(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461 (11) **206 909**

Int.Cl.[3] 3(51) **C 10 G 35/085**

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 10 G/ 2397 848 (22) 12.05.82 (45) 08.02.84

(71) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT;DD;
(72) SCHUETTER, HARTMUT,DIPL.-ING.;FRANKE, HERMANN,DR. DIPL.-CHEM.;
KLEMPIN, JUERGEN,DR. DIPL.-CHEM.;PARADOWSKI, BERND-JOERG,DIPL.-ING.;DD;
HOEPFNER, EBERHARD,DIPL.-ING.;LIPPOLD, FELIX,DIPL.-ING.;BECKER, KARL,DR. DIPL.-CHEM.;
NEUBAUER, HANS-DIETER,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
WEBER, MANFRED,DR. DIPL.-CHEM.;JOHN, HEINO,DR. DIPL.-CHEM.;
BERROUSCHOT, HANS-DIETER,DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) SCHOLZ, EVELYN VEB PCK SCHWEDT ABT. FPS. DIREKT. F/E 1330 SCHWEDT/ODER

(54) VERFAHREN ZUR HYDROREFORMIERUNG VON KW-FRAKTIONEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroreformierung von Kohlenwasserstofffraktionen. Als Katalysator wird eine an sich bekannte Kombination, poröses Aluminiumoxid mit aktivierenden Komponenten, verwendet. Der Katalysator besitzt ein neues Querschnittsprofil, das vorwiegend durch weitgeschwungene Bögen bestimmt wird. Die weitgeschwungenen Bögen sind durch enge Bögen entgegengesetzter Krümmung miteinander verbunden.

239784

Verfahren zur Hydroreformierung von Kohlenwasserstofffraktionen

C 10 G 35/00

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Hydroreformierung von Kohlenwasserstofffraktionen des Benzinsiedebereiches zur Erhöhung der Oktanzahl von Kohlenwasserstoffkomponenten, zur Gewinnung von Aromaten sowie zur Gewinnung von Wasserstoff bzw. wasserstoffreichen Gasen aus Fraktionen entsprechender Siedelage.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Verfahren der katalytischen Hydroreformierung von Kohlenwasserstofffraktionen zur Erzielung hoher Umsätze scharfe Reaktionsbedingungen erfordern, die sich ungünstig auf die erzielbaren Ausbeutekennziffern auswirken. Es gibt Bemühungen solche Nachteile durch den Einsatz spezieller Katalysatoren zu überwinden. So werden Katalysatoren mit möglichst geringem Korndurchmesser empfohlen, da bedingt durch die größere geometrische Oberfläche und die verbesserten Diffusionseigenschaften günstigere Aktivitäts- und Selektivitätswerte im Vergleich zu Verfahren, die größer dimensionierte Formkörper verwenden, erreicht werden. Mit kleiner werdenden Teilchengrößen macht sich jedoch der steigende Druckabfall an solchen Katalysatorschüttungen in zunehmenden Maße negativ bemerkbar, so daß technisch zulässige Werte überschritten werden und im Extremfall

der Betrieb eines Verfahrens verhindert wird. Hinsichtlich der Diffusion bei den Hydroreformierungsreaktionen ist das Verhältnis der geometrischen Teilchenoberfläche zum geometrischen Teilchenvolumen der eingesetzten Katalysatoren ein wesentlicher Faktor. Gemäß DE-OS 24 59 454 und DD-PS 105 250 werden Verfahren vorgeschlagen, die Katalysatorformlinge mit einem günstigen derartigen Verhältnis anwenden. Charakteristisch für diese Formlinge sind Querschnittsformen, die polylobaler (polykleinlappiger) oder ringförmiger Natur sind. Trotz einiger Vorteile, die Verfahren mit Katalysatoren mehrlappigen Querschnitts haben, sollen gemäß EU-P3 00 08 424 derartige Formlinge eine ungünstige hydrodynamische Form besitzen, da sich an Teilen der Katalysatoroberfläche Flüssigkeitsmenisken ausbilden können, die die Zugänglichkeit negativ beeinflussen. Reformierungsverfahren, die Katalysatoren mit ringförmigen Querschnitt (Hohlstränge) verwenden, haben sich bewährt.
(Chem. Techn. 29 (1977) 141 - 144), obwohl Vorurteile der Fachwelt (DT-OS 24 59 454, S. 4) vorliegen. Nachteilig an derartigen Verfahren ist, daß sich die benötigten Katalysatoren technisch unbefriedigend fertigen lassen und die mechanische Stabilität in vielen Fällen mit Nachteilen für den Prozeß verbunden ist.

Großtechnisch eingesetzte Katalysatoren zur Hydroreformierung von Kohlenwasserstofffraktionen enthalten üblicherweise neben anderen Metallkomponenten Platin im Bereich von 0,35 - 0,8 Ma.-%, wobei bekanntermeise Katalysatoren mit hohen Platingehalten zur Reformierung relativ hochsiedender und Katalysatoren mit niedrigen Platingehalten zur Reformierung relativ

leichtsiedender Kohlenwasserstofffraktionen eingesetzt werden. Hohe Platingehalte sind bekannterweise starke ökonomische Belastungen des Reformierungsprozesses.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein leistungsfähiges Verfahren zur Hydroreformierung von Kohlenwasserstofffraktionen, welches mit gegenüber herkömmlichen Verfahren verbesserten technisch-ökonomischen Kennziffern zur Erhöhung der Oktanzahl, zur Gewinnung von Aromaten sowie zur Gewinnung von Wasserstoff oder wasserstoffreichen Gasen eingesetzt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das bei Aufhebung der oben genannten Nachteile mit gegenüber herkömmlichen Verfahren verbesserten technisch-ökonomischen Kennziffern qualitativ bzw. quantitativ verbesserte Reformate bzw. erhöhte Wasserstoffausbeuten ermöglicht.
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Hydroreformierung von Kohlenwasserstofffraktionen unter üblichen Bedingungen, wie Temperaturen von 700 - 820 K, Drücken zwischen 1 - 5 MPa, Belastungen zwischen 1 - 10 m^3/m^3h, Gas-/Produktverhältnissen von 2 - 10 Mol H_2/Mol KW mittels kornspezifischer Katalysatorteilchen, bestehend aus porösem Aluminiumoxid mit 0,1 - 0,4 Ma.-% Platin, 0,1 - 0,4 Ma.-% Rhenium und 0,3 - 1,5 Ma.-% Halogen, durchgeführt wird, wobei extrudierte Katalysatorteilchen mit wirbelähnlichen Querschnittsformen angewandt werden, bei denen die Begrenzungen der Querschnittsfläche durchweitgeschwun-

gene Bögen gegeben sind und die weitgeschwungenen Bögen durch Bögen entgegengesetzter Krümmung miteinander verbunden sind. Gedachte gerade Verbindungslinien verlaufen zwischen Punkten auf den weiten Bögen außerhalb des geometrischen Körpers.
Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, Katalysatorteilchen zu verwenden, deren wirbelähnliche Querschnittsform aus drei bis vier Armen gebildet wird, die im wesentlichen von konkav gekrümmten Oberflächen begrenzt sind und einen umschreibenden Durchmesser zwischen 1,3 und 8 mm aufweisen. Das Verhältnis zwischen den konkav und konvex gekrümmten Oberflächen der Katalysatorteilchen liegt im Bereich von 1 : 1 und 100 : 1, wobei die Krümmungsradien der konkaven und konvexen Oberflächen ein Verhältnis zwischen 0,5 : 1 und 20 : 1 besitzen.
Das Porenvolumen der Katalysatorformlinge beträgt mindestens 0,5 cm^3/g, wobei 6 bis 20 % des Porenvolumens im Radienbereich zwischen 10 und 50 nm und 3 bis 30 % des Porenvolumens im Radienbereich größer 50 nm liegen.

Ausführungsbeispiel

In einem kleintechnischen Reformingreaktor mit elektrischer Außenbeheizung und einem Katalysatorvolumen von 80 cm^3 wurde eine Benzinfraktion mit folgenden Kenndaten unter den genannten Bedingungen umgewandelt:

Benzin:	Siedebereich	393 - 463 K
	Dichte	0,760
	A/N/P	17/22,5/60,5
	Schwefel	1 ppm

 239784 8

Bedingungen:	Druck	2,5 MPa
	Belastung	2,0 v/vh
	Verhältnis H_2 : KW	6 mol/mol
	Temperatur	763 - 778 K

Für die Umwandlung wurden drei Katalysatoren auf Basis von gamma-Al_2O_3 eingesetzt, die durch folgende Daten charakterisiert sind und mit denen die angeführten Prüfergebnisse erzielt wurden:

	Kat. A	Kat. B	Kat. C
Querschnittsform	Kreis	Trilobe	Wirbel (Fig. 1,2)
umschreibender Durchmesser in mm	2	2	2
Schüttgewicht in kg/l	0,62	0,58	0,56
Platin Masse-%	0,36	0,36	0,36
Rhenium Masse-%	0,34	0,34	0,34
Chlor Masse-%	1,3	1,3	1,3
Prüftemperatur K	774	770	765
Oktanzahl ROZ dear	98	98	98,5
Flüssigausbeute Ma.-%	84	85,5	86,5
H_2-Ausbeute Masse-%	1,8	1,85	1,95

Der gemäß dem vorgeschlagenen Verfahren eingesetzte Katalysator C wies die folgenden Texturdaten auf:

Porenvolumen	0,62 cm^3/g
Anteil im Radienbereich 10 bis 50 nm	0,08 cm^3/g
Anteil im Radienbereich größer 50 nm	0,04 cm^3/g

Die erfindungsgemäß anzuwendenden formspezifischen Katalysatorteilchen gestatten es, in dem jeweiligen Reaktionsvolumen Verhältnisse der geometrischen Teilchenoberfläche zum geometrischen Teilchenvolumen einzustellen, die mit den bisher bekannten Formen nicht erreichbar waren. Diese einstellbaren Verhältnisse wirken sich vorteilhaft auf die ablaufenden Hydroreformierungsreaktionen aus. Gleichzeitig werden durch die Katalysatorteilchen ausgezeichnete hydrodynamische Eigenschaften gewährleistet, die bei Einhaltung möglichst kleiner Kornquerschnitte bei relativ großen Kornabmessungen sehr niedrige Differenzdrücke verursachen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die hydrodynamischen Strömungsverhältnisse durch Variation von Schüttgewicht, Zwischenkornvolumen und Oberflächen - zu Volumenverhältnissen der Katalysatorformlinge zu verändern und in gezielter Weise an jeweils gegebene Reaktortypen anzupassen.

Darüber hinaus gestattet es das Verfahren, die Reformierung von Benzinkohlenwasserstofffraktionen in einem relativ breiten Druckbereich zwischen 1,0 und 5 MPa bei ausgezeichneten Selektivitäten durchzuführen.

239784

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Hydroreformierung von Kohlenwasserstofffraktionen, insbesondere des Benzinsiedebereiches, das bei Temperaturen von 700 - 820 K, Drücken von 1 - 5 MPa, Belastungen zwischen 1 - 10 m^3/m^3h und Gas-Produktverhältnissen von 2 - 10 Mol H_2/Mol Kohlenwasserstoff an formspezifischen Katalysatorteilchen, bestehend aus porösem Aluminiumoxid mit 0,1 - 0,4 Ma.-% Platin, 0,1 - 0,4 Ma.-% Rhenium und 0,3 - 1,5 Ma.-% Halogen, durchgeführt wird, gekennzeichnet dadurch, daß extrudierte Katalysatorteilchen mit wirbelähnlichen Querschnittsformen angewendet werden, wobei die Begrenzungen der Querschnittsfläche durch weitgeschwungene Bögen gegeben sind und die weitgeschwungenen Bögen durch Bögen entgegengesetzter Krümmung miteinander verbunden sind.

2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die wirbelähnliche Querschnittsform der Katalysatorteilchen aus drei bis vier Armen gebildet wird, diese Katalysatorteilchen im wesentlichen von konkav gekrümmten Oberflächen begrenzt sind und einen umschreibenden Durchmesser zwischen 1,3 und 8 mm aufweisen.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 gekennzeichnet dadurch, daß Katalysatorteilchen eingesetzt werden, bei denen das Verhältnis der konkav zu den konvex gekrümmten Oberflächen zwischen 1 : 1 und 100 : 1 liegt und die Krümmungsradien der konkaven und der konvexen Oberflächen ein Verhältnis von 0,5 : 1 bis 20 : 1 aufweisen.

4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3 gekennzeichnet dadurch, daß die Katalysatorteilchen ein Porenvolumen größer 0,5 cm^3/g aufweisen, wobei 6 - 20 % des Porenvolumens im Radienbereich zwischen 10 und 50 nm und 3 - 30 % des Porenvolumens im Radienbereich größer 50 nm liegen.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

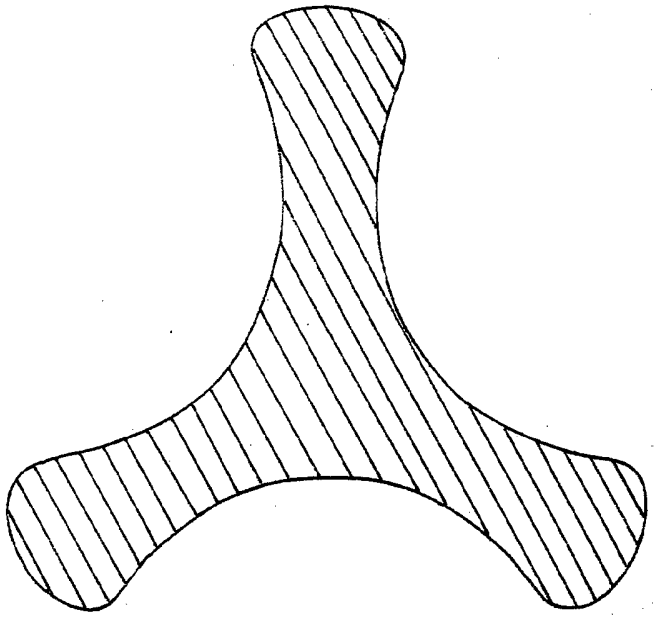


Fig. 1

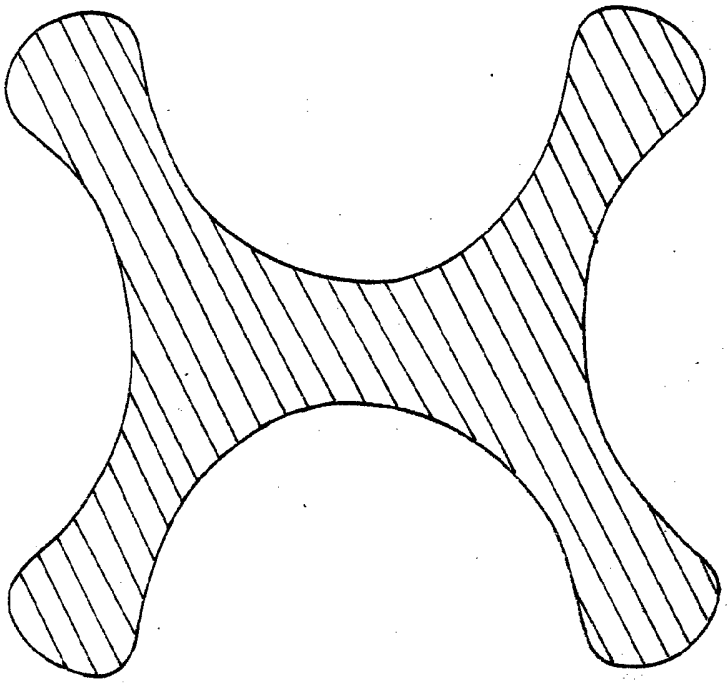


Fig. 2