



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 223 077 A1

4(51) B 01 J 23/56
B 01 J 37/02
C 10 G 35/09

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 262 195 3

(22) 23.04.84

(44) 05.06.85

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

(72) Neubauer, Hans-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Birke, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Bergmann, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.-Ök.; Weinhold, Waltraud, Dr. Dipl.-Chem.; Merk, Ralf; Thomas, Wilhelm, Dipl.-Chem.; Franke, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Klemppin, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Gramm, Reinhard, Dipl.-Chem.; Paradowski, Bernd-Jörg, Dipl.-Ing.; Höpfner, Eberhard, Dipl.-Chem.; Dietrich, Detlev, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Kohlenwasserstoffreformierung

(57) Die Erfindung zielt auf ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, der sich durch verbesserte Stabilitäts- und Selektivitätseigenschaften auszeichnet. Die Aufgabe, ein Herstellungsverfahren für Katalysatoren zu entwickeln, die sich durch einen technologisch bedingten geringeren Materialeinsatz auszeichnen und gleichzeitig eine günstigere Ökonomie des Reformierprozesses ermöglichen, wird unter Verwendung von gamma-Aluminiumoxidformlingen gelöst, wobei der Katalysator Platin, Rhenium, Halogen sowie mindestens eines der Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram, Kupfer, Silber, Gallium, Silicium und Iridium enthält, indem erfindungsgemäß zumindest die Komponenten Platin, Rhenium und Halogen in einem Imprägnierungsschritt auf die Aluminiumoxidformlinge aufgebracht werden, wobei diese vor und/oder während des Imprägnierungsschrittes mit löslichen Aluminiumverbindungen behandelt werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren sind zur Gewinnung hochoktaniger Kraftstoffkomponenten bzw. von Aromatenkonzentraten geeignet.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 223 077 A1

4(51) B 01 J 23/56

B 01 J 37/02

C 10 G 35/09

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 262 195 3

(22) 23.04.84

(44) 05.06.85

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

(72) Neubauer, Hans-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Birke, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Bergmann, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.-Ök.; Weinhold, Waltraud, Dr. Dipl.-Chem.; Merk, Ralf; Thomas, Wilhelm, Dipl.-Chem.; Franke, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Klem-pin, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Gramm, Reinhard, Dipl.-Chem.; Paradowski, Bernd-Jörg, Dipl.-Ing.; Höpfner, Eberhard, Dipl.-Chem.; Dietrich, Detlev, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Kohlenwasserstoffreformierung

(57) Die Erfindung zielt auf ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, der sich durch verbesserte Stabilitäts- und Selektivitätseigenschaften auszeichnet. Die Aufgabe, ein Herstellungsverfahren für Katalysatoren zu entwickeln, die sich durch einen technologisch bedingten geringeren Materialeinsatz auszeichnen und gleichzeitig eine günstigere Ökonomie des Reformierprozesses ermöglichen, wird unter Verwendung von gamma-Aluminiumoxidformlingen gelöst, wobei der Katalysator Platin, Rhenium, Halogen sowie mindestens eines der Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram, Kupfer, Silber, Gallium, Silicium und Iridium enthält, indem erfindungsgemäß zumindest die Komponenten Platin, Rhenium und Halogen in einem Imprägnierungsschritt auf die Aluminiumoxidformlinge aufgebracht werden, wobei diese vor und/oder während des Imprägnierungsschrittes mit löslichen Aluminiumverbindungen behandelt werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren sind zur Gewinnung hochoktaniger Kraftstoffkomponenten bzw. von Aromatenkonzentraten geeignet.

ISSN 0433-6461

9 Seiten

Zur PS Nr. 223.077.....

ist eine Zeitschrift erschienen.

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

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna,

LP 8399

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die
Kohlenwasserstoffreformierung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators hoher Selektivität und Stabilität für die Reformierung hydroraffinierter Kohlenwasserstofffraktionen, die zur Gewinnung hochoktaniger Kraftstoffkomponenten bzw. von Aromatenkonzentraten geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Katalysatoren zur Reformierung von Benzinkohlenwasserstoffen auf der Basis von Platin, Chlor und Aluminiumoxid sind bekannt. Bekannt sind weiterhin Bi- und Multimetallkatalysatoren, bei denen durch verschiedenartige Promotorkomponenten die Katalysatoreigenschaften verbessert werden (z. B. DD-PS 145 155, DE-OS 2 360 987, DE-OS 2 233 651, DD-PS 101 379, DD-PS 112 467, DD-PS 106 863). Oftmals werden durch be-

stimmte Katalysatorkombinationen spezifische Wirkungen hinsichtlich der ablaufenden Reaktion beschrieben, wobei neben aktivitätsfördernden auch aktivitätsdämpfende (z. B. DE-OS 2 162 442) genannt werden. In vielen Fällen verlangen bimetallische Katalysatoren spezielle Behandlungen, um unselektive Sp-altreaktionen abzubauen.

Für die Herstellung von Reformierkatalysatoren haben sich Imprägnierungsverfahren bewährt, bei denen eine Ablagerung der Aktivkomponenten auf oberflächenreichen und porösen Aluminiumoxidformlingen in hochdisperser Form gewährleistet ist. Eine homogene Verteilung der in relativ geringer Konzentration vorliegenden Aktivkomponenten auf den Aluminiumoxidformlingen kann durch Koadsorbentien wie Halogenwasserstoffsäuren oder Zusätze von Zinn- und Bleiverbindungen zur gesteuerten Fixierung der Platinverbindung am Aluminiumoxid (DD-PS 125 758) erreicht werden. Für letztere Zusätze konnte eine direkte Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften des Platins nachgewiesen werden (J. Catal. 68, 42 - 50 (1981)). Die Vermeidung des sogenannten Chromatographieeffektes ist insbesondere bei der Herstellung von Bi- und Multimetallkatalysatoren problematisch. In verschiedenen technischen Lehren werden systemfremde Zusätze angewandt, um eine homogene Verteilung der Komponenten zu gewährleisten, so z. B. schwache organische Säuren (US-PS 2 222 550), Ammoniumhydroxid oder niedrige Alkylamine (US-PS 3 976 560) oder auch Aminoalkohole (US-PS 3 856 661).

In der EU-PS 0 018 201 wird ein Platin-Rhenium-Kupfer-Katalysator vorgestellt, dessen bevorzugte katalytische Eigenschaften durch ein aufwendiges Präparationsverfahren erhalten werden, das eine mehrstufige Imprägnierung mit dazwischenliegender Neutralisation beinhaltet. Bei der Verwendung systemfremder Zusätze können nachteilige Wirkungen auf das im Katalysator enthaltene Platin nicht ausgeschlossen werden.

Trotz zahlreicher Fortschritte bei der Herstellung von Reformierkatalysatoren gibt es weiterhin Bestrebungen, Selektivität und Stabilität dieser Katalysatoren zu verbessern.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Kohlenwasserstoffreformierung mit verbesserten Selektivitäts- und Stabilitätseigenschaften vorzuschlagen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für Kohlenwasserstoffreformierung zu entwickeln, wodurch Katalysatoren entstehen, die sich durch einen technologisch bedingten geringeren Materialeinsatz auszeichnen und gleichzeitig eine günstigere Ökonomie des Reformierprozesses ermöglichen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Reformierung hydroraffinierter Kohlenwasserstofffraktionen bei Temperaturen zwischen 720 und 820 K und Drücken zwischen 1,0 und 4,0 MPa in Gegenwart wasserstoffhaltiger Gase, unter Verwendung von gamma-Aluminiumoxidformlingen, wobei der Katalysator 0,1 bis 1,0 Masse-% Platin und/oder 0,1 bis 1,0 Masse-% Rhenium und 0,1 bis 3,0 Masse-% Halogen sowie mindestens eines der Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram, Kupfer, Silber, Gallium, Silicium und Iridium in einer Menge von 0,001 bis 1 Masse-% enthält, indem erfindungsgemäß zumindest die Komponenten Platin, Rhenium und Halogen in einem Imprägnierungsschritt auf die Aluminiumoxidformlinge aufgebracht werden, wobei diese vor und/oder während des Imprägnierungsschrittes mit löslichen Aluminiumverbindungen entsprechend einer Aluminiummenge von 0,1 bis

5 Masse-%, bezogen auf das Katalysatorgewicht, bei pH-Werten zwischen 1,0 und 4,5 mindestens 30 Minuten behandelt werden und die eingesetzte Imprägnierungslösung Alkaligehalte zwischen 0,3 und 30 mval aufweist.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, im wesentlichen alle Komponenten während des Imprägnierungsschrittes auf die Aluminiumoxidformlinge aufzubringen, die Behandlung mit den Aluminiumverbindungen während des Imprägnierungsschrittes bei pH-Werten zwischen 1,0 und 4,5 durchzuführen und in der Imprägnierungslösung Natriumgehalte zwischen 1,0 und 20 mval einzustellen.

Nach erfolgter Imprägnierung werden die Katalysatorformlinge in an sich bekannter Weise getrocknet und bei Temperaturen oberhalb 670 K in oxydierender Atmosphäre mindestens 1 Stunde behandelt. Die gamma-Aluminiumoxidformlinge können als Strang- bzw. Hohlstrangformlinge oder als kugelförmige Teilchen Verwendung finden.

Gemäß vorliegender Erfindung eignen sich als Aluminiumverbindungen Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat oder Aluminiumäthylacetat. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Aluminiumchlorid erwiesen, da hiermit gleichzeitig der notwendige Chloridgehalt des Katalysators, der zweckmäßigerweise zwischen 0,5 und 2,0 Masse-% liegt, eingestellt werden kann.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die Anwendung des erfindungsgemäßen Imprägnierungsverfahrens insbesondere dann zu sehr vorteilhaften Katalysatoreigenschaften führt, wenn die eingesetzten gamma-Aluminiumoxidformlinge bei einem Porenvolumen größer $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$ eine relativ breite Porenvolumenverteilung für Poren mit Radien kleiner 10 nm aufweisen. Diese Verteilung ist charakterisiert durch Porenvolumenanteile für Porenradialbereiche zwischen 2 und 10 nm von 70 bis 90 %, für Porenradialbereiche zwischen 1,5 und 4 nm von

35 bis 65 % und für Porenradienbereiche zwischen 1,5 und 3 nm von 15 bis 40 % jeweils des Gesamtporenvolumens. Vor dem Einsatz zur Kohlenwasserstoffreformierung ist eine Reduktion der hergestellten Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 720 und 920 K mit Wasserstoff vorteilhaft.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren gewährleistet, daß alle Katalysatorkomponenten gleichmäßig über den gesamten Formlingsquerschnitt verteilt sind und dadurch die spezifische katalytische Wirksamkeit jeder dieser Komponenten für die reagierenden Kohlenwasserstoffe gesichert ist. Die homogene Verteilung der Komponenten kann durch Analyse mittels einer Elektronenstrahlmikrosonde leicht gezeigt werden. Darüberhinaus bewirkt das beschriebene Verfahren eine intensive Wechselwirkung zwischen dem Aluminiumoxid und den Aktivkomponenten und ermöglicht die Herstellung besonders selektiver und stabiler Katalysatoren, die im Vergleich zu Katalysatoren gemäß Stand der Technik höhere Gebrauchswerteigenschaften aufweisen.

Die Erfindung soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden:

Ausführungsbeispiel

Gamma-Aluminiumoxidformlinge mit einem Durchmesser von 1,5 mm und folgender Porositätscharakteristik

Porenvolumen	0,58 cm ³ /g	
Anteil für Poren mit Radien	2 - 10 nm	83 %
Anteil für Poren mit Radien	1,5 - 4 nm	55 %
Anteil für Poren mit Radien	1,5 - 3 nm	30 %

wurden mit einer Imprägnierungslösung überschichtet, die bezogen auf die eingesetzte Al₂O₃-Menge folgende Gehalte aufwies

0,3 Masse-% Platin als Hexachloroplatinsäure
0,3 Masse-% Rhenium als Perrheniumsäure
0,03 Masse-% Chrom als Chromsäure
0,5 Masse-% Aluminium als Aluminiumchlorid
0,5 Masse-% Chlorid als Salzsäure

Die Lösung enthielt außerdem 6 mval Natriumchlorid. Nach zweistündiger Imprägnierung, in dieser Zeit änderte sich der pH-Wert der Lösung von 1,4 auf 4,1, wurde die überschüssige Lösung abgegossen und der Katalysator nach dem Trocknen 2 Stunden an der Luft bei 790 K kalziniert. Er wies folgende Zusammensetzung auf (bezogen auf Al_2O_3):

Platin	0,30 Masse-%
Rhenium	0,29 Masse-%
Chrom	0,03 Masse-%
Chlor	1,2 Masse-%

Mittels einer Elektronenstrahlmikroanalyse konnte eine homogene Verteilung aller Komponenten nachgewiesen werden. Auf Basis der genannten gamma-Aluminiumoxidformlinge wurde ein analog zusammengesetzter Vergleichskatalysator hergestellt, bei dessen Präparation die Imprägnierungslösung praktisch alkalifrei war und kein Aluminium enthielt. Durch Elektronenstrahlmikroanalyse konnte gezeigt werden, daß in diesem Vergleichskatalysator das Platin im Formlingszentrum um bis zu 30 % abgereichert ist, während die übrigen Bestandteile ebenfalls homogen verteilt sind.

Eine vergleichende katalytische Prüfung unter typischen Reformierbedingungen in einer kleintechnischen Apparatur mit 100 ml Katalysatorvolumen ergab, daß der erfindungsgemäß hergestellte Katalysator zum Erreichen eines Qualitätsniveaus entsprechend ROZ-0 98-100 eine um 5 bis 8 K geringere Reaktionstemperatur als der Vergleichskatalysator erfordert.

Außerdem ergaben sich folgende weitere Vorteile für den erfindungsgemäß hergestellten Katalysator:

- 1 bis 1,3 Masse-% höhere Flüssigausbeuten
- 30 bis 40 % längere Katalysatorlaufzeit

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Reformierung hydroraffinierter Kohlenwasserstofffraktionen bei Temperaturen zwischen 720 und 820 K und Drücken zwischen 1,0 und 4,0 MPa in Gegenwart wasserstoffhaltiger Gase unter Verwendung von gamma-Aluminiumoxidformlingen, wobei der Katalysator 0,1 bis 1 Masse-% Platin und/oder 0,1 bis 1,0 Masse-% Rhenium und 0,1 bis 3 Masse-% Halogen sowie mindestens eines der Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram, Kupfer, Silber, Gallium, Silicium und Iridium in einer Menge von 0,001 bis 1,0 Masse-% enthält, gekennzeichnet dadurch, daß zumindest die Komponenten Platin, Rhenium und Halogen in einem Imprägnierungsschritt auf die Aluminiumoxidformlinge aufgebracht werden, wobei diese vor und/oder während des Imprägnierungsschrittes mit löslichen Aluminiumverbindungen, entsprechend einer Aluminiummenge von 0,1 bis 5 Masse-%, bei pH-Werten zwischen 1,0 und 4,5 mindestens 30 Minuten behandelt werden und die Imprägnierungslösung Alkaligehalte zwischen 0,3 und 30 mval aufweist.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß im wesentlichen alle Komponenten während des Imprägnierungsschrittes aufgebracht werden, die Behandlung mit den Aluminiumverbindungen während des Imprägnierungsschrittes erfolgt und die Imprägnierungslösung Natriumgehalte zwischen 1,0 und 20 mval aufweist.