

B 077 21/92

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-8461

(11)

208 735

Int.Cl.³

3(51)

C 07 C 1/20

B 01 J 21/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C/ 2390 921

(22) 19 04 82

(45) 04 04 84

(71) siehe (72)

(72) JANOWSKI FRANK, DR SC DIPL CHEM WOLF, FRIEDRICH, PROF DR DIPL.-CHEM.;

SCHUBERT DETLEF, DIPL CHEM, RENGER PETER, DR RER. NAT. DIPL. CHEM., DD;

(73) siehe (72)

(74) MARTIN-LUTHER UNIVERSITÄT, BFNS, 4020 HALLE, DOMPLATZ 4



(54) VERFAHREN UND KATALYSATOR ZUR HERSTELLUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, wie Paraffine, Olefine und Aromaten, sowie Kohlenwasserstofffraktionen, deren Siedepunkte im Bereich der Siedegrenzen von Benzenen liegen, ausgehend von Methanol und/oder Dimethylether, die nach bekannten Verfahren aus potentiellen Kohlenstoffträgern über Synthesegas leicht wirtschaftlich zugänglich sind. Methanol und/oder Dimethylether werden bei Temperaturen oberhalb 523 K in Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise C₆- bis C₁₀-Aromaten, umgewandelt, wenn ein Katalysator, bestehend aus einem porösen Siliziumdioxid, das durch Fällung bzw. Hydrolyse von löslichen Silicaten bzw. Siliziumverbindungen (polymere Kieselsäuren) hergestellt wird, das einer Modifizierung mit Aluminiumverbindungen, vorzugsweise mit wäßrigen Aluminiumsalzlösungen, unterworfen wird, wobei das Aluminium in das Silicatnetzwerk eintreten kann als Ersatz für Silizium oder als Salz von Polykieselsäuren, verwendet wird.

239092 1

- 1 -

Titel der Erfindung

Verfahren und Katalysator zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Katalysator zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, wie Paraffine, Olefine und Aromaten, sowie Kohlenwasserstofffraktionen, deren Siedepunkte im Bereich der Siedegrenzen von Benzin liegen, ausgehend von Methanol und/oder Dimethylether, die nach bekannten Verfahren aus potentiellen Kohlenstoffträgern über Synthesegas leicht wirtschaftlich zugänglich sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Methanol und/oder Dimethylether bei Temperaturen oberhalb von etwa 533 K und Gesamtdrücken von 0,05 bis etwa 10,0 MPa an zeolithischen Alumosilicaten zu Wasser und einem Gemisch verschiedener Alkane, Alkene und Aromaten umzuwandeln.

Dazu ist es erforderlich, spezielle alumosilicatische Zeolithe nach zahlreichen physikalischen und chemischen Kriterien auszuwählen. Während die hohe Acidität, verursacht durch den hohen Aluminiumgehalt, einiger Zeolithe, deren Einsatz durch zu rasche Inaktivierung durch Koksabscheidung begrenzt, sind andere Zeolithtypen wegen zu kleiner oder zu großer Poren, die die Selektivität der Bildung wirtschaftlich interessanter Kohlenwasserstoffe wesentlich beeinflussen bzw. einen Einfluß auf die Koksbildung ausüben, nicht für die Konversion von Methanol bzw. Dimethylether geeignet.

Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, z.B. nach DD-AP 123 446, kieselensäurereiche kristalline Alumosilicate, vorzugsweise des Typs ZSM, unter der besonderen Bevorzugung des Typs ZSM-5, zur Konversion von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen, vorzugsweise Methanol und/oder Dimethylether, in aromatenreiche Kohlenwasserstofffraktionen einzusetzen.

Kieselensäurereiche zeolithische Alumosilicate des Typs ZSM-5 sind zur Umwandlung von Alkoholen, wobei es klar ist, daß Methanol das höchste wirtschaftliche Interesse besitzt, besonders geeignet, da sie neben katalytisch wirksamen aciden Zentren, die nach allgemeiner Ansicht dem BRÜNSTED-Typ zugeordnet werden, d.h. solchen Zentren, die die katalytische Aktivität der Zeolithe bewirken, über uniforme Porengrößen im Bereich 0,5 bis 0,6 nm verfügen, die einen zwangsläufigen Zugang bzw. Ausgang von Substrat- bzw. Reaktionsproduktmolekülen aus dem Porensystem des Zeolithen verursachen.

Damit wird einerseits die hohe Selektivität der Bildung von C₆- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Aromaten, bei der Methanolkonversion ermöglicht sowie andererseits die Bildung höhermolekularer wasserstoffarmer Kohlenwasserstoffe, die die Vorstufen für die Bildung von Koksabscheidungen darstellen, behindert. Auf diese Weise resultieren Katalysatoren, die eine formselektive Umwandlung von z.B. Methanol zu Kohlenwasserstoffen mit begrenzter Koksbildung, die zu einer Inaktivierung entsprechender Katalysatoren führt, gestattet.

Die kieselensäurereichen kristallinen Alumosilicate, die die beschriebenen Eigenschaften aufweisen, gehören zur Klasse der Tectosilicate bzw. der Pentasilie (KOKOTAILLO, G.T.; Meier, W.M.: in: Proceedings of the Conference on the Properties and Applications of Zeolites. London: Heyden & Son, 1980). Aus der Vielfalt der möglichen Strukturvarianten haben sich solche als besonders wirksam bei der Methanolkonversion erwiesen, die Kanalstrukturen mit

Porengrößen um 0,6 nm aufweisen. Solche Strukturen weisen z.B. die in US-PS 3 702 886 beschriebenen ZSM-5-Zeolithe, die in DE-OS beschriebenen kristallinen Kieselsäuren, die in GB-PS 1563345 beschriebenen NU-1-Zeolithe sowie die in DE-OS 2830767 beschriebenen zeolithischen Metallsilicate auf.

Obwohl auf unterschiedlichen Synthesewegen hergestellt, sind die entsprechenden kiesel-säurereichen bzw. aluminium-armen kristallinen Aluminosilicate strukturanaloga Zeolithe des ZSM-5-Typs. Da in allgemeinen davon ausgegangen wird, daß Netzwerk-Aluminiumatome sowie die entsprechend assoziierten Kationen die aktiven Zentren für katalytische Reaktionen bzw. Kohlenwasserstoffumwandlungen an kristallinen Aluminosilicaten darstellen, war es überraschend, daß SiO₂-reiche bzw. sehr wenig Al₂O₃ enthaltende Zeolithe eine hohe katalytische Aktivität zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffderivaten, wie z.B. Methanol, aufweisen.

Von besonderer wirtschaftlicher Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die vorgeschlagenen Verfahren, gemäß denen z.B. Methanol an kiesel-säurereichen Aluminosilicaten des Typs ZSM-5 bzw. dessen Strukturanaloga bevorzugt zu Aromaten im Bereich C₅ bis C₁₀ umgewandelt werden kann, deren Siedepunkte im Bereich der Siedegrenzen von Benzin liegen, so daß auf dieser Basis über aus potentiellen Kohlenstoffträgern nach bekannten Technologien leicht erhältliche Verbindungen, wie Methanol, Kohlenwasserstoffe hergestellt werden können, die für Verbrennungsmotoren geeignet sind.

So konnte ein neues Verfahren zur Benzinsynthese auf Kohlebasis, wie z.B. in den DE-OS 2615150 und 2628723 beschrieben, entwickelt werden.

Die hohe Aktivität und Selektivität der SiO₂-reichen kristallinen Aluminosilicate des Typs ZSM-5 zur Umwandlung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, die leicht aus Synthesegas herzu-

stellen sind, wie z. B. Methanol und/oder Dimethylether, bilden daher auch die Grundlage für zahlreiche vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung von Olefinen (z. B. DE-OS 2615150), Aromaten (z. B. DE-OS 2321743 und DE-OS 2400946) oder anderen, z. B. durch Alkylierungs- oder Isomerisierungsreaktionen zugängliche, technisch benötigte Kohlenwasserstoffe bzw. deren Derivate (z. B. WP 144397).

In Verbindung mit dem Einsatz von silicatischen Zeolithen des Typs ZSM-5 sind so zu den bekannten Verfahren neue alternative Lösungen entwickelt worden, die über Kohlenstoffträger-Synthesegas-Methanol neue Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Olefinen, Aromaten oder auch Benzinen, in effektiver Weise geeignet sind.

Die bekannten Katalysatoren auf der Basis kieselsäurereicher kristalliner Alumosilicate weisen jedoch einige Nachteile auf, die ihre Anwendbarkeit bei den genannten Verfahren beeinträchtigen. Diese Nachteile bestehen vor allem in der aufwendigen Herstellung besonders der siliziumdioxidreichen Zeolithe. In der Regel nimmt dabei der Aufwand mit steigendem SiO_2 -Anteil zu, so daß die Herstellung der kieselsäurereichen Zeolithe relativ kompliziert ist. Die Synthese solcher Zeolithe erfolgt in Gegenwart von Natriumionen mit Hilfe quarternärer organischer Stickstoffverbindungen oder von organischen Aminen, wie z. B. n-Propylamin. Zusätzlich zu dem breiten Spektrum organischer Verbindungen sowie unterschiedlicher Metalloxide, die innerhalb der variierten Synthesewege eingesetzt werden, sind hohe Temperaturen im allgemeinen zwischen 373 bis 460 K sowie die Anwendung höherer Drücke und längerer Kristallisationszeiten erforderlich. Auch nach der auf diese Weise erfolgten Synthese können die erhaltenen Zeolithe noch nicht als Katalysatoren eingesetzt werden. Dazu muß über langwierige Ionenaustauschprozesse mit einem hohen Ammoniumionenüberschuß sowie damit verbundene Calcinierungen erst die synthetisierte Natriumform in die H-Form überführt werden. Diese Prozesse sind energieintensiv und umweltunfreundlich.

Da die Zeolithe nach ihrer Synthese als feine Pulver anfallen, ist eine Verformung mit Bindemitteln bzw. deren Einarbeitung in unterschiedliche Matrices erforderlich, um eine ausreichende Festigkeit für ihren technischen Einsatz als Katalysatoren zu erzielen. Dies verursacht einen zusätzlichen Aufwand.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Aromaten, deren Siedepunkte im Bereich der Siedegrenzen von Benzinen liegen, aus Verbindungen, die leicht aus Kohlenstoffträgern über Synthesegas nach bekannten Technologien zugänglich sind, wie z. B. Methanol.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren und einen neuen Katalysator zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether zu Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Katalysatoren, deren Herstellung einfach ist und deren Aktivität und Selektivität für die Bildung von C₆- bis C₁₀-Aromaten hoch ist, zu finden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als Katalysator eine aluminiummodifizierte Kieselsäure verwendet wird, der eine amorphe aluminiummodifizierte Kieselsäure ist, die durch Modifizierung polymerer Kieselsäure mit Aluminiumverbindungen, vorzugsweise Al(NO₃)₃, bei 303 bis 373 K, vorzugsweise 363 K, während einer Zeitdauer von 1 bis 10 Stunden und anschließender Calciniierung bei 673 bis 973 K hergestellt wird.

Es wurde überraschend gefunden, daß an amorphem SiO₂, das mit Al₂O₃ modifiziert wurde, die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether allein oder im Gemisch mit hoher Aktivität und Selektivität zu Wasser und Kohlenwasserstoffen, insbesondere zu Aromaten, erfolgt. Dabei ist besonders überraschend, daß die Selektivität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren für die Aromatenfraktion C₆ bis C₁₀, deren Siedepunkte innerhalb des Bereiches der Siedegrenzen von Benzinen liegen, hoch ist.

Es ist für das erfindungsgemäße Verfahren kennzeichnend, daß als Katalysatoren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether amorphe polymere Kieselsäuren

mit spezifischen Oberflächen von 100 bis 500 m²/g sowie Al₂O₃-Gehalten von 1 bis 10 Ma.-%, vorzugsweise von 2 bis 6 Ma.-%, eingesetzt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß Methanol zu Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise zu C₅- bis C₁₀-Aromaten an einem Katalysator umgewandelt wird, der aus einer amorphen porösen polymeren Kieselsäure (Kieselgel) mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 500 m²/g, vorzugsweise 200 bis 450 m²/g, durch Imprägnierung mit wässrigen Aluminiumsalzlösungen, besonders bevorzugt Aluminiumnitrat, und einer anschließenden Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 673 bis 973 K, vorzugsweise bei 773 K, für 2 bis 10 Stunden, hergestellt wurde.

Die katalytische Reaktion zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in Wasser und Kohlenwasserstoffe, insbesondere zu Aromaten, wird bei Temperaturen zwischen 523 bis 973 K, vorzugsweise bei 623 bis 773 K, besonders bevorzugt bei 673 bis 723 K, und einer Raumgeschwindigkeit, ausgedrückt in Volumina Flüssigkeit pro Volumen Katalysator und Stunde (v/vh) zwischen 0,1 und 100, vorzugsweise bei 0,3 bis 4, mit oder ohne Verdünnungsmittel, bei Gesamtdrücken von 0,1 bis 3,0 MPa durchgeführt.

Die Aktivierung der Katalysatoren des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in Inertgasstrom, bevorzugt Stickstoff, bei Temperaturen zwischen 673 und 773 K, vorzugsweise bei 773 K, oder in Methanoldampfstrom bei Temperaturen zwischen 523 und 723 K.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Umwandlung des Methanol, allein oder im Gemisch mit Dimethylether, auch als ein 2-Stufenprozeß erfolgen, indem in einer ersten Stufe eine Dehydratisierung

des Methanols zu Dimethylether an bekannten oder den erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren erfolgt und in einer 2. Stufe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Dimethylether allein oder im Gemisch mit Methanol zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird.

Es ist eine besonders vorteilhafte Form des erfindungsgemäßen Verfahrens, solche Katalysatoren einzusetzen, die kugelförmig hergestellt wurden und die anschließend einer Modifizierung mit Aluminiumverbindungen unterworfen wurden. Auf diese Weise ist eine Verformung bzw. Einarbeitung in irgend welche Matrices im Falle der erfindungsgemäß angewendeten Katalysatoren nicht erforderlich.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, aus Methanol und/oder Dimethylether Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine, Olefine und Aromaten, herzustellen, wobei vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe im Bereich C_6 bis C_{10} erhalten werden und wobei die unumgesetzten Einsatzprodukte Methanol und/oder Dimethylether wieder in den Reaktionskreislauf zurückgeführt werden.

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck und Raumgeschwindigkeit, werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Methanol als Paraffine mit der Kettenlänge C_1 bis C_6 , als Olefine vorzugsweise Ethen und Propen, und als Aromaten vorzugsweise solche im Bereich C_6 bis C_{10} erhalten.

Es ist daher naheliegend, daß auch mit Einsatzprodukten, die neben Methanol sowohl niedere Alkohole, wie z.B. Ethanol oder Propanol, sowie andere aliphatische sauerstoff-funktionalisierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Ether, als auch niedere Olefine, wie z.B. Ethen oder Propen, sein können, entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens Kohlenwasserstoffe bzw. Aromaten hergestellt werden können.

Es liegt weiter auch im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, zur Umwandlung von Methanol und, oder Dimethylether aluminiummodifizierte poröse Kieselsäuren einzusetzen, die mit Metallionen, wie z.B. Nickel, Zink, Kupfer, Platin, Eisen, Palladium, Cadmium oder Silber, oder deren Mischungen, ausgetauscht und/oder imprägniert werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren sind durch eine sehr geringe Bildung von Kohlenwasserstoffablagerungen gegenüber bekannten Katalysatoren zur Umwandlung von Methanol gekennzeichnet. Eine Regeneration kann nach bekannten Verfahren, z.B. durch das Überleiten von Luft oder sauerstoffhaltigen Gasströmen bei Temperaturen zwischen 673 bis 873 K, bevorzugt bei 823 K, erfolgen.

Beispiel 1:

In diesem Beispiel wird die Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators beschrieben.

Eine poröse polymere Kieselsäure (Kieselgel) mit einer spezifischen Oberfläche von $460 \text{ m}^2/\text{g}$ wird mit einer Korngröße von 0,3 bis 0,5 mm 6 Stunden mit 3 n HCl bei 333 K mit einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 gerührt. Nach dem Trocknen an Luft wird die poröse polymere Kieselsäure bei 90°C mit einer 1m Aluminiumnitratlösung mit einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 für 6 Stunden gerührt. Anschließend wird die Aluminiumnitratlösung durch erneutes Dekantieren entfernt und die poröse polymere Kieselsäure mehrmals mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 383 K getrocknet. Die erhaltene poröse polymere Kieselsäure weist einen Aluminiumgehalt von 2,3 Ma.-%, bezogen auf die eingesetzte lufttrockene poröse polymere Kieselsäure, auf.

Beispiel 2:

Dieses Beispiel zeigt die Herstellung eines erfindungsgemäß eingesetzten Katalysators auf der Basis einer aluminiummodifizierten porösen polymeren Kieselsäure.

Eine poröse polymere Kieselsäure (Kieselgel) mit einer spezifischen Oberfläche von $450 \text{ m}^2/\text{g}$ wird mit einer Korngröße von 0,3 bis 0,5 mm 6 Stunden mit 3n HCl bei 30°C mit einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 gerührt. Nach dem Trocknen an Luft wird die poröse Kieselsäure mit einer Aluminiumnitratlösung imprägniert, so daß diese 2 Ma.-% Aluminium enthält. Anschließend wird für 4 Stunden bei 773 K calciniert.

Beispiel 3:

In diesem Beispiel wird der erfindungsgemäße Einsatz der Katalysatoren zur Konversion von Methanol demonstriert. In einem Durchflußreaktor wurden jeweils 5 cm^3 der porösen polymeren Kieselsäure eingebaut, und nach einer Aktivierung von einer Stunde im Stickstoffstrom ($1,5 \text{ l/h}$) bei 773 K wurde bei 723 K Methanol mit einer Belastung von 0,1 bis 4,0 v/vh zudosiert. Als Reaktionsprodukte unter Ausschluß des gebildeten Wassers wurden erhalten:

Katalysator nach Beispiel 1:

Temperatur in K:	673	723
Belastung in v/vh: 0,1		
Umsatz in %	82,5	98,2
Produktverteilung in Ma.-%:		
Methanol	14,8	2,4
Dimethylether	21,5	2,1
Gesamtkohlenwasserstoff	63,7	65,5
Kohlenwasserstoffe in %, bezogen auf die Gesamtkohlenwasserstoffbildung:		
$\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Paraffine und Olefine	7,1	16,6
$\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ -Aromaten	48,4	43,1
C_{11+} -Aromaten	44,6	40,0

E r f i n d u n g s a n s p r ü c h e

1. Katalysator bestehend aus aluminiummodifizierter Kieselsäure zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch den Umsatz von Methanol und/oder Dimethylether bei Temperaturen oberhalb 523 K, gekennzeichnet dadurch, daß er amorphe aluminiummodifizierte Kieselsäure enthält, die durch Modifizierung polymerer Kieselsäure mit Aluminiumverbindungen, vorzugsweise $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, bei 303 bis 373 K, vorzugsweise 363 K, während einer Zeitdauer von 1 bis 10 Stunden und anschließender Calcinierung bei 673 bis 973 K hergestellt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch den Umsatz von Methanol und/oder Dimethylether bei Temperaturen oberhalb 523 K, gekennzeichnet dadurch, daß als Katalysator amorphe aluminiummodifizierte Kieselsäure verwendet wird, die durch Modifizierung polymerer Kieselsäure mit Aluminiumverbindungen erhalten wird.