



Wirtschaftspatent

Teilweise bestaetigt gemaeß § 6 Absatz 1 des
Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

136 397

Int.Cl.³

3(51) C 10 G 37/10

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 10 G/ 205 237

(22) 08.05.78

(45) 26.05.82

(44) 04.07.79

(71) VEB "OTTO GROTEWOHL" BOEHLEN, BOEHLEN;DD;

(72) KLOTZSCHE, HEINER,DIPL.-CHEM.;NESTLER, KARL-HEINZ,DIPL.-CHEM.;
BECKER, KARL,DR. DIPL.-CHEM.;STEINBERG, KARL-HERMANN,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
FUERTIG, HELMUT,DR. DIPL.-CHEM.;DD;

(73) siehe (72)

(74) HELMUT SCHULZE, VEB "OTTO GROTEWOHL" BOEHLEN, 7202 BOEHLEN

(54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG HOCHOKTANIGER KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHE

Verfahren zur Gewinnung hochoktaniger Kohlenwasserstoffgemische

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von hochoktanigen Kohlenwasserstoffgemischen, die zur Herstellung von Vergaserkraftstoffen dienen, durch katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen mittels einer kombinierten Anwendung von Reformieren und formselektiven Spalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Bedarf an hochoktanigem Vergaserkraftstoff wächst auf Grund der zunehmenden Motorisierung, der technischen Weiterentwicklung der Motoren und der steigenden Forderungen des Umweltschutzes an. Der Hauptteil der hochoktanigen Vergaserkraftstoffe besteht aus Kohlenwasserstofffraktionen, die durch katalytisches Reformieren hergestellt werden.

Nach den bekannten Reformierverfahren, eingeschlossen den Niederdruckverfahren, unter Verwendung edelmetallhaltiger Tonerdekatalysatoren lassen sich zwar Reformate mit solchen, den zunehmenden Anforderungen genügenden, hohen Oktanzahlen herstellen; es sind dafür aber sehr scharfe Reaktionsbedingungen erforderlich. Diese scharfen Reaktionsbedingungen ha-

ben zur Folge, daß die Ausbeute an dem gewünschten hochoktanigen Reformat zugunsten einer zu niedrigen Kohlenwasserstoff führenden Vergasung und einer verstärkten Koksbildung geringer wird und sich auch die Katalysatorlebensdauer verringert.

In älteren Anlagen, die bei höheren Drücken arbeiten, ist das erreichbare Oktanzahlniveau ohnehin begrenzt.

Um die Nachteile zu überwinden, wurde u. a. das Selektiformingverfahren entwickelt. Dabei wird das konventionelle Reformieren mit dem Verfahren des molekülformselektiven Spaltens von Normalparaffinen kombiniert. Die nicht zu Isoparaffinen oder Ringverbindungen umgesetzten Normalparaffine werden in einer integrierten oder gesonderten Selektiformingstufe an metallhaltigen Katalysatoren auf Basis von engporigen Zeolithen zu Kohlenwasserstoffen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen umgesetzt.

Um bei der Erzeugung von Kraftstoffkomponenten den gleichen Oktanzahlgewinn wie beim Reformieren allein zu erreichen, sind beim kombinierten Reformier-Selektiformingverfahren mildere Bedingungen ausreichend, das heißt, es kann bei niedrigeren Temperaturen und ggf. höheren Rohstoffbelastungen gearbeitet werden. Daraus resultieren wiederum höhere Produktausbeuten und längere Betriebsperioden als beim Reformieren. Ein weiterer Vorzug des Selektiformingverfahrens ist, daß Produkte mit einer höheren Frontoktanzahl als beim Reformieren erhalten werden.

Für die technische Durchführung des Selektiformingverfahrens sind verschiedene Varianten beschrieben worden (vergl. Hydrocarbon Processing 1970, S. 192 und NPRA Paper AM 73-32, 1973).

Der formselektive Spaltpkatalysator kann bei der Erzeugung von Kraftstoffkomponenten so angeordnet sein, daß er entweder einen Teil des Reformierkatalysators im letzten, in der Regel

dritten, Reaktor ersetzt, wobei z. B. eine von der Firma Mobil Oil bevorzugte Verfahrensweise mit Kaltgaszuführung zur Temperaturabsenkung vor der Schüttung des formselektiven Spaltekatalysators in diesem Reaktor arbeitet, oder daß der formselektive Spaltekatalysator in einem zusätzlichen besonderen Reaktor (z. B. DD-PS 121 331), der auch einen eigenen Gaskreislauf besitzen kann, angeordnet wird, oder daß der formselektive Spaltekatalysator mit dem Reformierkatalysator gemischt wird.

Auch ein Verfahren, bei dem eine formselektive Spaltstufe vor dem ersten Reformierreaktor sowie eine weitere Spaltstufe nach dem dritten Reformierreaktor angeordnet wird, wurde vorgeschlagen (DE-OS 2 326 834).

Alle diese Verfahren haben Nachteile, und zwar wird entweder der Umsatz an dem Reformierkatalysator niedriger, weil 40 % und mehr des Reformierkatalysators im letzten Reaktor, der in der Regel mindestens 50 % der Gesamtkatalysatormasse enthält, durch den formselektiven Spaltekatalysator ersetzt werden müssen und dadurch die spezifische Rohstoffbelastung des Reformierkatalysators stark ansteigt, oder ein erheblicher technischer bzw. technologischer Mehraufwand für zusätzliche Reaktoren ist erforderlich. Bei Einsatz eines oder mehrerer zusätzlicher Reaktoren erhöht sich des weiteren der Differenzdruck der gesamten Anlage, wenn nicht ein aufwendiger zusätzlicher Gaskreislauf installiert wird.

Alle bisher beschriebenen Varianten des Selektiformingverfahrens benutzen formselektive Spaltekatalysatoren in der herkömmlichen Formgebung, wie Tropfkugeln, Tablettenform oder Vollstrangformkörper. Zum Erreichen eines ausreichend hohen Effekts werden sie bei spezifischen, auf den formselektiven Spaltekatalysator bezogenen Volumenbelastungen von 0,2 bis 10 v/v h; in nahezu allen bekannten Beispielen bei 0,5 bis

4 v/v h betrieben. Das erfordert auch, wie in der Patentliteratur und in der Beschreibung laufender Selektiformingverfahren angegeben wird (vgl. NPRA Paper AM 73-32, 1973), einen erheblichen Anteil des Reformierkatalysators im dritten Reaktor, z. B. etwa 40 % und mehr, durch den formselektiven Spalstkatalysator zu ersetzen, weil sonst nicht die Arbeitsbedingungen der bisher bekannten formselektiven Spalstkatalysatoren erreicht werden, die für die angestrebte selektive Normalparaffinspaltung und damit Oktanzahlsteigerung erforderlich sind, oder aber es ist die Einführung eines zusätzlichen Reaktors für den formselektiven Spalstkatalysator in das Verfahren notwendig.

Verzichtet man auf die mit einem Zusatzreaktor verbundene Investition und ersetzt einfach einen bestimmten Teil des Reformierkatalysators im dritten Reaktor, so fällt dieser Teil des Reformierkatalysators für einen sonst daran möglichen Umsatz der aufgegebenen Kohlenwasserstoffe aus und die beim Reformieren ablaufenden Reaktionen der Aromatenbildung und Paraffinisomerisierung erreichen nur das der verringerten Katalysatormenge und damit höheren Volumenbelastung entsprechende Ausmaß, bevor der Umsatz der Normalparaffine an dem für den Reformierkatalysator teilweise eingebauten formselektiven Spalstkatalysator erfolgen kann.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die Nachteile der bisher bekannten Kombinationen von Reformieren und formselektiven Spalten, wie z. B. die relativ hohe Menge an zusätzlichem formselektiven Spalstkatalysator und die aus der dadurch gegebenen hohen spezifischen Belastung des Reformierkatalysators resultierende Durchsatz- oder Umsatzbegrenzung, ohne zusätzliche Investitionen für weitere Reaktoren oder einen zusätzlichen Gaskreislauf zu überwinden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die zu lösende Aufgabe besteht darin, eine verbesserte Kombination von Reformieren und formselektiven Spalten zu finden, die es ohne Investitionen gestattet, ein Kohlenwasserstoffgemisch bei entweder gleichem Rohstoffdurchsatz mit höherer Produktoktanzahl und nahezu gleicher Flüssigproduktausbeute oder höherem Rohstoffdurchsatz mit gleicher Produktoktanzahl und höherer Flüssigproduktausbeute zu erzeugen, als es mit den bisher bekannten Kombinationen von Reformieren und dem formselektiven Spalten möglich ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß reformierbare Kohlenwasserstofffraktionen, die im Bereich von etwa 30 bis etwa 200 °C sieden, Schwefelverbindungen bis zu einer für herkömmliche Reformierkatalysatoren verträglichen Konzentration enthalten und wassergesättigt sein können, in Gegenwart von Wasserstoff in einer üblichen Reformieranlage mit edelmetallhaltigen Tonerde-Reformierkatalysator, in deren drittem Reaktor etwa 5 bis 15 Volumenprozent des herkömmlichen edelmetallhaltigen Tonerde-Reformierkatalysators durch einen neuartigen, formselektiv wirkenden Erionithohlstrangkatalysator ersetzt sind, bei einer Temperatur von etwa 450 bis 530 °C, einem Druck von etwa 10 bis 50 at, einer spezifischen Volumenbelastung der gesamten Katalysatorschüttung von etwa 0,5 bis 3 v/v h, einer spezifischen Volumenbelastung des formselektiven Spaltkatalysators von etwa 20 bis etwa 50 v/v h und einem Gas-Produkt-Verhältnis von etwa 300 : 1 bis 3000 : 1 V/V umgesetzt wird.

Als edelmetallhaltige Tonerde-Reformierkatalysatoren können alle bisher bekannten mono- oder bimetallischen oder auch multimetallischen edelmetallhaltigen Katalysatoren, die als Träger Aktivtonerden, die auch mit Promotoren versetzt sein können, enthalten, in Form von Voll- oder Hohlsträngen oder auch

in Form von Kugeln oder in anderen bekannten Formen eingesetzt werden. Die Art des Reformierkatalysators ist für das Wesen der Erfindung nicht festgelegt.

Erst die Kombination des herkömmlichen Reformierens mit dem unter den gleichen Bedingungen ablaufenden formselektiven Spalten an den neuartigen, formselektiv wirkenden Erionithohlstrangkatalysatoren bringt die das Wesen der Erfindung charakterisierenden Vorteile des Verfahrens. Auf Grund der Eigenschaften der bisher nicht bekannten Erionithohlstrangkatalysatoren in bezug auf ihre bei Reformierbedingungen überaus hohe Aktivität, Selektivität und mechanische Festigkeit reicht der Ersatz eines Katalysatorvolumens von nur 5 bis 15 % aus, um Ergebnisse hinsichtlich seiner Belastbarkeit sowie der Ausbeute und des Oktanzahlniveaus des Produktes zu erzielen, die für das Reformieren und auch für die Kombination des Reformierens mit dem formselektiven Spalten bisher unbekannt waren.

Dabei sind ein wesentliches Merkmal der Erfindung die Unempfindlichkeit der bei der hohen spezifischen Volumenbelastung des formselektiven Spaltkatalysators erreichten hohen Aktivität gegenüber der jeweiligen Austrittstemperatur der Reformierkatalysatorschüttung und die Aufrechterhaltung dieser Aktivität auch dann, wenn sich diese Austrittstemperatur im Verlaufe einer Arbeitsperiode durch notwendige Korrekturen der Reaktoreingangstemperatur oder die fortschreitende Desaktivierung des Reformierkatalysatoranteils ändert. Die neuartigen Katalysatoren erweisen sich als für das entsprechende Temperaturintervall bei gleichbleibend hoher Belastbarkeit als zeitstabil aktiv.

Die neuartigen, formselektiv wirkenden Erionithohlstrangkatalysatoren können hergestellt werden, indem ionenausgetauschter und/oder dekationisierter Erionit, der Metalle der 6. bis

8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält und durch die Kombination des Vermischens in einem Masseverhältnis von 7 : 1 bis 1 : 3 mit einem natürlichen, kaolinithaltigen Ton, sowie mit einem ionenfreien Kieselöl mit einem SiO_2 -Gehalt von größer als 25 Masse % in einer Menge von 5 bis 25 % bezogen auf die Erionitkatalysatormasse-Ton-Mischung, des gemeinsamen Verknetens mit einer wäßrigen Lösung oder Emulsion eines Verformungshilfsmittels, der Extrusion der Knetmasse zu Hohlsträngen mit einem Außendurchmesser von etwa 3 bis 10 mm und einem Innendurchmesser von etwa 1 bis 6 mm verformt wird, die Trocknung der Hohlstrangformlinge durch Stehen an der Luft, anschließendes Erhitzen im getrockneten Luftstrom bei einer stündlichen Volumenbelastung von größer als 100 : 1 mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa 0,1 bis 5 Grad pro Minute auf 350 bis 550 °C durchgeführt wird und die Verfestigung anschließend, gegebenenfalls nach Abkühlung im getrockneten Stickstoffstrom auf unter 200 °, durch nochmalige thermische Behandlung im getrockneten Strom eines Mediums mit hoher Wärmeleitfähigkeit, vorzugsweise Wasserstoff, bei einer stündlichen Volumenbelastung von größer als 100 : 1 mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa 0,1 bis 7 Grad pro Minute bei 350 bis 500 °C erfolgt.

Vor allem die unter den üblichen Bedingungen eines Reformierverfahrens für Katalysatoren bisher unbekannte mögliche spezifische Volumenbelastbarkeit des neuartigen Erionithohlstrangkatalysators mit 20 bis 50 Volumina Kohlenwasserstoffgemisch pro Katalysatorvolumen und Stunde hat ausgezeichnete Ergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Folge. Da 95 bis 85 Volumenprozent des herkömmlichen Reformierkatalysators beim erfindungsgemäßen Verfahren im dritten Reaktor verbleiben, wird der Umsatz bei den für das Reformieren typischen Reaktionen wie Aromatenbildung sowie Isomerisierung von Normalparaffinen, die in allen drei Reaktoren einer Reforminganlage ablaufen, nur ganz geringfügig vermindert und

dieser Umsatz bleibt deutlich höher als bei den bisher bekannten Verfahren des Reformierens mit formselektiver Spaltung im dritten Reaktor, bei denen etwa 40 und mehr Volumenanteile des Reformierkatalysators in diesem dritten Reaktor durch den formselektiven Spaltkatalysator ersetzt werden müssen. Der neuartige formselektive Erionithohlstrangspaltkatalysator bewirkt bei den üblichen Reformierbedingungen trotz der extrem hohen Belastung von etwa 20 bis 50 v/v h in einer Menge von nur 5 bis 15 Volumenanteilen der Katalysatorgesamtfüllung des dritten Reaktors noch den gleichen bzw. sogar höheren Spaltumsatz als bisher bekannte formselektive Spaltkatalysatoren bei Belastungen von 0,2 bis 10 v/v h, in den bekannt gewordenen Beispielen von 0,5 bis 4 v/v h, in einer Menge von 40 und mehr Volumenanteilen bezogen auf die Katalysatorgesamtfüllung im dritten Reaktor.

Ein weiterer Vorteil des Erionitkatalysators besteht darin, daß er relativ unempfindlich gegenüber Schwefelverbindungen und Wasser im Rohstoff bzw. im Gaskreislauf ist. Die erfindungsgemäße Kombination bietet insbesondere auch in Anlagen, die mit derartigen Störstoffen belastet sind und wo deren weitestgehende Entfernung aus technologischen Gründen nicht möglich ist, Vorteile.

Das Wesen der Erfindung und ihre Vorteile gegenüber den bekannten Lösungen soll in den folgenden Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Katalysator 1: Handelsüblicher Reformierkatalysator auf der Basis von Pt/Re auf γ - Al_2O_3 in Form von Hohlsträngen mit 5 mm Außendurchmesser und 2,7 mm Innendurchmesser.

Katalysator 2: Formselektiver Spaltpkatalysator gemäß DD-PS 121 331, hergestellt durch Behandlung von Na-Mordenit mit konzentrierter HNO_3 für 30 Min. bei 90°C , Neutralisieren mit Ammoniak, Filtrieren, Waschen, Trocknen bei 120°C , Auftränken von 3 Masse % Ni als wäßrige Nickel-nitratlösung, Aktivieren für 3 h im Luftstrom bei 500°C , Verformen unter Zusatz von 20 % Bindemittel, Aktivieren bei 450°C und Reduzieren bei 200 bis 480°C .

Form: Vollstränge mit 5 mm Strangdurchmesser

Katalysator 3: Formselektiver Spaltpkatalysator, hergestellt, indem aus einem handelsüblichen Natrium-Kalium-Erionit durch wiederholten Ionenaustausch mit Ammoniumnitratlösung und zwischenzeitliches Erhitzen 99,5 % der Natriumionen und 83 % der Kaliumionen entfernt wurden, anschließend durch ionenaustauschende Tränkung mit Platintetraminchloridlösung ein Platingehalt von 0,5 Masse % aufgebracht wurde, die Masse bei 110°C getrocknet und anschließend gemahlen wurde, diese Masse im Massenverhältnis 7 : 1,5 mit einem natürlichen Ton, der 83 % Kaolinit enthält, gemischt, diese Mischung im Massenverhältnis 6 : 1 mit 30 %igem alkalifreien Kieselsohl sowie im Massenverhältnis 6 : 1 mit einer 8 %igen Lösung von oxäthylierter Zellulose verknetet wurde, die Knetmasse zu 5 mm-Vollstrangformlingen verformt wurde, die Formlinge 24 h bei 110°C getrocknet und 5 h bei 450°C aktiviert wurden.

Katalysator 4: Formselektiver Spaltkatalysator, hergestellt aus der bei Katalysator 3 angegebenen Mischung aus Erionitkatalysatormasse, Bindemittel, Kieselöl und Verformungshilfsmittel durch Verformung zu Hohlsträngen mit 5 mm Außen- und 2,5 mm Innendurchmesser. Diese Hohlstränge wurden 24 h durch Stehen an der Luft getrocknet, in einem Rohrreaktor in einem getrockneten Luftstrom bei einer stündlichen Belastung von 300 Volumina Luft auf 1 Volumen Hohlstrangformlinge mit 3 Grad/Min. auf 450 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde 2 h gehalten. Danach wurde im getrockneten Stickstoffstrom auf 150 °C abgekühlt und anschließend im getrockneten Wasserstoffstrom bei einer stündlichen Belastung von 150 Volumina auf 1 Volumen Hohlstrangformlinge mit 5 Grad/Min. auf 420 °C erhitzt.

In einer Versuchsanlage mit Gaskreislauf und mit drei hintereinandergeschalteten Reaktoren und zwischengeschalteter Aufheizung wurden 1 Liter des Katalysators 1 in den ersten und 2 Liter des Katalysators 1 in den zweiten sowie 4 Liter des Katalysators 1 in den dritten Reaktor eingebaut. Ein hydro-raffiniertes straight-run-Benzin mit der Siedelage 120 bis 180 °C und einer ROZ clear von 45,6 mit einem Schwefelgehalt von 3 ppm wurde unter folgenden Bedingungen reformiert:

Druck: 25 at

Gas-Produkt-Verhältnis: 1000 NL/L

Temperatur am Eingang der ersten zwei Reaktoren: 495 °C

Die weiteren Bedingungen sowie die Ergebnisse von Beispiel 1 sind in der Tabelle enthalten. Beispiel 1 ist nicht erfindungsgemäß.

Beispiel 2

In die bei Beispiel 1 beschriebene Versuchsanlage wurden 1 Liter des Katalysators 1 in den ersten Reaktor und 2 Liter des Katalysators 1 in den zweiten Reaktor sowie in den dritten Reaktor in Richtung der Produktströmung 1840 Milliliter Katalysator 1 und 2160 Milliliter Katalysator 2 eingebaut. Es wurde das bei Beispiel 1 beschriebene Benzin bei den in Beispiel 1 genannten Bedingungen reformiert. Die weiteren Bedingungen sowie die Ergebnisse von Beispiel 2 sind in der Tabelle enthalten. Beispiel 2 ist nicht erfindungsgemäß.

Beispiel 3

In die in Beispiel 1 beschriebene Versuchsanlage wurden 1 Liter des Katalysators 1 in den ersten und 2 Liter des Katalysators 1 in den zweiten Reaktor sowie in den dritten Reaktor in Richtung der Produktströmung 1840 Milliliter Katalysator 1 und 2160 Milliliter Katalysator 3 eingebaut. Es wurde das bei Beispiel 1 beschriebene Benzin bei den in Beispiel 1 genannten Bedingungen reformiert. Die weiteren Bedingungen sowie die Ergebnisse von Beispiel 3 sind in der Tabelle enthalten. Beispiel 3 ist nicht erfindungsgemäß.

Beispiel 4

In die in Beispiel 1 beschriebene Versuchsanlage wurden 1 Liter des Katalysators 1 in den ersten und 2 Liter des Katalysators 1 in den zweiten Reaktor sowie in den dritten Reaktor in Richtung der Produktströmung 3600 Milliliter des Katalysators 1 und 400 Milliliter Katalysator 4 eingebaut. Es wurde das bei Beispiel 1 beschriebene Benzin bei den in Beispiel 1 genannten Bedingungen reformiert. Die weiteren Bedingungen sowie die Ergebnisse von Beispiel 4 sind in der Tabelle enthalten. Beispiel 4 ist erfindungsgemäß.

Beispiel 5

In die in Beispiel 1 beschriebene Versuchsanlage wurden 1 Liter des Katalysators 1 in den ersten und 2 Liter des Katalysators 1 in den zweiten Reaktor sowie in den dritten Reaktor in Richtung der Produktströmung 3600 Milliliter des Katalysators 1 und 400 Milliliter des Katalysators 4 eingebaut. Es wurde das bei Beispiel 1 beschriebene Benzin bei den in Beispiel 1 genannten Bedingungen reformiert. Die weiteren Bedingungen sowie die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten. Beispiel 5 ist erfindungsgemäß.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Beispiele zeigt, daß durch die erfindungsgemäße Kombination des herkömmlichen Reformierens mit dem formselektiven Spalten an den neuartigen, formselektiv spaltend wirkenden Erionithohlstrangkatalysatoren unter den hohen spezifischen Belastungen dieses Katalysators wesentlich verbesserte technologische Parameter erreicht werden. Entweder ergibt sich - wie der Vergleich von Beispiel 4 mit den Beispielen 1 bis 3 zeigt - bei gleicher Gesamtbelastung und sonst gleichen Verfahrensbedingungen bei einer geringfügig verringerten Flüssigproduktausbeute ein erheblicher Zuwachs der Oktanzahl gegenüber dem herkömmlichen Reformieren oder der Kombination des Reformierens mit bisher bekannten formselektiven Spaltkatalysatoren, oder es ergibt sich - wie ein Vergleich von Beispiel 5 mit den Beispielen 1 bis 3 zeigt - bei höherer Gesamtbelastung eine höhere Flüssigproduktausbeute mit einer verbesserten Oktanzahl des Flüssigproduktes.

Tabelle: Bedingungen und Ergebnisse der Beispiele

Beispiel Nr.	Temperatur am Eingang des 3. Reaktors	Gesamtbe- lastung	spezifische Belastung des formse- lektiven Spaltkataly- sators	Differenz- druck im dritten Reaktor	Flüssigpro- duktaus- beute	ROZ clear im Flüssig- produkt
	in °C	in v/v h	in v/v h	in mm WS	in Ma.-%	
1	495	1,5	-	570	81,6	92,0
2	495	1,5	5,0	750	83,0	91,5
3	495	1,5	5,0	750	83,0	92,0
4	495	1,5	27,0	570	81,0	95,5
5	485	2,0	34,0	590	84,5	93,0

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung hochoktaniger Kohlenwasserstoffgemische durch die Kombination von herkömmlichem Reformieren mit dem formselektiven Spalten, indem ein Teil des Reformierkatalysators des dritten Reaktors einer Reformieranlage durch einen formselektiven Spaltkatalysator ersetzt wird, gekennzeichnet dadurch, daß reformierbare Kohlenwasserstofffraktionen, die Schwefelverbindungen bis zu einer für herkömmliche Reformierkatalysatoren zuträglichen Konzentration enthalten und wassergesättigt sein können und die im Bereich von etwa 30 bis 200 °C siedend, in Gegenwart von Wasserstoff in einer herkömmlichen Reformieranlage mit edelmetallhaltigem Tonerde-Reformierkatalysator, in deren drittem Reaktor etwa 5 bis 15 Volumenprozent des herkömmlichen edelmetallhaltigen Tonerde-Reformierkatalysators durch neuartigen, formselektiv spaltend wirkenden Erionithohlstrangkatalysator ersetzt sind, der hergestellt wurde aus ionenausgetauschten und/oder dekationisiertem Erionit, der Metalle der 6. und 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält, der im Gemisch mit einem natürlichen Ton, der Kaolinit enthält in einem Masseverhältnis von 7 : 1 bis 1 : 3, sowie mit einem ionenfreien Kieselöl mit einem

SiO₂-Gehalt von größer als 25 Masse-% in einer Menga von 5 bis 25 % bezogen auf die Erionitkatalysatormasse-Ton-Mischung unter Zugabe einer wäßrigen Lösung oder Emulsion eines Verformungshilfsmittels verknetet und anschließend durch Extrusion der Knetmasse zu Hohlsträngen mit einem Außendurchmesser von ca. 3 bis 10 mm verformt wird, die Hohlstrangformlinge durch Stehen an Luft sowie anschließendes Erhitzen im getrockneten Luftstrom bei einer stündlichen Volumenbelastung von größer als 100 : 1 V/V mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa 0,1 bis 5 Grad pro Minute auf 350 bis 530 °C getempert und anschließend, gegebenenfalls nach Abkühlung im getrockneten Stickstoffstrom auf unter 200 °C durch nochmalige thermische Behandlung durch Erhitzen im getrockneten Strom eines Mediums mit hoher Wärmeleitfähigkeit, vorzugsweise Wasserstoff, bei einer stündlichen Volumenbelastung von größer als 100 : 1 mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa 0,1 bis 7 Grad pro Minute auf 350 bis 500 °C zu mechanisch stabilen porösen Hohlstrangformlingen verfestigt werden; bei einer Temperatur von etwa 450 bis 530 °C, einem Druck von etwa 10 bis 50 at, einer spezifischen Volumenbelastung der gesamten Katalysatorschüttung von etwa 0,5 bis 3 v/v h, einer spezifischen Volumenbelastung des formselektiven Spaltkatalysators von etwa 20 bis 50 v/v h und einem Gas-Produkt-Verhältnis von etwa 300 : 1 bis 3000 : 1 NL/L umgesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als reformierbare Kohlenwasserstofffraktion, die im Bereich von etwa 30 bis 200 °C siedet, eine Kohlenwasserstofffraktion eingesetzt werden kann, die bis zu 5 ppm Schwefel enthält und mit Wasser gesättigt sein kann.