatormaterialien für den Hydrierprozess von flüssigen schwefelhaltigen Kohlenwasserstofffraktionen in Gegenwart von Wasserstoff, da die eingesetzten Metallkomponenten nicht schwefelresistent sind.

Aufgabe der Erfindung

Daher besteht hoher Bedarf an einem Material, das gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien verbesserte Eigenschaften hinsichtlich der Bindung bzw. Aufnahme von Schmutzpartikeln und hinsichtlich der Vorhydrierbehandlung phosphor-, arsen- und metallorganischer Verbindungen aufweist. Die Aufgabe der Erfindung besteht somit darin, ein neues Material für die hydrierende Behandlung von stark mit anorganischen Bestandteilen verunreinigten Kohlenwasserstoffen bereitzustellen, das den eigentlichen Hydrierkatalysator vor der Abnahme seiner Aktivität schützt.

10

Seitens der Erfinder wurde überraschenderweise gefunden, dass die Aufgabe der Erfindung durch Bereitstellung eines neuen katalytisch aktiven und als Adsorbens wirkenden keramischen Materiales, das sowohl feine Schmutzpartikel aufnehmen als auch gelöste Heterokohlenwasserstoffverbindungen als auch metallorganische Verbindungen chemisch-hydrierend umwandeln und die Elemente aus den entstehenden, für den Hydrierkatalysator schädlichen Substanzen fixieren kann, so dass der Haupthydrierkatalysator dauerhaft geschützt wird, gelöst werden kann.

Effektiv sind besonders die erfindungsgemäß verwendbaren Kombinationen von Verbindungen aus Elementen der VIII.B. Gruppe des PSE, wie Kobalt und/oder Nickel sowie Verbindungen von Elementen der VIB. Gruppe des PSE, wie Molybdän und/oder Wolfram. Die gute Hydrierfähigkeit des Katalysators in Gegenwart von Schwefelverbindungen ist auch die Voraussetzung für eine lang anhaltende Fähigkeit zur hydrierenden Spaltung von Metall-Kohlenstoffbindungen, um eine effektive Demetallisierung zu bewirken.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine völlig unübliche Kombination von Verbindungen von Elementen der VIB. Gruppe des PSE, wie Molybdän und/oder Wolfram sowie optional von Verbindungen von Elementen der VIII.B. Gruppe des PSE, wie Kobalt und/oder Nickel, mit Alkalimetallverbindungen in den gewählten Konzentrationsbereichen auf einem alumosilikatischen Träger bereitgestellt, deren Verwendung im Stand der Technik von den Fachleuten abgelehnt wird. Allgemein

bekannt ist, dass ein schwefelresistenter Hydroraffinationskatalysator oder Hydrocrackkatalysator nur sehr geringe Konzentrationen an Alkalimetallverbindungen enthalten darf, weil sie die Aktivität mindern bzw. dass Alkaliverbindungen in solchen Katalysatoren als Aktivitätsdämpfer wirken. Im
5 Stand der Technik wird beispielsweise der Gehalt an Na_2O in Hydroraffinationskatalysatoren und Hydrospaltkatalysatoren auf Konzentrationen von unter 0,3, vorzugsweise sogar auf unter 0,03 Gew.-% begrenzt. Wenn man als Trägerkomponente ein amorphes Alumosilikat verwendet, wäscht man die bei
10 der Herstellung vorhandenen Alkaliionen gründlich aus, um deren Gehalt auf ein Minimum zu begrenzen.

Umso überraschender ist es erfindungsgemäß, dass ein wirksamer Hydroraffinationskatalysator unter Verwendung der erfindungsgemäßen Konzentrationen an Alkalimetalloxiden, kombiniert mit einem Alumosilikat, erzeugt
15 werden kann, der darüber hinaus noch für den hydrierenden Abbau der metallorganischen Verbindungen wirksam ist und die anorganischen Verunreinigungen im Katalysator aufnehmen kann.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Kombination wird auch in den
20 Beispielen durch die überraschend hohe Aufnahmefähigkeit für Phosphor, Blei, Arsen und andere anorganische Verunreinigungen, die bekannte Katalysatorgifte darstellen, im Vergleich zu bekannten Demetallisierungskatalysatoren gezeigt.

Die Herstellung des Katalysators unter Verwendung von Alkaliverbindungen in
25 Kombination mit den Hydriermetallen Ni und/oder Co und Mo und/oder W, ist neu und erfinderisch, und es war so nicht vorherzusehen, dass dadurch eine gute Verteilung der Metallkomponenten entsteht und ein effektiver Katalysator erzeugt werden kann.

30 Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung schlägt somit ein katalytisch aktives Material mit Adsorbenseigenschaften für die Entfernung von Nichtkohlenwasserstoffverbindungen in Festbett-Hydrierprozessen, auf Basis von keramischem,

supermakroporösen Alkalialumosilikat vor, das zusätzlich mit einer oder mehreren Hydrierkomponenten, die aus Verbindungen von Elementen der VIB. Gruppe und der VIIIB. Gruppe des Periodensystems ausgewählt wird, beladen sein kann.

- 5 Genauer betrifft die Erfindung ein neuartiges katalytisch aktives und als Adsorbens wirkendes keramisches Material, das erhältlich ist, indem man keramische Partikel, vorzugsweise alumosilikatische Partikel, mit durchgehenden Poren von 0,01 bis 3,0 mm Durchmesser in ein oder mehreren Verfahrensschritten mit ein oder mehreren Verbindungen von Elementen der I. Hauptgruppe, und
10 gegebenenfalls weiterhin mit ein oder mehreren Verbindungen von Elementen der VIB. Gruppe und/oder der VIIIB. Gruppe des Periodensystems belädt und/oder in diese keramischen Partikel einarbeitet und die so behandelten Partikel thermisch bei Temperaturen von 300 bis 800 °C nachbehandelt, wobei das erfindungsgemäße, vorzugsweise hydrierkomponentenhaltige, supermakroporöse
15 Alkalialumosilikat gebildet wird.

Die Beladung mit und/oder Einarbeitung von Verbindungen von Elementen der I. Hauptgruppe, der VIB. Gruppe und/oder der VIIIB. Gruppe des Periodensystems auf die keramischen Partikel kann in einer oder mehreren Stufen mit
20 zwischengeschalteten thermischen Behandlungen erfolgen.

Vorzugsweise werden die keramischen alumosilikatischen Partikel mit einer Lösung einer Alkalimetallverbindung imprägniert und dann thermisch bei Temperaturen von 300 bis 800 °C nachbehandelt, und, falls gewünscht, kann das
25 erhaltene Alkalialumosilikat mit Verbindungen von Elementen der VIB. Gruppe und/oder der VIIIB. Gruppe des Periodensystems der Elemente imprägniert und erneut thermisch bei 350 bis 600 °C nachbehandelt werden.

Das vorgelegte Alkalialumosilikat kann beispielsweise dadurch hergestellt werden,
30 dass man einen 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, man die Masse in Formen gießt und langsam trocknet, um das

Wasser zu entfernen, wobei das durchgehende Porensystem von großen Poren gebildet wird, und man die getrockneten Formlinge bei Temperaturen zwischen 900 und 1800 °C unter Bildung von Mullit kalziniert. Die Herstellung solcher als Schaumkeramik bekannter ähnlicher Materialien ist den Fachleuten generell
5 bekannt.

Die Ausgangsverbindungen bzw. -materialien werden in den erfindungsgemäßen Verfahren in solchen Mengen eingesetzt, dass die in den Produktansprüchen definierten katalytisch aktiven Adsorbensmaterialien mit den dort angegebenen
10 Gew.-% hergestellt werden können.

Das so hergestellte supermakroporöse Alumosilikat kann nach der Herstellung als Alumosilikat, vorzugsweise mit Mullitstruktur, anschließend mit der Alkalimetallverbindung imprägniert und thermisch nachbehandelt werden. Man
15 kann aber auch eine Alkaliverbindung in den Schlicker einbringen, so dass die angestrebte Konzentration der Alkaliverbindungen im zuvor angegebenen Bereich schon erreicht wird. Vorteilhaft wird das supermakroporöse Alumosilikat mittels des Verfahrens zur Imprägnierung mit einer bevorzugt wässrigen Lösung eines oder mehrerer Alkalimetallsalze behandelt, die bei der anschließenden
20 thermischen Behandlung zerfallen und das jeweilige entsprechende Alkalimetalloxid ergeben, das mit dem keramischen Alumosilikat zu Alkalialumosilikat reagiert. Diese Behandlung kann in einer oder mehreren Stufen erfolgen und so als gleichzeitige Behandlung mit mehreren Alkalimetallsalzen in einer Stufe oder als Behandlung mit jeweils einem Alkalimetallsalz in mehreren
25 Stufen ausgebildet sein. Die Menge an Alkalimetallsalzlösung ist so konzentriert und bemessen, dass der angestrebte Gehalt an Alkalimetall im Alkalialumosilikat erreicht wird. Hierzu sollte die Menge der Lösung von dem keramischen Alumosilikat vollständig aufgenommen werden können.

30 Die Erfindung ist somit gerichtet auf ein katalytisch aktives Adsorbensmaterial für die Entfernung von Nichtkohlenwasserstoffverbindungen in Festbett-Hydrierprozessen auf Basis von keramischem porösem Alkalialumosilikat als Trägermaterial, mit:

- einem Gehalt von Aluminiumoxid von 20 bis 95 Gew.-%
 - einem Gehalt von Siliziumdioxid von 5 bis 80 Gew.-%
 - einem Gehalt von 0,5 bis 30 Gew.-% Oxiden von Elementen der I. Hauptgruppe des PSE,
- 5 - Poren mit einem Durchmesser von 0,01 bis 3,0 mm,
wobei die Gew.-% jeweils berechnet als Oxide auf das wasserfreie Gesamtgewicht des Adsorbensmaterial bezogen sind.

Das erfindungsgemäße katalytisch aktive Material kann, unabhängig voneinander,
10 besonders einen Gehalt von Aluminiumoxid von 20 bis 60 Gew.-%, ganz besonders 20 bis 40 Gew.-%, von Siliziumdioxid von 30 bis 70 Gew.-%, ganz besonders von 50 bis 70 Gew.-%, und von 1 bis 20 Gew.-%, und ganz besonders 5 bis 20 Gew.-% Oxiden von Elementen der I. Hauptgruppe des PSE haben, wobei die Gew.-% jeweils berechnet als Oxide auf das wasserfreie
15 Gesamtgewicht des katalytisch aktiven Materials bezogen sind.

Daneben kann das erfindungsgemäße katalytisch aktive Material einen Gehalt an oxidischen Verbindungen, die die katalytische Aktivität und Adsorbenseigenschaften nicht nachteilig beeinflussen, wie Metalloxide des
20 Kalziums, Eisens etc., in einer Einzelmenge von jeweils höchstens 2 Gew.-%, besonders höchstens 1 Gew.-% und einer Gesamtmenge von weniger als 5 Gew.-%, besonders höchstens 3 Gew.-% enthalten. Bei allen im Rahmen der Beschreibung angegebenen Zusammensetzungen addieren sich die Angaben der einzelnen Bestandteile in Gew.-% zu 100 Gew.-% des wasserfreien
25 Gesamtgewichtes.

Obgleich das erfindungsgemäße Material bereits ohne eine Beladung mit Hydriermetall eine katalytische Aktivität ausbildet, insbesondere durch die in den Kohlenwasserstoffen als Verunreinigungen enthaltenen Metalle, kann das
30 erfindungsgemäße Material weiterhin zur Erhöhung der katalytischen Aktivität einen Gehalt von mehr als 0 bis zu 10 Gew.-% Molybdän und/oder Wolfram und zusätzlich optional von mehr als 0 bis zu 10 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt,

jeweils berechnet als Oxid aufweisen, wobei die Gew.-% jeweils auf das wasserfreie Gesamtgewicht des katalytisch aktiven Materials bezogen sind.

In einer Ausführungsform kann das katalytisch aktive Material einen Gehalt von 6
5 bis zu 10 Gew.-% Molybdän und/oder Wolfram und zusätzlich optional einen Gehalt von 1 bis zu 5 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt, jeweils berechnet als Oxid und bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials haben.

Das erfindungsgemäße Alkalialumosilikat kann in Teilchen von 2 bis 50 mm Größe
10 in Form von Würfeln, Quadern, Scheiben, Stäbchen mit runden oder profilierten Durchmessern, Hohlkörpern, Kugeln oder eiförmigen oder unregelmäßig geformten Körpern vorliegen, deren Form und Größe nach gewünschter Anwendung gewählt werden kann.

15 Das erfindungsgemäße, so imprägnierte Alkalialumosilikat weist ein Porenvolumen von 0,6 bis 1,5 cm³/g, bevorzugt 0,8 bis 1,2 cm³/g auf, wobei die Poren einen Durchmesser von 0,01 bis 3,0 mm, bevorzugt 0,05 bis 2,0 mm besitzen. Die spezifische Oberfläche des erfindungsgemäßen Alkalialuminosilikats liegt unter 50 m²/g, weiter unter 25 m²/g, besonders unter 10 m²/g, ganz
20 besonders bevorzugt unter 6 m²/g und besonders bevorzugt unter 2 m²/g.

Im erfindungsgemäß hergestellten Alkalialumosilikat kann das Verhältnis von SiO₂ zu Al₂O₃ von 5:95 bis 80:20, besonders von 10:90 bis 60:40, ausgedrückt in Gew.-%, betragen. Als Alkalibestandteile des Alumosilikats eignen sich Verbindungen
25 von Elementen der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wie Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O und/oder Cs₂O. Als Alkalimetallverbindungen zur Behandlung bzw. Einarbeitung werden Verbindungen ausgewählt, die nach der Kalzination Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O und/oder Cs₂O, ergeben und mit dem keramischen Alumosilikat zu Alkalialumosilikat reagieren. Als Alkaliverbindungen eignen sich
30 besonders die Nitrate, Hydroxide, Karbonate, Silikate und Salze organischer Säuren. Je nach Einsatzzweck enthält das erfindungsgemäß hergestellte Alkalialumosilikat in einer Ausführungsform 0,5 bis 30 Gew.-%, in einer weiteren Ausführungsform 1 bis 20 Gew.-% und in einer anderen Ausführungsform 5 bis 20

Gew.-%. Alkalioxid, insbesondere Na_2O und/oder K_2O , bezogen auf das getrocknete und kalzinierte Alkalialumosilikat.

Wie erwähnt, kann das erfindungsgemäß hergestellte Alkalialumosilikat mit
5 Hydriermetallverbindungen beladen werden, vorzugsweise mit Elementen der VIB. Gruppe wie Chrom, Molybdän, Wolfram und VIIIB. Gruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) wie Eisen, Kobalt, Nickel, als auch Kombinationen davon, wobei der Gehalt an Hydriermetallen bis etwa 20 Gew.-%, vorteilhafterweise bis 10 Gew.-%, bezogen auf das getrocknete und kalzinierte Alkalialumosilikat,
10 betragen kann. Molybdän und/oder Wolfram und zusätzlich optional Nickel und/oder Kobalt sind vorteilhaft, Besonders vorteilhaft ist die Kombination von Mo-Ni oder W-Ni. Zur Einbringung dieser Hydriermetalle, z. B. durch Imprägnierung der festen Trägerteilchen mit Lösungen von Salzen der Hydriermetalle, können den Fachleuten gut bekannte Verfahren angewendet werden. Es ist auch möglich,
15 das Alkalimetall oder Mischungen davon in Form von Verbindungen gleichzeitig mit den Hydriermetallen durch Imprägnieren einzubringen.

Beispielsweise kann eine wässrige Lösung von Ammoniak mit der Menge an Ammoniumdimolybdat und Nickelcarbonat sowie, wenn erforderlich, einer
20 thermisch zersetzbaren Alkaliverbindung wie Natriumcarbonat in den gewünschten Mengenverhältnissen versetzt und auf das notwendige Volumen, das dem Gesamt-Porenvolumen des zu behandelnden Alumosilikats oder Alkalialumosilikats entspricht, eingestellt werden. Es ist ebenso möglich, das Alumosilikat oder Alkalialumosilikat mit Einzellösungen der einzelnen, katalytisch
25 aktiven Hydriermetallsalze zu versetzen, wenn die Summe der Einzellösungen dem Gesamt-Porenvolumen des Materials entspricht und die Lösungen vollständig von dem Material aufgenommen werden. Erfindungsgemäß besonders werden somit die Lösungen von Alkalimetall und falls, verwendet, von Hydriermetall in einem Gesamtvolumen eingesetzt, das dem Gesamt-Porenvolumen des zu
30 behandelnden Alumosilikats oder Alkalialumosilikats entspricht, Je nach gewünschtem Gewichtsverhältnis der Metalle zueinander können die Lösungen in entsprechenden Konzentrationen und Mengen eingesetzt werden. Nach Trocknen

des so behandelten Materials kann dann im nächsten Schritt die Kalzinierung durchgeführt werden.

Die Beladung mit Hydriermetallen und mit Alkalien kann vorteilhafterweise auch in
5 einem Imprägnierschritt und nachfolgender Kalzinierung bei Temperaturen bis 600°C erfolgen.

Die Art der Beladung der festen, teilchenförmigen funktionellen Kombination aus Katalysator und Absorptionsmittel mit Verbindungen von Elementen der I.
10 Hauptgruppe sowie der VIB. Gruppe und/oder VIIIB. Gruppe des PSE in Zusammensetzung und Konzentrationen kann in Abhängigkeit von den anorganischen Inhaltstoffen des eingesetzten, verunreinigten Kohlenwasserstofföls nach den Kenntnissen der Durchschnittsfachleute variiert werden. Erfindungsgemäß kann somit eine Schicht aus Alkalialumosilikat auf der
15 Oberfläche des Alumosilikats erzeugt werden, die sich zumindest teilweise über die Oberfläche des porösen Alumosilikats einschließlich der Poren und Kanäle im Inneren erstreckt und die nach Auffassung der Erfinder in erster Linie für die überraschen Eigenschaften des erfindungsgemäßen supermakroporösen Alkalialumosilikates verantwortlich zu sein scheint.

20

Das erfindungsgemäß eingesetzte Alkalialumosilikat wird, wenn es die Hydriermetalle der VIB. und/oder VIIIB. Gruppe des PSE enthält, vor dem Einsatz nach bekannten Methoden sulfidiert, z. B. durch Behandlung mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff oder durch Imprägnierung mit
25 schwefelorganischen Verbindungen. Es kann aber auch in situ sulfidiert werden, indem Schwefelverbindungen in Wasserstoffatmosphäre angeboten werden. Es kann aber auch sofort eingesetzt werden, und bei hohem H₂S-Partialdruck werden die Verbindungen von Metallen der VIB. und VIIIB. Gruppe des PSE in Sulfide umgewandelt. Danach liegen die Metalle in Form ihrer Sulfide vor, die in den
30 entsprechenden Kombinationen schwefelfeste Hydrierkatalysatoren darstellen. Die Reaktionsbedingungen im anzuwendenden, verbesserten Verfahren sind üblich und den Fachleuten bekannt:

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

5 Die Poren der üblichen Demetallisierungskatalysatoren haben in der Regel Durchmesser von 0,001 bis 0,05 µm und sind nicht in der Lage, Feststoffpartikel und große Mengen an Metallverbindungen aus dem Kohlenwasserstoffströmen aufzusammeln und zu fixieren. Das wird erst durch die Anwendung der erfindungsgemäßen Alkalialumosilicate gewährleistet.

10

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Alkalialuminat-Schaumkeramik besteht darin, dass sie große Poren und ein hohes Porenvolumen aufweist, wodurch die Transportreaktionen ins Innere der Teilchen nicht beeinträchtigt sind. So können auch große Moleküle und agglomerierte, feine anorganische Stäube
15 bis ins Innere der einzelnen Teilchen gespült und aus dem Kohlenwasserstrom heraus filtriert werden. Im Gegensatz zu den üblichen Demetallisierungskatalysatoren bestehen daher keine Restriktionen durch die Anwendung größerer Teilchen der Alkalialuminat-Schaumkeramik mit Abmessungen bis zu mehreren Zentimetern. Das sich in der Schüttung ergebende
20 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 nachteiligen Druckdifferenzen in der Anlage vermieden.

25

In dieser Form eignet sich das erfindungsgemäße Alumosilikat als katalytisch aktives Material, das vor dem eigentlichen Hydrierkatalysator im Katalysatorbett eingesetzt werden kann und im Kohlenwasserstoffstrom adsorbierend wirkt. So schützt es den eigentlichen Hydrierkatalysator vor den Verunreinigungen und
30 Katalysatorgiften, und ist somit in der Lage, aus beliebigen kohlenwasserstoffhaltigen Abfallströmen, Erdöl, Kohlenwasserstoffströmen natürlichen oder künstlichen Ursprungs, die insbesondere stark mit anorganischen Inhaltstoffen und Heteroatomverbindungen verunreinigt sind, durch Aufnahme von

Schmutzpartikeln, kolloid dispersen Substanzen und Katalysatorgiften den Hauptkatalysator zur Hydrierung der Kohlenwasserstoffströme zu schützen.

Als kohlenwasserstoffhaltiges Substrat können beliebige kohlenwasserstoffhaltige Abfallströme eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Material kann vorteilhafterweise zur hydrierenden Reinigung von verbrauchten Motorenölen eingesetzt werden.

Das verbrauchte Motorenöl enthält in der Regel 1 bis 3 Gew.-% Zinkdialkyldithiophosphat sowie weitere Additive wie beispielsweise Kalziumsulfonat. Während des Einsatzes im Motor nimmt das Motorenöl weitere Metallverbindungen des Bleis, Eisens, Chroms, Kupfers auf.

Im Hydrierverfahren gelangt das im Motoröl enthaltene Additiv Zinkdialkyldithiophosphat bzw. dessen phosphorhaltige Zersetzungsprodukte wenigstens teilweise mit den verdampfbaren 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 und 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, Vanadiums und Arsens. Einige davon stellen Gifte für die Hydrierkatalysatoren dar. Diese werden ebenfalls an der Kombination aus Katalysator und Absorptionsmittel, bestehend aus makroporösem Alkalialumosilikat, zersetzt und werden teilweise 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 der Partikel des erfindungsgemäßen Alumosilikats ab.

Auf der inneren Oberfläche der großen Poren der Partikel aufgebrauchte Verbindungen von Elementen der VIB. Gruppe und der VIIB. Gruppe des PSE übertragen ihre Hydrierwirkung auch über die Schichten der anorganischen, während des Prozesses abgelagerten anorganischen Metallverbindungen
5 weiterhin auf die hydrierend zersetzbaren Kohlenwasserstoff-Heteroatomverbindungen, so dass die Umwandlung in den durch ihre Größe gut zugänglichen Poren weiterhin noch länger ablaufen kann. Sobald die großen Poren mit Ablagerungen aufgefüllt sind, kann sich noch Schmutz im
10 Lückenvolumen der Katalysatorschüttungen ablagern, bis die Durchgängigkeit durch das Katalysatorbett zu übermäßiger Differenzdruckerhöhung führt. Der enthaltene Phosphor wird in erster Linie vom Alkalialumosilikat gebunden; zusätzlich kann Phosphor auch von den bei der Herstellung aufgebrauchten Hydriermetallen und von den während des Prozesses eingelagerten Metallen, wie
15 Zink, Eisen, Nickel, Kupfer, gebunden werden.

Organische Chlorverbindungen werden wenigstens teilweise zu HCl umgewandelt und ebenfalls vom erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Material aufgenommen.

20 Das Alkalialumosilikat kann auch ohne Beladung mit Verbindungen von Elementen der VIB. Gruppe und VIIB. Gruppe des PSE eingesetzt werden. Aus dem Kohlenwasserstoffstrom aus verbrauchtem Motorenöl werden dann immer noch große Mengen an Phosphorverbindungen aufgenommen. Die in den großen Poren des Alkalialumosilikats abgelagerten Metalle, wie zum Beispiel Zink, Nickel
25 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 vermindert oder vollkommen unterdrückt, sondern die auf der inneren Oberfläche beim Herstellungsprozess aufgebrauchten Hydriermetalle übertragen
30 ihre wasserstoffaktivierende Wirkung auch weiterhin auf die durchströmenden Moleküle.

Phosphor und Arsen werden vermutlich bei den angewendeten Alkalialumosilikaten nicht an den Hydriermetallen, wie Nickel, fixiert, sondern in weit größerer Menge im alumosilikatischen Körper, wobei der Mechanismus der Aufnahme noch nicht geklärt werden konnte. Da Arsen von der Alkalialumosilikat-
 5 Schaumkeramik auch dann aufgenommen werden kann, wenn sie mit nur geringen Hydriermetallgehalten kombiniert ist, entsteht ein zusätzlicher Vorteil durch die Vermeidung hoher Schwermetallmengen im verwendeten Schutzkatalysator, besonders, wenn dieser als Arsenfänger eingesetzt wird.

10 Das erfindungsgemäße Material kann in Hydrierungsverfahren als auch zur Dekontamination von Ölen verwendet werden, die Nickel- und Vanadiumporphyrine enthalten. Dabei dient das Material als Schutzfilter in üblichen Festbettreaktoren (top layer). In solchen Fällen schützt es den Hauptkatalysator vor Verschmutzung und Vergiftung durch Arsen-, Nickel- und
 15 Vanadiumverbindungen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

20 Zur Herstellung der Proben aus Alkalialumosilikat wurde eine kommerziell verfügbare Schaumkeramik mit folgenden Eigenschaften durch Beladung mit Alkali- und, falls angegeben, Hydrierkomponenten modifiziert. Die Zusammensetzung ist in Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz in Tabelle 1 angegeben.

25

Eigenschaften der kommerziellen Schaumkeramik:

(Tabelle 1: Probe 1, frisch)

Form	Quader mit Kantenlängen 2 x 2 x 5 cm	
Zugängliches Porenvolumen	1,00 cm ³ /g	
30 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

Folgende Proben wurden auf der Grundlage der oben genannten Schaumkeramik
5 hergestellt und in das Bett eines kommerziellen Demetallisierungskatalysators in
einer Hydrieranlage eingebaut:

- A: Unbehandelte, kommerzielle Schaumkeramik mit oben genannter
Zusammensetzung
- B: Kommerzielle alkaliarme Alumosilikat-Schaumkeramik mit 3 % NiO + 9 %
10 MoO₃ beladen
- C: Kommerzielle Schaumkeramik, mit 10 % Na₂O beladen
- D: Kommerzielle Schaumkeramik, wie oben angegeben, mit 5 % Na₂O und 3
% NiO + 9 % MoO₃ beladen

15 Herstellung von Probe B:

Die o. g. kommerzielle Schaumkeramik wurde mit einer Lösung von Nickelnitrat
und Ammoniumdimolybdat mit einfacher Wasseraufnahme durch Sprühen der
Lösung auf die Schaumkeramik imprägniert. Die Konzentration an Ni und Mo in
der Lösung wurde so gewählt, dass durch eine definierte Menge an aufgesprühter
20 Lösung die Zielkonzentration an Ni und Mo in der Schaumkeramik erreicht wurde.
Die so behandelten Teilchen wurden fünf Stunden getrocknet und anschließend bei
500 °C drei Stunden in einem statischen Ofen mit Abzug der entstehenden Gase
kalziniert.

25 Herstellung der Probe C:

Die o. g. kommerzielle Schaumkeramik wurde mit einer Lösung von 10 Gew.-%
Na₂CO₃, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, durch Aufsprühen der
Lösung imprägniert, bei 100 bis 120 °C drei Stunden getrocknet und bei 800 °C
kalziniert.

30

Herstellung der Probe D:

Die o. g. kommerzielle Schaumkeramik wurde mit einer Lösung von 5 Gew.-%
Na₂CO₃, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, durch Aufsprühen der

Lösung imprägniert, bei 100 bis 120 °C drei Stunden getrocknet und bei 800 °C kalziniert. Anschließend wurde sie mit einer gemeinsamen Lösung von Nickelnitrat und Ammoniumdimolybdat durch Aufsprühen imprägniert, so dass die Zielkonzentration erreicht wurde.

5

Die Proben A und B sind nicht erfindungsgemäß; die Proben C und D sind zusätzlich mit Alkali beladen und erfindungsgemäß.

Beispiel 2

10 Die Proben A bis D wurden in das Bett eines kommerziellen Demetallisierungskatalysators in einer technischen Anlage als Versuchsproben von jeweils einem Liter zur Hydrierung eines verbrauchten Motorenöls eingebaut.

15 Diese Proben wurden wie der gesamte Demetallisierungskatalysator während der gesamten Laufzeit des Katalysators von dem Kohlenwasserstofföl durchströmt und nach Beendigung des Betriebslaufs mit dem Demetallisierungskatalysator ausgebaut und mit Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht.

20 Nach dem Ausbau wurden die Materialien nach Absieben des in den Lückenvolumina abgelagerten Staubs mittels Röntgenfluoreszenzanalyse auf anorganische Bestandteile untersucht. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

25 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 fein verteilte Zink-Phosphorverbindungen adsorptiv auf. Dagegen zeigen die zusätzlich mit Alkali beladene Alumosilikat-Schaumkeramik C und besonders die zusätzlich noch mit Hydriermetallverbindungen beladene
30 Alkalialumosilikat-Schaumkeramik D eine noch wesentlich gesteigerte Aufnahme an Phosphor.

Die Erfinder haben festgestellt, dass das Schmieröladditiv Zinkdialkyldithiophosphat zersetzt wird, 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-
5 Phosphorverbindung im Katalysator ab. Zusätzlich entstehen bei der Zersetzung der organischen Zinkverbindung weitere Phosphorverbindungen, die kein Zink enthalten. Die letzteren werden nicht ausreichend von den bisher bekannten Demetallisierungskatalysatoren aufgenommen und wandern, nachdem die Hydrierkatalysatoren mit Phosphor gesättigt sind, mit dem Öl durch den Reaktor
10 und erscheinen schließlich im Hydrierprodukt. Das Alkalialumosilikat kann jedoch diese freien Phosphorverbindungen chemisch binden.

Zusätzlich fungiert das hydriermetallbeladene Alkalialumosilikat noch als Katalysator zur Zersetzung metallorganischer Verbindungen, z. B. des Bleis,
15 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 als metallorganische Verbindung vorlag.

20

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 viel längere Zeit erfüllt werden.

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

Zusammensetzung in Gew.-%, bezogen nur auf anorganische Bestandteile, als Oxide berechnet

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

Beispiel 3

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

Die Ausbauproben aus Beispiel 2 wurden vom Staub durch Absieben befreit. Die Arsengehalte des ausgebauten Demetallisierungskatalysators, des im
 10 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.

15 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 viel
 20 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

25

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

Patentansprüche

1. Katalytisch aktives Material für die Entfernung von Nichtkohlenwasserstoffverbindungen in Festbett-Hydrierprozessen auf Basis von porösem keramischem Alkalialumosilikat als Trägermaterial, mit
5 - einem Gehalt von Aluminiumoxid von 20 bis 95 Gew.-%,
- einem Gehalt von Siliziumdioxid von 5 bis 80 Gew.-%,
- einem Gehalt von 0,5 bis 30 Gew.-% Oxiden von Elementen der I. Hauptgruppe des PSE,
10 - Poren mit einem Durchmesser von 0,01 bis 3,0 mm, wobei die Gew.-%, jeweils berechnet als Oxide, auf das wasserfreie Gesamtgewicht des katalytisch aktiven Materials bezogen sind.
2. Katalytisch aktives Material nach Anspruch 1, mit einem Gehalt von 1 bis 20 Gew.-%, besonders 5 bis 20 Gew.-% Oxiden von Elementen der I. Hauptgruppe des PSE, wobei die Gew.-% jeweils auf das wasserfreie Gesamtgewicht des katalytisch aktiven Materials bezogen sind.
3. Katalytisch aktives Material nach Anspruch 1 oder 2, das zusätzlich einen Gehalt von mehr als 0 bis zu 10 Gew.-% Molybdän und/oder Wolfram und optional von mehr als 0 bis zu 10 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt, jeweils berechnet als Oxid aufweist, wobei die Gew.-% jeweils auf das wasserfreie Gesamtgewicht des katalytisch aktiven Materials bezogen sind.
- 25 4. Katalytisch aktives Material nach Anspruch 3, mit einem Gehalt von 6 bis zu 10 Gew.-% Molybdän und/oder Wolfram und mit einem Gehalt von 1 bis zu 5 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt, jeweils berechnet als Oxid und bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials.
- 30 5. Katalytisch aktives Material nach Anspruch 1, mit Poren mit einem Durchmesser von 0,05 bis 2,0 mm.

6. Katalytisch aktives Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem Porenvolumen von 0,6 bis 1,5 cm³/g, bevorzugt 0,8 bis 1,2 cm³/g.
7. Katalytisch aktives Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, mit einer spezifischen Oberfläche von unter 50, bevorzugt unter 25 und besonders bevorzugt unter 10 m²/g.
8. Verfahren zur Herstellung des katalytischen aktiven Materials nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in aluminosilikatische, keramische Partikel mit durchgehenden Poren von 0,01 bis 3,0 mm Durchmesser Verbindungen von Elementen der I. Hauptgruppe des PSE, die bei der thermischen Behandlung Alkalialuminosilikate ergeben, in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, und besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% einarbeitet und die so beladenen Partikel thermisch bei Temperaturen von 300 bis 800 °C nachbehandelt, wobei die Gew.-%, berechnet als Oxid, jeweils auf das wasserfreie Gesamtgewicht des hergestellten katalytisch aktiven Materials bezogen sind.
9. Verfahren zur Herstellung des katalytischen aktiven Materials nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich von mehr als 0 bis zu 10 Gew.-% einer Molybdänverbindung und/oder einer Wolframverbindung und optional von mehr als 0 bis zu 10 Gew.-% einer Nickelverbindung und/oder einer Kobaltverbindung, , in die aluminosilikatischen, keramischen Partikel einarbeitet, und die so beladenen Partikel thermisch bei Temperaturen von 300 bis 800 °C nachbehandelt, wobei die Gew.-%, berechnet als Oxid, jeweils auf das wasserfreie Gesamtgewicht des hergestellten katalytisch aktiven Materials bezogen sind.
10. Verfahren zur Herstellung des katalytischen aktiven Materials nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die aluminosilikatischen, keramischen Partikel mit der Alkalimetallverbindung imprägniert, thermisch bei Temperaturen von 300 bis 800 °C nachbehandelt und das erhaltene Alkalialuminosilikat mit von mehr als 0 bis zu 10 Gew.-% einer

- 5 Molybdänverbindung und/oder einer Wolframverbindung, und optional von mehr als 0 bis zu 10 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt, imprägniert und erneut thermisch bei 350 bis 600 °C nachbehandelt, wobei die Gew.-%, berechnet als Oxid, jeweils auf das wasserfreie Gesamtgewicht des hergestellten katalytisch aktiven Materials bezogen sind.
11. Verfahren nach Anspruch 8, 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Masseverhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 im Alkalialumosilikat 5:95 bis 80:20, besonders 10:90 bis 60:40 beträgt.
- 10
12. Verfahren nach Anspruch 8, 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalimetallverbindung Verbindungen auswählt, die nach der Kalzination Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O und/oder Cs_2O , ergeben und mit dem keramischen Alumosilikat zu Alkalialumosilikat reagieren.
- 15
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Alkalimetallverbindung in einer Menge verwendet, dass das Alkalialumosilikat 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% Na_2O und/oder K_2O enthält, wobei die Gew.-%, berechnet als Oxid, jeweils auf das wasserfreie Gesamtgewicht des hergestellten katalytisch aktiven Materials bezogen sind.
- 20
14. Verwendung des katalytisch aktiven Adsorbensmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Hydrierverfahren, insbesondere zur Entfernung von Nichtkohlenwasserstoffverbindungen in Festbett-Hydrierprozessen.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/050688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J23/04 B01J23/887 C10G45/08 C10M175/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/089346 A2 (BASF SE [DE]; WIGBERS CHRISTOF WILHELM [DE]; STEINER JOCHEN [DE]; ERNS) 12 August 2010 (2010-08-12)	1-14
Y	page 1, line 24 - line 27 page 5, line 35 - line 39 page 26, line 24 - line 26 claims 1-4, 8-13, 16, 17, 19, 21 examples 1, 2 ----- -/--	1,3-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 7 March 2012	Date of mailing of the international search report 19/03/2012
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kyriopoulos, Alik
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/050688

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>Corning Incorporated: "Corning Celcor LFA substrates", Ceramic Substrates</p> <p>March 2006 (2006-03), XP002639126, Retrieved from the Internet: URL:http://www.corning.com/WorkArea/downloadasset.aspx?id=6285 [retrieved on 2011-05-26] the whole document</p>	1,5
Y	<p>EP 0 187 007 A2 (ENGELHARD CORP [US]) 9 July 1986 (1986-07-09) page 6, line 13 page 4, line 22 - line 27 page 6, line 32 - line 36 page 8, line 3 - line 9 page 12, line 10 - line 16 page 15, line 20 - line 31 claims 1, 6, 7, 8</p>	1,3,4
A	<p>US 5 645 804 A (SUMIYA SATOSHI [JP] ET AL) 8 July 1997 (1997-07-08) examples 1, 10-33 claims 1, 5 column 7, line 27 - column 8, line 7 column 9, line 38 - column 10, line 39 column 12, line 44 - line 46 column 10, line 4 - line 11 column 17, line 39 - line 40 column 17, line 53 - line 54</p>	1-14
A	<p>GB 2 248 194 A (RIKEN KK [JP]) 1 April 1992 (1992-04-01) examples 13-15 claims 1, 2, 5, 13</p>	1-14
A	<p>EP 0 513 469 A1 (IMCS AB [SE]; RESERACH INST OF GEOLOGY FOR M [CN]) 19 November 1992 (1992-11-19) example 3 claim 17 page 2, line 37 - line 58</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/050688

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010089346	A2	12-08-2010	
		CN 102307659 A	04-01-2012
		EP 2393592 A2	14-12-2011
		US 2011313188 A1	22-12-2011
		WO 2010089346 A2	12-08-2010

EP 0187007	A2	09-07-1986	
		CA 1238766 A1	05-07-1988
		EP 0187007 A2	09-07-1986
		JP 61146707 A	04-07-1986
		US 4601997 A	22-07-1986

US 5645804	A	08-07-1997	NONE

GB 2248194	A	01-04-1992	
		DE 4131954 A1	26-03-1992
		GB 2248194 A	01-04-1992
		US 5208202 A	04-05-1993

EP 0513469	A1	19-11-1992	
		AU 1764292 A	30-12-1992
		EP 0513469 A1	19-11-1992
		WO 9220445 A1	26-11-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/050688

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J23/04 B01J23/887 C10G45/08 C10M175/00
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/089346 A2 (BASF SE [DE]; WIGBERS CHRISTOF WILHELM [DE]; STEINER JOCHEN [DE]; ERNS) 12. August 2010 (2010-08-12)	1-14
Y	Seite 1, Zeile 24 - Zeile 27 Seite 5, Zeile 35 - Zeile 39 Seite 26, Zeile 24 - Zeile 26 Ansprüche 1-4, 8-13, 16, 17, 19, 21 Beispiele 1, 2 ----- -/--	1,3-5

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. März 2012	19/03/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kyriopoulos, Aliko
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>Corning Incorporated: "Corning Celcor LFA substrates", Ceramic Substrates</p> <p>3 März 2006 (2006-03), XP002639126, Gefunden im Internet: URL:http://www.corning.com/WorkArea/downloadasset.aspx?id=6285 [gefunden am 2011-05-26] das ganze Dokument</p>	1,5
Y	<p>-----</p> <p>EP 0 187 007 A2 (ENGELHARD CORP [US]) 9. Juli 1986 (1986-07-09) Seite 6, Zeile 13 Seite 4, Zeile 22 - Zeile 27 Seite 6, Zeile 32 - Zeile 36 Seite 8, Zeile 3 - Zeile 9 Seite 12, Zeile 10 - Zeile 16 Seite 15, Zeile 20 - Zeile 31 Ansprüche 1, 6, 7, 8</p> <p>-----</p>	1,3,4
A	<p>US 5 645 804 A (SUMIYA SATOSHI [JP] ET AL) 8. Juli 1997 (1997-07-08) Beispiele 1, 10-33 Ansprüche 1, 5 Spalte 7, Zeile 27 - Spalte 8, Zeile 7 Spalte 9, Zeile 38 - Spalte 10, Zeile 39 Spalte 12, Zeile 44 - Zeile 46 Spalte 10, Zeile 4 - Zeile 11 Spalte 17, Zeile 39 - Zeile 40 Spalte 17, Zeile 53 - Zeile 54</p> <p>-----</p>	1-14
A	<p>GB 2 248 194 A (RIKEN KK [JP]) 1. April 1992 (1992-04-01) Beispiele 13-15 Ansprüche 1, 2, 5, 13</p> <p>-----</p>	1-14
A	<p>EP 0 513 469 A1 (IMCS AB [SE]; RESERACH INST OF GEOLOGY FOR M [CN]) 19. November 1992 (1992-11-19) Beispiel 3 Anspruch 17 Seite 2, Zeile 37 - Zeile 58</p> <p>-----</p>	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/050688

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 2010089346	A2	12-08-2010	CN 102307659 A	04-01-2012
			EP 2393592 A2	14-12-2011
			US 2011313188 A1	22-12-2011
			WO 2010089346 A2	12-08-2010

EP 0187007	A2	09-07-1986	CA 1238766 A1	05-07-1988
			EP 0187007 A2	09-07-1986
			JP 61146707 A	04-07-1986
			US 4601997 A	22-07-1986

US 5645804	A	08-07-1997	KEINE	

GB 2248194	A	01-04-1992	DE 4131954 A1	26-03-1992
			GB 2248194 A	01-04-1992
			US 5208202 A	04-05-1993

EP 0513469	A1	19-11-1992	AU 1764292 A	30-12-1992
			EP 0513469 A1	19-11-1992
			WO 9220445 A1	26-11-1992
