



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **230 792 A1**4(51) B 01 J 38/42
C 10 G 35/12**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 J / 257 155 7	(22)	28.11.83	(44)	11.12.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 4200 Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, DD
 (72) Engels, Siegfried, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Bohm, Detlef, Dipl.-Chem.; Neubauer, Hans-Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Birke, Peter, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Anders, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Feldhaus, Reinhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Vieweg, Hans-Günther, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Franke, Herrmann, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Klempin, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Thomas, Wilhelm, Dipl.-Chem.; Müller, Gert; Höpfner, Eberhard, Dipl.-Ing.; Lange, Manfred, Dipl.-Chem.; Credo, Ursula, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur regenerativen Reformierung von Benzinkohlenwasserstoffen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur regenerativen Reformierung von Benzinkohlenwasserstoffen im Niederdruckbereich unter Anwendung einer kontinuierlich-periodischen Regeneration des Katalysators. Erfindungsgemäß wird dafür ein Katalysator eingesetzt, der neben Metallen der VIII. Nebengruppe des PSE und Rhenium als halogenübertragende Komponenten Kupfer und/oder Chromium und/oder Mangan enthält.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **230 792 A1**

4(51) **B 01 J 38/42**
C 10 G 35/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 257 155 7

(22) 28.11.83

(44) 11.12.85

(71) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 4200 Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, DD
(72) Engels, Siegfried, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Bohm, Detlef, Dipl.-Chem.; Neubauer, Hans-Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Birke, Peter, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Anders, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Feldhaus, Reinhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Vieweg, Hans-Günther, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Franke, Herrmann, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Klempin, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Thomas, Wilhelm, Dipl.-Chem.; Müller, Gert; Höpfner, Eberhard, Dipl.-Ing.; Lange, Manfred, Dipl.-Chem.; Credo, Ursula, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur regenerativen Reformierung von Benzinkohlenwasserstoffen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur regenerativen Reformierung von Benzinkohlenwasserstoffen im Niederdruckbereich unter Anwendung einer kontinuierlich-periodischen Regeneration des Katalysators. Erfindungsgemäß wird dafür ein Katalysator eingesetzt, der neben Metallen der VIII. Nebengruppe des PSE und Rhenium als halogenübertragende Komponenten Kupfer und/oder Chromium und/oder Mangan enthält.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

Zur PS Nr. 230 792.....

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d.Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Titel der Erfindung

Verfahren zur regenerativen Reformierung von Benzinkohlenwasserstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur regenerativen Reformierung von Benzinkohlenwasserstoffen im Niederdruckbereich mit dem bevorzugten Ziel der Gewinnung von Aromatenkonzentraten unter Anwendung einer kontinuierlich-periodischen Regeneration des Katalysators.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Verfahren bekannt, bei denen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators bei Temperaturen zwischen 450 und 580°C umgewandelt werden. Dabei werden die Ausgangskohlenwasserstoffe gemeinsam mit Wasserstoff durch mindestens zwei Reaktionszonen geführt, in denen der Katalysator kontinuierlich in Form eines mobilen Bettes von oben nach unten geführt und nach dem Durchgang durch die letzte Reaktionszone in eine Regenerierungszone geleitet wird (DT-OS 2255 497). Die Spezifik der eingesetzten Katalysatoren bedingt, daß eine Regeneration im allgemeinen Maßnahmen zur Entfernung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen, zur Redispergierung der Aktivkomponenten, zur Einstellung des erforderlichen Halogengehaltes sowie zur Reduktion des Katalysators umfaßt. Die mit diesen unterschiedlichen Stufen verbundenen Schwierigkeiten sind durch die Verwendung von Bi- und Mehrmetallkatalysatoren in zunehmendem Maße komplizierter geworden. Wie mehrere bekannt gewordene

Verfahren jedoch zeigen, scheinen die damit verbundenen Probleme bei der Regenerierung in-situ an einer stationären Schicht von Katalysatorteilchen gelöst worden zu sein (DD-PS 121 716, DD-PS 149 849, DD-PS 150 986, DD-PS 151 666). Die hierin angegebenen technischen Lehren, die sowohl verschiedenartige Behandlungsschritte, mehrere Chlorierungsschritte und insbesondere spezifische Bedingungen für die Katalysatoren in den einzelnen Reaktionszonen vorschreiben, lassen sich jedoch nicht oder nur in beschränktem Maße auf Verfahren, die mit einem mobilen Katalysatorbett arbeiten, anwenden.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt aller Maßnahmen ist es, eine möglichst intensive Wechselwirkung zwischen Katalysator bzw. Katalysatorkomponenten und dem Halogen zu gewährleisten. Die dafür üblicherweise angewandte Oxychlorierungsbehandlung wird in der DT-OS 2255 497 durch eine Oxydation bei hohen Sauerstoffgehalten als zusätzliche Maßnahme ergänzt. Gemäß DD-PS 121 333 wird weiterhin vorgeschlagen, die Gasströme für Regenerations- und Chlorierungszone zu kombinieren und bereits in der Kohlenstoffabbrennzzone mit halogenhaltigen Gasen zu arbeiten. Neben relativ komplizierten Steuerungsproblemen kann dabei die Gefahr der Bildung von schädigenden Platin-carbonylchloriden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff, Halogen und Kohlenstoff nicht völlig ausgeschlossen werden.

Um eine wirksame Wasserstoff- und Sulfurierungsbehandlung des regenerierten Katalysators in einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren zu gewährleisten, werden nach der DD-PS 137 940 beide Maßnahmen in unterschiedlichen, von der Reaktionszone beträchtlich entfernten Zonen und bei niedrigeren Temperaturen als in der Reaktionszone ausgeführt. Der eigentliche Regenerationsvorgang spielt bei dieser technischen Lehre eine untergeordnete Rolle. Eine unzureichend ausgearbeitete Regenerations-technologie kann wegen der relativ häufigen Durchführung dieser Maßnahme erhebliche Probleme verursachen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung stellt sich das Ziel, ein verbessertes Verfahren zur regenerativen Reformierung von Benzinkohlenwasserstoffen, das insbesondere den Anforderungen einer kontinuierlich periodischen Regeneration des Katalysators gerecht wird, vorzuschlagen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ergibt sich somit als technische Aufgabe, das Verfahren zur regenerativen Reformierung von Benzinkohlenwasserstoffen im Niederdruckbereich dadurch zu verbessern, daß die Bedingungen der kontinuierlich-periodischen Regeneration des Katalysators durch ein technisch einfaches und zuverlässiges Reaktivierungsprinzip beschrieben werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur regenerativen Reformierung von Benzinkohlenwasserstoffen im Niederdruckbereich mit dem bevorzugten Ziel der Gewinnung von Aromatenkonzentraten bei Temperaturen zwischen 460 und 570° an durch Schwerkraftfluß bewegten Katalysatorpartikeln, die auf einem oberflächenreichen und porösen Aluminiumoxid mindestens die Elemente Platin und Rhenium jeweils in Mengen von 0,1 bis 0,8 Masse-% enthalten, wobei die Katalysatoren nach dem Passieren der Reaktionszonen und der an sich bekannten oxydativen Entfernung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen unter Anwendungen einer kontinuierlich periodischen Regeneration in Gegenwart ein halogenübertragenden und/oder einer, die Bildung von elementarem Halogen fördernden Komponente oder einer entsprechenden Kombination bei Sauerstoffpartialdrücken größer 0,02 MPa, Temperaturen größer 420°C, Halogengehalten zwischen 20 und 10 000 Vol-ppm und Wassergehalten größer 10 ppm mindestens eine Stunde behandelt werden. Anschließend werden die derart behandelten Katalysatoren in an sich bekannter Weise mit wasserstoffhaltigen Gasen bei Temperaturen größer 300°C reduziert.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, daß die halogenübertragend und/oder die die Bildung von elementarem Halogen fördernden Komponenten Bestandteile des Katalysators sind, und daß sich für diesen Zweck Kupfer und/oder Chromium und/oder Mangan bzw. ent-

sprechende Verbindungen im Bereich von 0,001 bis 1,0 Ma-%, bezogen auf die Zusammensetzung des Katalysators, als besonders wirkungsvoll erwiesen haben. Weiterhin ist es vorteilhaft, daß das für die Behandlung angewandte Gasgemisch molare Verhältnisse zwischen Wasser und Halogen, bezogen auf die sich bildende Menge Halogenwasserstoff, von 1:2 bis 1:100 aufweist.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt keine vorteilhaften Wirkungen einer zusätzlichen oxidativen Behandlung nach der Oxychlorierung im Regenerationsschritt erkennen, so daß sich ein derartiger Verfahrensschritt als nicht erforderlich erweist.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Die nachfolgend charakterisierten Untersuchungen werden an Katalysatoren folgender Zusammensetzung ausgeführt (Angaben in Ma-%), wobei die Metalle bzw. Metallverbindungen und die Halogenkomponente auf γ -Al₂O₃ aufgebracht sind.

Katalysator	1	2	3	4	5
Pt	0,5	0,5	0,47	0,45	0,51
Re	0,3	0,3	0,27	0,30	0,29
Cr ₂ O ₃	-	0,30	0,25	-	-
Cu	-	0,02	-	0,10	-
Mn	-	-	-	-	0,04
Cl ⁻	1,38	1,41	1,35	1,42	1,40
NaO	0,03	0,08	0,09	0,08	0,10
Fe	0,05	0,12	0,15	0,13	0,17

Bevor die Katalysatoren 1 - 5 einer Regeneration und Reaktivierung unterzogen wurden, erfolgte ein Stabilitätstest mit einer hydorraffinierten Benzinfraktion der Siedelage 65 - 142°C (nach Engler) zur Ermittlung ihrer Aktivität und Selektivität.

Einsatzprodukt: Dichte 20°C: 0,719 g/ml

S-Gehalt: 1 ppm

Zusammensetzung (in Ma-%)

C ₅ P	1,20	Cyclopentan	0,5	Benzen	0,5
C ₆ P	21,1	Methylcyclopentan	6,8	Toluen	2,2
		Cyclohexan	3,9	C ₈ -Aromaten	1,9
C ₇ P	20,3	C ₇ -Naphthene	14,6		
C ₈ P	12,4	C ₈ -Naphthene	6,1	C ₉ ⁺ -Aromaten	0,5
C ₉ P	5,7	C ₉ -Naphthene	2,2	Olefin	0,1

Die Umsetzung der Benzinfraktion zur Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe an den Katalysatoren 1 - 5 wird unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

Katalysatormenge: 175 ml

Belastung

(Vol. Einsatzprodukt/Vol. Katalysator . Std.) 2,0

Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Verhältnis (Mol H₂/Mol KW) 6,5:1

Druck (MPa) 1,2

Temperatur (°C) 480 - 550

(so eingestellt, daß über den Versuch eine Aromatenausbeute von 50 % erzielt wird)

Nachfolgend sind die erzielten Produktbilanzen zusammengefaßt:

Katalysator		1	2	3	4	5
Ausbeute an Reaktionsprodukten						
Flüssigprodukt	Ma-%	77,2	79,0	78,5	77,8	77,5
Reaktionsgas	"	22,6	20,7	21,2	22,0	22,0
Kohlenstoff	"	7,4	6,8	7,0	7,5	7,4
Aromaten	"	49,8	50,1	50,4	49,6	49,7
Wasserstoff	"	2,65	2,84	2,76	2,67	2,61

(Die angegebenen Ausbeuten sind Durchschnittswerte über den gesamten Versuch).

Beispiel 2

Die Katalysatoren 1 bis 5 gemäß Beispiel 1 werden nach dem Stabilitätstest wie folgt regeneriert und reaktiviert:

Die Katalysatoren werden zum Abbrand der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen mit einem sauerstoffhaltigen Regenerationsgas ansteigend bei 420 bis 480°C, Sauerstoffgehalten ansteigend von 0,5-2 Vol.-% bei 1,2 MPa behandelt. Abschließend erfolgt die Reaktivierungsphase, indem Tetrachlorkohlenstoff dem Regenerationsgas in der Menge zugesetzt wird, daß der Ausgangsgehalt an Chlorid auf den Katalysatoren wieder eingestellt wird. Dabei werden bei einem Regenerationsgasdruck von 1,2 MPa, einem Sauerstoffgehalt von 7,5 Vol.-%, einer Temperatur von 505 - 515°C, einem H₂O-Gehalt von 200 ppm und einem Chlorgehalt von 1 100 ppm die Katalysatoren eine Stunde behandelt.

Die Katalysatoren 1, 2 und 4 werden einer anschließenden oxidativen Behandlung bei 520°C und einem O₂-Gehalt im Regenerationsgas von 8 Vol.-% unterzogen. Bei den Katalysatoren 3 und 5 wird auf diese Behandlung verzichtet.

Von den reaktivierten Katalysatoren werden Proben entnommen und physikalisch/chemische Kennwerte bestimmt:

Katalysatoren	1	2	3	4	5
Cl ⁻ -Gehalt vor der Reaktivierung in Ma-%	0,42	0,47	0,38	0,51	0,45
Cl ⁻ -Gehalt nach der Reaktivierung in Ma-%	1,32	1,38	1,40	1,42	1,46
Pt-Dispersität bestimmt über CO-Chemisorption in mol/g	22,4	26,1	25,9	25,3	25,7

Beispiel 3

Die nach Beispiel 2 reaktivierten Katalysatoren 1 und 2 werden einem weiteren Stabilitätswert entsprechend Beispiel 1 unterzogen:

Katalysator		1	2
Ausbeute an Reaktionsprodukten			
Flüssigkeitsprodukt	Ma.-%	77,4	80,2
Reaktionsgas	"	22,3	19,6
Kohlenstoff	"	7,0	6,5
Aromaten	"	50,1	50,3
Wasserstoff	"	2,59	2,91

5. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Katalysatoren außerdem 0,001 bis 0,05 Ma.-% Alkalioxid und/oder 0,005 bis 0,1 Ma.-% Eisen enthalten.