



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 241 914 A1

4(51) C 10 G 65/14  
C 10 G 49/04

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 10 G / 225 356 0 | (22) | 20.11.80 | (44) | 07.01.87 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

---

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Steinberg, Karl-Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Neubauer, Hans-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Weber, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Bisinger, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter, DD

---

(54) Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen bzw. Kraftstoffkomponenten

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen bzw. Kraftstoffkomponenten aus Kohlenwasserstoff-Fractionen durch eine geeignete Kombination von Reformier- und Spaltreaktionen in Gegenwart von Wasserstoff oder solchen enthaltenden Gasen sowie in Gegenwart von zeolith- und edelmetallhaltigen Katalysatoren mit dem Ziel der Verbesserung der Klopfestigkeit des Kraftstoffs und der Verringerung des Energieaufwandes für das Verfahren. Der Lösungsweg besteht darin, daß man eine bis 573 K, vorzugsweise im Bereich von 373 bis 513 K siedende Kohlenwasserstoff-Fraktion bei einem Druck von 0,5 bis 8,0 MPa, einer Temperatur von 623 bis 823 K, einer Belastung von mindestens 1 v/vh und einem Gas-Produkt-Verhältnis von mindestens 500:1 an Katalysatoren umsetzt, die aus einem zu Kugeln oder strangförmigen Körpern verformten Gemisch eines hochreinen Aluminiumoxids mit durch Ionenaustausch und/oder Behandlung mit sauren Agenzien aktiviertem Zeolith des Faujasittyps und/oder Erionittyps bestehen und die als aktivierende Komponenten eine oder mehrere Verbindungen von Elementen der VIII. Nebengruppe des PSE, vorzugsweise in Kombination mit einer oder mehreren Verbindungen der Elemente der VII. Gruppe des PSE, gegebenenfalls in weiterer Kombination mit Verbindungen der Elemente der IV. und/oder VI. Nebengruppe des PSE enthielten und daß die exothermen und endothermen Reaktionen durch den Molgehalt in den einzelnen Reaktionszonen miteinander gekoppelt werden. Die Erfindung kann in der Erdölverarbeitung angewendet werden.

**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen bzw. Kraftstoffkomponenten aus Kohlenwasserstoff-Fractionen durch eine geeignete Kombination von Reformier- und Spaltreaktionen bei höheren Drücken und höheren Temperaturen in Gegenwart von Wasserstoff oder solchen enthaltenden Gasen sowie in Gegenwart von zeolith- und edelmetallhaltigen Katalysatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine bis 573 K siedende, vorzugsweise im Bereich von 373 bis 513 K siedende Kohlenwasserstoff-Fraktion bei einem Druck von 0,5 bis 8,0 MPa, einer Temperatur von 623 bis 823 K, einer Belastung von mindestens 1 v/vh und einem Gas-Produkt-Verhältnis von mindestens 500:1 an Katalysatoren umgesetzt wird, die aus einem zu kugel- oder strangförmigen Körpern verformten Gemisch eines hochreinen Aluminiumoxids mit durch Ionenaustausch und/oder Behandlung mit sauren Agenzien aktiviertem Zeolith des Faujasit- und/oder Erionittyps bestehen und die im Frischzustand als aktivierende Komponenten eine oder mehrere gleichmäßig über den Formkörper verteilte Verbindungen eines oder mehrerer Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE, vorzugsweise in Kombination mit einer oder mehreren Verbindungen der Elemente der VII. Gruppe, gegebenenfalls in weiterer Kombination mit Verbindungen der Elemente der IV. und/oder VI. Nebengruppe des PSE enthalten, und daß die exothermen und endothermen Reaktionen durch den Molgehalt in den einzelnen Reaktionszonen miteinander gekoppelt werden, wobei der Anteil der Zeolithkomponenten in den einzelnen Reaktionszonen unterschiedlich sein kann, indem bei der Verarbeitung von Rohstoffen mit einem Siedeende oberhalb 453 K vorzugsweise eine Kombination der aluminiumoxidhaltigen Komponente mit einem Faujasitanteil bis zu 50 Ma.-% für die erste Reaktionszone angewandt wird, der sich in Strömungsrichtung verringert, während der Erionitanteil in der gleichen Richtung bis zu 70 Ma.-% ansteigen kann und bei Rohstoffen mit einem Siedeende bei maximal 453 K vorzugsweise eine Kombination mit Erionit eingesetzt wird, dessen Gehalt in Strömungsrichtung bis 70 Ma.-% ansteigen kann.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Aluminiumoxid  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit einem Gehalt von maximal 0,03 Ma.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und maximal 0,03 Ma.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verwendet wird.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Faujasittyp der Zeolith Na-Y verwendet wird, dessen Na-Ionen partiell, maximal jedoch bis zu einem Restgehalt von 2,0 Ma.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  gegen Ionen der Elemente der II. Gruppe des PSE, vorzugsweise  $\text{Mg}^{2+}$  und/oder  $\text{Ca}^{2+}$  und/oder gegen Ionen von Elementen der III. Gruppe des PSE, Gemische von Ionen der Seltenen Erden und/oder Ionen der Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE, vorzugsweise  $\text{Ni}^{2+}$  und/oder Ammoniumionen ausgetauscht sind.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Erionit durch Behandeln mit sauren Agenzien, wie Lösungen von Ammoniumsalzen von Mineralsäuren, aktiviert wird, so daß der Restgehalt an  $\text{K}_2\text{O}$  maximal 3 Ma.-% beträgt.
5. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Zeolithkomponente bis zu 50 Ma.-% Faujasitanteile und/oder bis zu 70 Ma.-% Erionitanteile aufweisen kann.
6. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als aktivierende Komponenten Ir und/oder Re und/oder Pb und/oder Sn und/oder  $\text{WO}_3$  bzw.  $\text{MoO}_3$  in Kombination mit Pt und Halogen, vorzugsweise Chlor, verwendet werden, wobei der Gesamtgehalt der Komponenten 13 Ma.-% und der Gehalt an Edelmetallen einschließlich Halogen 3 Ma.-% nicht übersteigt.

**Anwendungsgebiet**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen bzw. Kraftstoffkomponenten aus Kohlenwasserstoff-Fractionen durch eine geeignete Kombination von Reformier- und Spaltreaktionen und in Gegenwart von Zeolith- und edelmetallhaltigen Katalysatoren, das in der Erdölverarbeitung angewendet werden kann.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Das wichtigste technische Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffkomponenten ist für die meisten industrialisierten Länder nach wie vor das katalytische Reformieren. Durch eine Reihe von Erfindungen konnte dieses Verfahren auf einen sehr hohen Entwicklungsstand gebracht werden. Die Hauptreaktionen des katalytischen Reformierens sind die Dehydrierung und Dehydroisomerisierung der Naphtene, die Dehydrozyklisierung der Paraffine und in vergleichsweise geringerem Umfange die Isomerisierung und Spaltung. Da die drei erstgenannten Reaktionsarten energetisch endotherm verlaufen, kühlt sich das Reaktionsgemisch mit fortschreitendem Umsatzgrad ab und muß durch eine energieaufwendige Zwischenaufheizung jeweils wieder auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht werden. Auch moderne Reformierv Verfahren können aus diesem Grunde nicht auf die Kombination mehrerer Reaktoren verzichten. Trotz dieses hohen technischen Aufwandes bleibt der Umsatzgrad für bestimmte Kohlenwasserstoffgruppen begrenzt. So sind im Reformat neben i-Paraffinen auch noch n-Paraffine enthalten, die sich auf Grund ihrer niedrigen Oktanzahl negativ auf die Gesamtoktanzahl auswirken. Des weiteren haben sie auch auf die Oktanzahlverteilung einen ungünstigen Einfluß. Je nach der Schärfe des Reformierens werden unterschiedliche Anteile des bis ca. 373 K siedenden Leichtbenzins erhalten. Da sich die n-Paraffine vornehmlich in diesem Reformanteil anreichern, ist die ungünstige Oktanzahlverteilung in Reformatbenzinen auf die mangelnde Qualität der leichten Anteile zurückzuführen. Reformate sind für die Herstellung qualitativ hochwertiger Fahrbenzine aus diesem Grund nur Kraftstoffkomponenten und werden zur Verbesserung der Oktanzahlverteilung durch Produkte aus anderen Verfahren wie Hydrospalten, Isomerisieren, Alkylieren oder Cracken ergänzt.

Als Alternative zu dieser mittelbaren Kombination des Reformierens mit anderen Verfahren wurde das Selektiforming-Verfahren entwickelt, das unmittelbar in den Reforming-Prozeß integriert werden kann. In diesem Verfahren werden n-Paraffine an speziellen Katalysatoren selektiv aus Kohlenwasserstoff-Fractionen herausgespalten und auf diese Weise die Oktanzahl und Oktanzahlverteilung des Reformates verbessert (z. B. US-PS 3337447, DE-OS 2326834, DD-PS 136397). Die verwendeten Katalysatoren enthalten als wasserstoffaktivierende Komponente vornehmlich Metalle der 8. Nebengruppe des PSE und als spaltaktive Komponente zeolithische Alumosilikate.

Die Kombination mit dem Reformingprozeß erfolgt in einer vor-, zwischen- oder nachgeschalteten Stufe. Trotz des technischen Fortschritts dieser Kombination sind einige Nachteile nicht zu übersehen. Im Falle einer dem Reformiersystem vorgeschalteten Spaltstufe, wie sie z. B. in der DE-AS 2506336 beschrieben ist, kann man zwar in gewissem Umfange die Reaktionswärme dieser exothermen Spaltstufe ausnutzen, um die Energiebilanz des Gesamtprozesses zu verbessern, es besteht aber der offensichtliche Nachteil, daß ein großer Teil der zur Dehydrozyklisierung erforderlichen n-Paraffine gespalten wird, bevor der Rohstoff den Reformingkatalysator erreicht. Diese Kombination wird insbesondere dann gewählt, wenn das Verarbeitungsziel eine erhöhte Bildung von Flüssiggas ist.

Im Falle der Integration des Spaltkatalysators in den zweiten Reaktor einer herkömmlichen Reforminganlage, durch Substitution eines Teiles des Reformierkatalysators (The UOP 1973 Conference, Budapest 1973) erhält man zwar ein hochwertiges Reformat, aber gleichfalls große Mengen an Flüssiggas. Die Ursache ist ebenfalls der an dieser Stelle noch verhältnismäßig hohe Anteil an n-Paraffinen, dessen Aromatisierung in der Regel erst im dritten Reaktor in größerem Umfange erfolgt. Ein weiterer Nachteil dieser Variante besteht darin, daß man die Arbeitstemperatur beider Katalysatoren in einem Reaktor aufeinander abstimmen und bei unterschiedlichem Aktivitäts-Zeit-Verhalten Qualitätsminderungen in Kauf nehmen oder die Anlage vorzeitig abstellen muß.

Die Kombination beider Katalysatoren im dritten Reaktor des Reformers (NPRA Paper AM 73-32, 1973) ist ebenfalls mit Nachteilen verbunden. Wie im o. g. Falle ist die Eingangstemperatur in den Reaktor nicht ohne Nachteile frei wählbar, es sei denn, man installiert eine technisch aufwendige Frischgas- und/oder Rohstoffzuführung zur Abkühlung des Reaktionsgemisches vor der Schicht des formselektiven Spaltkatalysators. An den bisher bekannten Spaltkatalysatoren laufen des weiteren kaum Aromatisierungsreaktionen ab, die jedoch im Reformingprozeß einen erheblichen Anteil am Oktanzahlzuwachs im dritten Reaktor haben. Dies macht sich um so mehr bemerkbar, je größer der Anteil des substituierten Reformingkatalysators ist. Nicht zuletzt besteht auch weiterhin der Nachteil, daß der Rohstoff zwischen den Reaktoren aufgeheizt werden muß.

Empfohlen wird auch eine Variante mit gesondertem Reaktor (DD-PS 121331), der einen eigenen Gaskreislauf besitzen kann. In dieser Variante können zwar die Bedingungen den Eigenschaften des Katalysators angepaßt werden, ihr Hauptnachteil besteht jedoch darin, daß sie vergleichsweise hohe Investitionen erfordert.

Allen diesen Verfahrenskombinationen gemeinsam ist der Nachteil, daß der Umfang der bis etwa 373 K siedenden Anteile des Reformates nur wenig beeinflußt werden kann. Da dieser Leichtbenzinanteil die Qualität eines Vergaserkraftstoffes ebenfalls wesentlich mitbestimmt, ist man in der Regel auch aus diesem Grunde auf den Zusatz von Mischkomponenten angewiesen.

## **Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung besteht in einem heterogen katalytischen Verfahren zur Gewinnung von Kraftstoffen bzw. Kraftstoffkomponenten, bei dem durch geeignete Kombination von Reformier- und Spaltreaktionen bei der Verarbeitung von Kohlenwasserstoff-Fractionen eine hohe Ausbeute an Flüssigprodukt mit hoher Gesamtoktanzahl und einem für Kraftstoffe günstigen Siedeverhalten sowie einer gleichmäßigen Oktanzahlverteilung über den gesamten Siedebereich gewährleistet ist und bei dem der Energieaufwand durch eine sinnvolle Verteilung der endothermen und exothermen Reaktionen über das gesamte Reaktionssystem verringert werden kann.

## **Wesen der Erfindung**

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Gewinnung von Kraftstoffen bzw. Kraftstoffkomponenten unter Einsatz von Katalysatoren zu entwickeln, in dem mit einer hohen Ausbeute an Flüssigprodukt und minimalem Energieaufwand ein hochoktaniges Kohlenwasserstoffgemisch erhalten wird, das im Vergleich zu konventionellen Reformierverfahren eine verbesserte Oktanzahlverteilung aufweist und dessen Siedeverhalten durch die Wahl der Bedingungen beeinflußt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man eine bis 573 K, vorzugsweise im Bereich von 373 bis 513 K, siedende Kohlenwasserstoff-Fraktion bei einem Druck von 0,5 bis 8,0 MPa, einer Temperatur von 623 bis 723 K, einer Belastung von mindestens 1 v/vh und einem Gas-Produkt-Verhältnis von mindestens 500:1 an Katalysatoren umsetzt, die aus einem zu Kugeln oder strangförmigen Körpern verformten Gemisch eines hochreinen Aluminiumoxids mit durch Ionenaustausch und/oder Behandlung mit sauren Agenzien aktiviertem Zeolith des Faujasittyps und/oder Erionittyps bestehen und die im Frischzustand als aktivierende Komponenten eine oder mehrere gleichmäßig über den Formkörper verteilte Verbindungen eines oder mehrerer Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE, vorzugsweise in Kombination mit einer oder mehreren Verbindungen der Elemente der VII. Gruppe, gegebenenfalls in weiterer Kombination mit Verbindungen der Elemente der IV. und/oder VI. Nebengruppe des PSE enthalten.

Die exothermen und endothermen Reaktionen werden durch den Molgehalt in den einzelnen Reaktionszonen miteinander gekoppelt, wobei der Anteil der Zeolithkomponenten in den einzelnen Reaktionszonen unterschiedlich sein kann, indem bei der Verarbeitung von Rohstoffen mit einem Siedeende oberhalb 453 K vorzugsweise eine Kombination der aluminiumoxidhaltigen Komponente mit einem Faujasitanteil bis zu 50 Ma.-% für die erste Reaktionszone angewandt wird, der sich in Strömungsrichtung verringert, während der Erionitanteil in der gleichen Richtung bis zu 70 Ma.-% ansteigen kann und die Rohstoffe mit einem Siedeende bis maximal 453 K vorzugsweise eine Kombination mit Erionit eingesetzt wird, dessen Gehalt in Strömungsrichtung bis zu 70 Ma.-% ansteigen kann.

Als Aluminiumoxid eignet sich insbesondere gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Gehalt von maximal 0,03 Ma.-% Na<sub>2</sub>O und maximal 0,03 Ma.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Bevorzugte Komponente des Faujasittyps ist der Zeolith Na-Y, dessen Na-Ionen partiell, maximal jedoch bis zu einem Restgehalt von 2,0 Ma.-% Na<sub>2</sub>O gegen Ionen der Elemente der II. Gruppe des PSE, vorzugsweise Mg<sup>2+</sup> und/oder Ca<sup>2+</sup> und/oder gegen Ionen von Elementen der III. Gruppe des PSE, Gemische von Ionen der Seltenen Erden und/oder Ionen der VIII. Nebengruppe des PSE, vorzugsweise Ni<sup>2+</sup> und/oder Ammoniumionen ausgetauscht sind.

Der Erionit ist durch Behandeln mit sauren Agenzien, wie Ammoniumsalzen von Mineralsäuren durch Ionenaustausch aktiviert, so daß der Restgehalt an K<sub>2</sub>O maximal 3 Ma.-% beträgt. Der Faujasitanteil im Katalysator kann bis zu 50 Ma.-% und/oder der Erionitanteil bis zu 70 Ma.-% betragen.

Als aktivierende Komponenten werden bevorzugt Ir und/oder Re und/oder Pb und/oder Sn und/oder WO<sub>3</sub> bzw. MoO<sub>3</sub> in Kombination mit Pt und Halogen, vorzugsweise Chlorid, verwendet, wobei der Gesamtgehalt der Komponenten 13 Ma.-% und der Gehalt an Edelmetallen einschließlich Halogen 3 Ma.-% nicht übersteigt.

Ein besonderer Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens aus energetischer Sicht ist die unmittelbare Kopplung von endothermen und exothermen Reaktionen an einem Katalysatorkorn, da hierfür ein Teil der für die Reaktionen erforderlichen Energie in situ erzeugt wird und ohne Verluste genutzt werden kann. Dies trifft um so mehr zu, je größer der Anteil an oberhalb 453 K siedenden Kohlenwasserstoffen ist, der in der ersten Reaktionszone am Faujasitanteil des Katalysators bei gleichzeitigem Ablauf des Hauptanteils der Naphthen-Dehydrierung durch Hydrospalten umgesetzt wird.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß man beim Einsatz solcher Rohstoffe, die größere Anteile von oberhalb 453 K siedenden Kohlenwasserstoffen enthalten, den Leichtbenzingehalt im Produkt durch Hydrospalten an der Faujasitkomponente des Katalysators über das im Reformingprozeß übliche Maß hinaus erhöhen und so einen qualitätsgerechten Kraftstoff erhalten kann. Der Nachteil der minderen Qualität des bei Reformingbedingungen gebildeten Leichtbenzins wird durch den Zusatz des Erionits zu dem Katalysator erfindungsgemäß überwunden, da insbesondere in der letzten Reaktionszone ein großer Teil der n-Paraffine aus dem Reaktionsprodukt durch molekülformselektives Spalten entfernt wird. Auf diese Weise kann man einen siedegerechten Vergaserkraftstoff bei gleichzeitig ausgewogener Oktanzahlverteilung erzeugen.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Katalysatorkombination offenbart sich auch bei der Verarbeitung von Benzinschnitten. Überraschenderweise ist neben dem Spalten eines Teils der n-Paraffine auch eine verstärkte Aromateneubildung zu beobachten.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist sowohl in herkömmlichen Reformieranlagen, die aus mehreren Reaktoren bestehen, als auch in einer Anlage, die aus nur einem Reaktor besteht, möglich. Bei einer Anwendung des Verfahrens in einer Dreireaktoren-Anlage wird im ersten Reaktor bevorzugt die Kombination mit einem höheren Faujasitgehalt eingesetzt, während für den letzten Reaktor eine erionithaltige Variante günstig ist. Die besonderen Eigenschaften der Dreierkombination gestatten es jedoch, den Katalysator dem jeweiligen Rohstoff und Verarbeitungsziel anzupassen. Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in nur einem Reaktor ist insbesondere dann von Vorteil, wenn als Rohstoff Benzinfraktionen eingesetzt werden und die Anforderungen an die Klopffestigkeit der anfallenden Kraftstoffkomponente begrenzt sind. Als Katalysator hierfür eignet sich vorzugsweise die Kombination mit Erionit.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1: Herstellung der Katalysatoren

Katalysator A (Vergleichskatalysator)

Katalysator A ist ein handelsüblicher Reformierkatalysator auf der Basis von Strangformlingen aus gamma-Aluminiumoxid mit einem Durchmesser von etwa 2 mm. Er enthält 0,4 Ma.-% Platin, 0,3 Ma.-% Rhenium und 1,2 Ma.-% Chlor.

Katalysator B

Katalysator B besteht aus einem Gemisch von 90% gamma-Aluminiumoxid mit einem Na<sub>2</sub>O-Gehalt von 0,028 Ma.-% und einem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 0,025 Ma.-% und 10% Erionit, ebenfalls in Form von Strangformlingen mit etwa 2 mm Durchmesser. Der Erionit wurde durch mehrfaches Behandeln mit einer Lösung von Ammoniumnitrat und Zwischenerhitzung bei ca. 773 K aktiviert und hatte danach einen Gehalt an Kaliumoxid von 1,8 Ma.-%.

Bezogen auf das eingesetzte Gemisch von Aluminiumoxid und Erionit enthält Katalysator B die gleichen Mengen an Platin, Rhenium und Chlor wie Katalysator A.

Katalysator C

Katalysator C besteht im Unterschied zum Katalysator B aus einem Gemisch von 70% gamma-Aluminiumoxid und 30% Erionit. Die Herstellung und die Gehalte entsprechen Katalysator B.

Katalysator D

Katalysator D besteht aus einem Gemisch von 80 Ma.-% gamma-Aluminiumoxid mit 0,5 Ma.-% Pt, 0,3 Ma.-% Re und 20 Ma.-% einer Hydrospaltkomponente, zu Strängen mit einem Durchmesser von 2 mm verformt. Die Hydrospaltkomponente ist ein durch Ionenaustausch partiell in die Ammoniumform überführter Zeolith vom Typ Y mit einem Rest-Na-Gehalt von 2,2 Ma.-% Na<sub>2</sub>O, 4 Ma.-% Ni und 7 Ma.-% WO<sub>3</sub>.

Bei der Herstellung der Katalysatoren B, C und D kann bei Einhaltung der Ionenaustauschäquivalente der Anteil der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen im Faujasit durch Ca<sup>2+</sup> und/oder Mg<sup>2+</sup> und/oder Ionen der seltenen Erden ersetzt werden.

### Beispiel 2

Die Katalysatoren A, B und C wurden unter folgenden Bedingungen für die Reformierung einer Kohlenwasserstoff-Fraktion getestet:

|                        |                                       |
|------------------------|---------------------------------------|
| Katalysatormenge       | 130 cm <sup>3</sup>                   |
| Druck                  | 2,5 MPa                               |
| Belastung              | 2 v/vh                                |
| Gas-Produkt-Verhältnis | 1000 l i. N. H <sub>2</sub> /l Benzin |

Der Katalysator befand sich in einem elektrisch beheizten Reaktionsrohr, wobei die Heizleistung so eingestellt wurde, daß die Eingangs- und Ausgangszonen des Katalysatorbettes bei Gasdurchgang aber ohne Rohstoffzugabe gleiche Temperaturen aufwiesen, die als Vergleichstemperaturen herangezogen wurden.

Die eingesetzte Kohlenwasserstoff-Fraktion war wie folgt charakterisiert:

|              |               |
|--------------|---------------|
| Siedebereich | 398 bis 463 K |
| Aromaten     | 12 Vol.-%     |
| Naphthene    | 23 Vol.-%     |
| Paraffine    | 65 Vol.-%     |

Folgendes Ergebnis wurde erzielt:

| Vergleichs-<br>Temp. K                           | 753    |        |        | 773    |        |        |
|--------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Kat.-Typ                                         | A      | B      | C      | A      | B      | C      |
| ROZ-O                                            | 83,8   | 88,7   | 95,1   | 91,0   | 95,6   | 98,9   |
| Flüssigausbeute<br>Ma.-%                         | 88,4   | 86,3   | 80,1   | 84,2   | 80,3   | 75,6   |
| Leichtbenzinanteil<br>(bis 373 K siedend) Vol.-% | 8,5    | 13     | 14,5   | 11,5   | 16,0   | 18,5   |
| ROZ vom Leichtbenzin                             | 73,7   | 76,3   | 81,0   | 75,5   | 79,9   | 84,1   |
| $\Delta T$                                       | ca. 25 | ca. 20 | ca. 18 | ca. 28 | ca. 18 | ca. 16 |

Aus dem erhaltenen Reformat wird der Anteil des gebildeten Leichtbenzins, das ist der Anteil bis 373 K siedend, destillativ abgetrennt und dessen Oktanzahl durch chromatographische Analyse errechnet. Beide Werte sind in der Ergebnistabelle enthalten.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß mit dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Anwendung der Katalysatoren B und C bessere Reformatqualitäten als mit dem herkömmlichen Katalysator A erzielt werden. Dabei sind insbesondere die höheren Leichtbenzinanteile und deren bessere Qualität vorteilhaft. Der geringere Temperaturabfall (Endothermie) in der Katalysatorschüttung im Fall der Verwendung von Katalysator B und C ist als Hinweis darauf zu werten, daß der Energieverbrauch des Verfahrens durch die bessere Kopplung endothermer und exothermer Reaktionen vermindert wird. Durch die Zugabe von Zinn (0,2 bis 0,4 Ma.-%) zur Reformingkatalysatorkomponente kann man die Stabilität des katalytischen Systems verbessern, ohne den Summeneffekt als solchen nennenswert zu beeinflussen.

### Beispiel 3

Eine Kombination der Katalysatoren B und D wurde für die Reformierung einer Benzin-/Kerosin-Fraktion unter folgenden Bedingungen eingesetzt:

|                         |                                                                                                  |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Katalysatormenge:       | 1. Schicht 100 ml Katalysator D<br>2. Schicht 50 ml Glaskugeln<br>3. Schicht 50 ml Katalysator B |
| Druck:                  | 3,5 MPa                                                                                          |
| Belastung:              | 3 v/vh                                                                                           |
| Gas-Produkt-Verhältnis: | 1 000:1                                                                                          |

Der Katalysator befand sich wie im Beispiel 2 in einem elektrisch beheizten Ofen mit verschiedenen Heizkreisen. Die Eingangstemperatur der ersten Katalysatorschicht wurde konstant gehalten. Das verwendete Rohstoffgemisch hatte folgende Eigenschaften:

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| Siedebereich:   | 373 bis 523 K |
| Dichte $D^{20}$ | 0,765         |

Folgendes Ergebnis wurde erzielt:

|                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| Eingangstemperatur       | 1. Schicht 763 K |
| max. Temperatur          | 808 K            |
| Ausgangstemperatur       | 3. Schicht 768 K |
| ROZ-O (bis 453 K)        | 92               |
| Flüssigausbeute (gesamt) | 82,5 Ma.-%       |
| Anteil bis 373 K         | 31 Vol.-%        |
| ROZ-O bis 373 K          | 81               |
| Anteil 453 K             | 8 Vol.-%         |

Die ROZ-O des Leichtbenzins wurde wie im Beispiel 1 aus dem Gaschromatogramm errechnet. Der oberhalb 453 K siedende Anteil wurde destillativ abgetrennt, er bestand fast ausschließlich aus Aromaten. Die Exothermie der ersten Reaktionszone war ausreichend, um die zweite Reaktionszone (3. Schicht) ohne zusätzliche Heizung betreiben zu können.

Die Ergebnisse zeigen, daß man mit einer derartigen Katalysatorkombination einen Vergaserkraftstoff mit einer Gesamtoktanzahl von 92 ROZ-Einheiten (unverbleit) erhält, der sowohl aus der Sicht der Frontoktanzahl (ROZ des Anteils bis 373 K) als auch aus der Sicht des Siedeverhaltens den Anforderungen entspricht.

Das Ergebnis wird nicht nennenswert beeinflusst, wenn man bei Einhaltung der Ionenaustauschäquivalente den Anteil der  $NH_4^+$ -Ionen im Fanjazit durch  $Ca^{2+}$  und/oder  $Mg^{2+}$  und/oder Ionen der seltenen Erden ersetzt.