



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **270 296 A1**

4(51) C 07 C 11/02
C 10 G 11/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 G / 314 079 3

(22) 28.03.88

(44) 26.07.89

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Martin, Andreas, Dr. rer. nat.; Lücke, Bernhard, Dr. rer. nat.; Nowak, Siegfried, Prof. Dr. sc. nat.; Poethke, Heidi; Wieker, Wolfgang, Prof. Dr. habil.; Fahlke, Barbara, Dr. rer. nat.; Hahn, Ursula; Andors, Klaus, Prof. Dr. sc. nat.; Günschel, Hubert, Dr. rer. nat.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. nat.; Hädicke, Udo, Dr. rer. nat., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von niederen Olefinen**

(55) niedere Olefine, Herstellungsverfahren, Methanol-Kohlenwasserstoff-Wandlung, Zeolith-Katalysatoren, Verkokungsaktivität, Standzeit, Ausbeute

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von niederen Olefinen durch gemeinsame Wandlung von Methanol und Kohlenwasserstoffen an Fe/Al-enthaltenden Zeolithen, die eine geringe Verkokungsaktivität und damit eine für die obengenannte Reaktion höhere Standzeit sowie hohe molare Olefinausbeuten bei erhöhten Reaktionstemperaturen besitzen.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von niederen Olefinen durch gemeinsame Wandlung von Methanol und gasförmigen und/oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Mengenverhältnissen von 10:1 bis 1:1 an Eisen- und Aluminiumatome enthaltenden Zeolithen mit ZSM-5-Struktur, bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 500°C bis 800°C und bei einer Belastung von 0,5 bis 7 vvh erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Zeolithe vom ZSM-5-Typ ein Fe:Si-Verhältnis von 1:25 bis 1:250 und ein Al:Si-Verhältnis von ebenfalls 1:25 bis 1:250 aufweisen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von niederen Olefinen durch gemeinsame Wandlung von Methanol und Kohlenwasserstoffen, das sich durch erhöhte Olefinausbeute und längere Katalysatorstandzeiten auszeichnet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die gemeinsame Umsetzung von Methanol und Kohlenwasserstoffen kommen hochkieselsäurehaltige Zeolithe vom ZSM-5-Typ zum Einsatz. Ein Nachteil der verwendeten Zeolithe liegt in ihrer schnellen Desaktivierung durch Blockierung aktiver Zentren von sich abscheidendem Koks. Ein weiterer Nachteil liegt in den durch Verkokung und Desaktivierung verursachten kurzen Standzeiten.

Eisenhaltige zeolithische Katalysatoren sind z. B. aus dem DD-WP 232841 und u. a. auch aus J. Catal. 98 (1986) 491 und Zeolites 6 (1986) 253 bekannt. In diesen Zeolithen sind die Aluminiumatome auf ihren Gitterpositionen durch Eisenatome vollständig ersetzt. Diese eisenhaltigen Zeolithe katalysieren z. B. die Umwandlung von Alkoholen in olefinreiche Kohlenwasserstoffgemische und zeigen im Verhältnis zu aluminiumhaltigen Zeolithen eine längere beständige katalytische Aktivität. Nachteilig beim Einsatz dieser zeolithischen Katalysatoren für die gemeinsame Wandlung von Methanol und Kohlenwasserstoffen ist die zu niedrige Spaltaktivität für die einzusetzenden Kohlenwasserstoffe, die weit unter der von aluminiumhaltigen zeolithischen Katalysatoren liegt.

In dem DD-AP 232063 sind eisenhaltige Zeolithe vom Mordenittyp beschrieben, die neben Eisen- auch geringe Mengen von Aluminiumatomen auf den Gitterpositionen enthalten können. Das Aluminium dieser Zeolithe stammt aber lediglich von Verunreinigungen anderer Oxidbestandteile bzw. aus den bei der Synthese der Zeolithe verwendeten Impfkristallen des Mordenittyps. Weiterhin sind die beschriebenen Zeolithe dieses Typs für eine gemeinsame Wandlung von Methanol und Kohlenwasserstoff wegen der anzuwendenden Reaktionsbedingungen ungeeignet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei der gemeinsamen Wandlung von Methanol und Kohlenwasserstoffen eine längere Aktivität der Katalysatoren und höhere Ausbeuten an niederen Olefinen zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für die gemeinsame Wandlung von Methanol und Kohlenwasserstoffen geeignete Katalysatoren bereitzustellen, die eine längere katalytische Aktivität im Verhältnis zu den bekannten aluminiumhaltigen Zeolithen vom ZSM-5-Typ besitzen und gleichzeitig höhere C₂-C₄-Olefinausbeuten ermöglichen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch den Einsatz gezielt synthetisierter, gleichzeitig Fe- und Al-Atome enthaltender zeolithischer Katalysatoren vom ZSM-5-Typ gelöst, die sich sowohl durch eine hohe katalytische Aktivität bei der Methanol- als auch bei der Kohlenwasserstoffwandlung auszeichnen.

Als Katalysatoren für die gemeinsame Umsetzung von Methanol und Kohlenwasserstoffen werden Fe- und Al-Atome enthaltende Zeolithe mit ZSM-5-Struktur eingesetzt. Diese Zeolithe können Al:Si-Verhältnisse von 1:25 bis 1:250 und Fe:Si-Verhältnisse von ebenfalls 1:25 bis 1:250 aufweisen. Ein Vorteil dieser Zeolithzusammensetzung mit ZSM-5-Struktur liegt in ihrer hohen thermischen Belastbarkeit (bis etwa 900°C). Überraschenderweise zeigt sich beim Einsatz dieser Fe-/Al-haltigen Zeolithe eine wesentlich höhere Spaltaktivität in bezug auf die bei der gemeinsamen Wandlung von Methanol und Kohlenwasserstoffen eingesetzten Kohlenwasserstoffe, als sie von nur aluminiumhaltigen oder nur eisenhaltigen Zeolithen vom ZSM-5-Typ bekannt ist. Dabei kann aufgrund der Einordnung von Fe-Kationen auf bestimmte Gitterplätze zugleich eine wesentlich längere Standzeit des Katalysators bei gleichzeitig größerer Ausbeute an niederen Olefinen erreicht werden. Die Koks menge, die während der Reaktion auf dem Zeolith abgelagert wird, ist gegenüber der auf herkömmlichen, schon beschriebenen Zeolithen wesentlich geringer und führt somit zu der höheren Katalysatorstandzeit. Daraus ergibt sich weiterhin, daß die Reaktionszyklen in längeren Zeitintervallen erfolgen können, d. h., Entkokungen nur in längeren Zeitabständen notwendig sind.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindungen besteht, wie oben schon erwähnt, darin, daß sich mit den Fe/Al-Zeolithen höhere molare Olefinausbeuten als bei herkömmlichen Al-Zeolithen erreichen lassen. Die hohen molaren Olefinausbeuten bleiben dabei über größere Reaktionszeiten konstant.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich bei der erfindungsgemäßen gemeinsamen Wandlung von Methanol und Kohlenwasserstoffen mit eisen- und aluminiumhaltigen zeolithischen Katalysatoren wesentlich geringere Koksmengen auf dem Katalysator abscheiden und sich somit bei annähernd gleichbleibender Olefinausbeute längere Katalysatorstandzeiten realisieren lassen.

Das ist ein wesentlicher Beitrag zur Lösung dieses Problems bei Katalysatoren, die unter den Reaktionsbedingungen der gemeinsamen Wandlung von Methanol und Kohlenwasserstoffen arbeiten.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Zusätzlich sind Beispiele der gemeinsamen Wandlung von Methanol und Kohlenwasserstoffen an herkömmlichen Al- oder Fe-haltigen Zeolithen zum Vergleich angeführt.

Ausführungsbeispiel

Zur gemeinsamen Wandlung von Methanol/Kohlenwasserstoffgemischen wurde ein Festbettreaktor aus Quarz mit einem inneren Durchmesser von 30 mm verwendet, der elektrisch beheizbar ist. Die Heizung des Quarzrohres war dreigeteilt, um 3 verschiedene Temperaturen einstellen zu können, und zwar für die Vorheiz-, die Reaktions- und die Nachheizzone.

Dem Katalysator, der in der Reaktionszone angeordnet war, wurde ein über Dosiervorrichtungen gemischtes und im Vorheizzone erhitztes Methanoldampf/Kohlenwasserstoffgemisch kontinuierlich zugeführt. Das den Reaktor verlassende Abgas wurde in üblicher Weise durch quantitative online-Gaschromatographie analysiert.

Als Katalysator kam ein Fe/Al-Zeolith mit ZSM-5-Struktur in der H-Form zum Einsatz. Das Fe:Si-Verhältnis betrug 1:60, das Al:Si-Verhältnis ebenfalls 1:60.

Es wurde reines Methanol benutzt, und als Kohlenwasserstoff diente techn. n-Butan (etwa 92% n- und 8% i-Butan).

Die einzelnen Versuchsparameter, Umsätze sowie molare und Raum-Zeit-Ausbeuten sind in Tabelle 1 dargestellt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes CH₂ aus Methanol und n-Butan.

Beispiele 1 und 2

	1		2	
Temp.	680°C		600°C	
MeOH/KW	2,4:1		2,4:1	
vvh	2,3		2,3	
Katalysatormenge	15 ml \pm 7,5g		15 ml \pm 7,5g	
t	1h	3h	1h	3h
U _{MeOH}	100	100	100	100
U _{C₁}	64	63	26	24
U _{CH₂}	77	76	52	51
Ausbeuten (Ma.-% CH ₂)				
C ₂ -C ₄ =	30,5	28,3	14,7	13,1
BTX	0	0	0	2,6
CH ₄	31,1	31,9	20,2	20,7
RZA _{C₂-C₄} =	192,6	178,6	114,5	103,5
Abbrennzeit	2h		1h	
Koksmenge	2,5% des einges. C		1,9% des einges. C	
Reaktionszeit	3h		3h	

Beispiel 3

Temp. 680°C

MeOH/KW 2,5:1 (Molverhältnis)

vvh [h⁻¹] 2,5

Katalysatormenge 14 ml \pm 7g

	1h	3h	10h
t	1h	3h	10h
U _{MeOH} %	100	100	98
U _{C₁} %	63	56	33
U _{CH₂} %	76	70	57
Ausbeuten (Ma.-% CH ₂)			
C ₂ -C ₄ =	29,9	27,2	20,2
BTX	0	0	0,9
CH ₄	31,3	29,6	21,8
RZA _{C₂-C₄} =	193,8	163,9	128,7
Abbrennzeit	4h		
Koksmenge	0,3% des eingesetzten C		
Reaktionszeit	10h		

Beispiele 4 bis 7 (Vergleichsbeispiele)

Bei den Beispielen 4 bis 7 wurde mit folgenden Katalysatoren unter den in Beispiel 1 bis 3 angegebenen Bedingungen gearbeitet.

Beispiele 4 und 5: hochkieselsäurehaltiger Zeolith vom ZSM-5-Typ mit einem Synthesemodul von 55

Beispiele 6 und 7: Fe-haltiger Zeolith vom ZSM-5-Typ mit einem Si:Fe-Verhältnis von 15

Beispiele 4 und 5

	4		5	
Temp.	680°C		600°C	
MeOH/KW	2,7:1		2,7:1	
vvh	2,8		2,8	
Katalysatormenge	30 ml \triangleq 23 g		30 ml \triangleq 23 g	
t	1 h	3 h	1 h	3 h
U_{MeOH}	99	98	92	82
U_{KW}	53	30	2	0
U_{CH_4}	69	52	38	33
Ausbeuten (Ma.-% CH_2)				
$C_2-C_4=$	27,2	19,1	12,1	9,7
BTX	2,2	1,2	5,1	1,1
CH_4	27,3	22,1	13,3	11,7
$RZA_{C_2-C_4}=411,6$	411,6	289,0	151,3	129,4
Abbrennzeit	4 h		2 h	
Koksmenge	2,9% des eingesetzten C		1,3% des eingesetzten C	
Reaktionszeit	3 h		3 h	

Beispiele 6 und 7 Fe/Si = 1:15

	6	7
Temp.	690°C	600°C
MeOH/KW	4:1	4:1
vvh	3,3	3,3
Katalysatormenge	15 ml \triangleq 7 g	15 ml \triangleq 7 g
t	1 h	1 h
U_{MeOH}	100	98
U_{KW}	40	2
U_{CH_4}	69	49
Ausbeuten (Ma.-% CH_2)		
$C_2-C_4=$	17,1	11,6
BTX	0	0
CH_4	26,9	26,3
$RZA_{C_2-C_4}=146,5$	146,5	110,6
Abbrennzeit	2 h	40 min
Koksmenge	2,8% des eingesetzten C	2,4% des eingesetzten C
Reaktionszeit	1 h	1 h