



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 400 951 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2197/91

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **C07C 5/27**  
C07C 1/24, B01J 21/12

(22) Anmeldetag: 5.11.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1995

(45) Ausgabetag: 28. 5.1996

(56) Entgegenhaltungen:

DE 3227676A1 FR 2536066A1 SU 1377273A1

(73) Patentinhaber:

ÖMV AKTIENGESELLSCHAFT  
A-1090 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

MACHO VENDELIN DIPL.ING. DR.  
PARTIZANSKE (SI).  
JURECEK LUDOVIT DIPL.ING.  
PRIEVIDZA (SI).  
JURECEKOVA EMILIA DIPL.ING.  
PRIEVIDZA (SI).  
KOMORA LADISLAV DIPL.ING.  
PRIEVIDZA (SI).  
KOUDELKA LADISLAV DIPL.ING. DR.  
PRIEVIDZA (SI).  
KUPEC PAVOL DIPL.ING.  
PRIEVIDZA (SI).  
KAVALA MIROSLAV DIPL.ING.  
PRIEVIDZA (SI).  
KLEZL PETER DR.  
WIEN (AT).  
ECKER ALFRED DR.  
WIEN (AT).  
WEINSTABL HELMUT H. DIPL.ING.  
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN UMWANDLUNG VON VIER BIS FÜNF KOHLENSTOFFATOMEN AUFWEISENDEN VERBINDUNGEN SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KATALYSATORS ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

(57) Die katalytische Umwandlung von Verbindungen der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$ , wobei n vier oder fünf bedeutet, in skelettisch isomere Verbindungen der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$  respektive Verbindungen der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+1}OH$ , wobei n vier oder fünf bedeutet, in eine skelettische isomere Verbindung der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$  kann besonders selektiv mit einem Katalysator auf  $\gamma$ -Aluminiumoxidbasis durchgeführt werden. Dieser Katalysator ist hierbei mit einer Säure und anschließend mit einer Siliciumverbindung aktiviert. Die Regenerierung des Katalysators kann im Reaktor mit Sauerstoff durchgeführt werden.

AT 400 951 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur katalytischen Umwandlung von, insbesondere in einer Mischung vorliegenden, organischen Verbindungen mit vier bis fünf Kohlenstoffatomen sowie auf ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis von  $\gamma$ -Aluminiumoxid.

Die Umwandlung von im wesentlichen geradkettigen organischen Verbindungen mit vier bis fünf Kohlenstoffatomen in verzweigt-kettige, insbesondere ungesättigte, Verbindungen ist von hoher technischer Bedeutung, da die verzweigt-kettigen ungesättigten Verbindungen als Reaktanten für eine Reihe von industriell zum Einsatz kommenden Verfahren Verwendung finden.

Die Umwandlung der geradkettigen Verbindungen durch Isomerisierung, insbesondere Skelett-Isomerisierung ist von immer steigender Bedeutung, wobei nicht nur die Ausbeute während der Umsetzung, sondern auch das Verfahren zur Regenerierung bzw. Reaktivierung der Katalysatoren berücksichtigt werden muß, da in der Regel in dieser Zeit nicht die erwünschte chemische Umsetzung, also beispielsweise die von n-Butenen zu Isobutylen bzw. von n-Pentenen zu Methylbutenen, erfolgen kann.

Isobutylen (2-Methylpropen) ist ein wertvolles Monomer und Comonomer zur Herstellung von Polyisobutylen und Butylkautschuke, ein Zwischenprodukt zur Herstellung von Methacrolein, Methacrylsäure, tert.-butylierten Phenolen, Alkylbenzol usw., insbesondere aber zu Alkyl-tert.-butyläther und Ethyl-tert.-butyläther. Analog entstehen aus Isoamylenen (Methylbutenen) tert.-Amyläther durch mit Säuren katalysierte Addition von Methanol. Isobutylene und Isoamylen, die bei dem katalytischen Cracken und der Mitteltemperaturpyrolyse anfallen, können den mengenmäßigen Bedarf an diesen Produkten nicht decken. Weiters ist auch das mengenmäßige Angebot an Isobutan und Isopentan zu gering.

Durch Isomerisierung von n-Butanen und n-Pentanen und Dehydrierung können die erwünschten Produkte erhalten werden. Diese zweistufigen Verfahren können durch einstufige ersetzt, wobei n-Butene und n-Pentene skelettisch zu den entsprechenden Isoolefinen isomerisiert werden. Es ist z. B. bekannt (US-A-3 531 542, 3 558 733 und 3 663 453), Butene und Isobutylen in Anwesenheit von Wasserdampf zu isomerisieren, u. zw. auf Tonerde bzw. auf Aluminiumoxid, das vorher bis auf 595 ° C erhitzt wurde und aber auch auf Zirkoniumdioxid, das mit Halogenverbindungen aktiviert wurde.

Weiters ist die Skelett-Isomerisierung von Olefinen auf Aluminiumoxid mit Zirkonhalogenid bekannt, wobei zu den skelettisch isomerisierten Olefinen noch Beimischungen von Halogenverbindungen (US-A-3 730 958, SU-A-722 885, GB-A-1 065 005, 1 065 010, EP-A-071 199) zugegeben werden. Ein Mangel der Skelett-Isomerisierung auf Aluminiumoxid ist aber der niedrige Wirkungsgrad, wobei gegebenenfalls gleichzeitig Halogenkohlenwasserstoffe und weitere Halogenverbindungen bedingt sein können (US-A-4 654 463). Die Regenerierung dieser Katalysatoren kann nicht durch Abbrennen mit sauerstoffhaltigem Gas erreicht werden.

Verfahren zur Skelett-Isomerisierung durch mit Siliciumverbindungen dotiertem Aluminiumoxid (US-A-4 038 337, SU-A-906 360) bzw. Siliciumverbindungen, wie Siliciumoxid (Smirnov V. A. et al.: Neftechimija 28, 1988, S. 613) oder auch mit definierten Mengen von Natrium- und Siliciumoxid (DE-A-3 340 958) sind ebenfalls bekannt. Auf derartigen Katalysatoren wird die Skelett-Isomerisierung von Monoolefinen (US-A-4 225 419) bei einer Temperatur von 260 bis 650 ° C durchgeführt. Diese Katalysatoren sind zwar für die Skelett-Isomerisierung von n-Pentenen geeignet, aber die Isomerisierung von n-Butenen erfolgt nur mit geringer Ausbeute.

Es ist weiters bekannt [Frejdlin L. Ch. et al.: Neftechimija 1, 749 (1961) und 3, 10 (1963)], daß durch Dehydratisierung von primären Alkoholen auf mit Natriumhydroxid imprägniertem Kaliumphosphat sowie auf Kalziumphosphat bei 400 ° C bis 450 ° C  $\alpha$ -Olefine entstehen. Ähnlich wirkt auch Aluminiumoxid, imprägniert mit 0,25 Gew.-% Alkalihydroxid [Pisman I. I. et al.: Kinetika i kataliz, 6, 741 (1965)], wobei bei einer Temperatur von etwa 300 ° C aus n-Butanol 1-Buten mit der Ausbeute bis 98,5 % entsteht, während auf nicht alkalisiertem Aluminiumoxid unter diesen Bedingungen ungefähr 73 % 1-Buten und 27 % 2-Butene entstehen.

$\alpha$ -Olefine können auch durch Dehydratisierung von  $\beta$ -Alkoholen auf Thorium- und Lanthanoxid bei einer Temperatur von 350 ° C bis 450 ° C [Lundlen A. J. et al.: J. Am. Chem. Soc. 85, 2180 (1963) sowie Chem. and Eng. News 41, No 30, 42 (1963)] erhalten werden. So entsteht aus 2-Butanol mit 93 % Ausbeute, 1-Buten, aus 2-Oktanol 1-Olefin mit einer Ausbeute von 95 % bis 97 % und aus 1-Cyclohexylethanol 1-Olefin mit einer Ausbeute von 96 % bis 98 % (Macho V., Polievka M.: Petrochemia 1965, S. 30). 1-Alkene entstehen aus 2-Alkanolen auf Thoriumdioxid (Collinge D. J. et al.: Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18, 1979, No 3, S. 202). Dagegen ergibt die Dehydratisierung von  $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$  katalysiert mit Metalloxiden ( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$ )  $\text{Me}_3\text{CCH} = \text{CMe}_2$  (Dabbagh H. A.: J. Mol. Catal. 47, 1988, S. 123) als Hauptprodukt. Auch aus 2-Methyl-2-butanol entstehen auf Eisenhydrogensulfid 75 % 2-Methyl-1-buten und 2-Methyl-2-buten (Zhang Jingwen et al.: Julin Daxur Ziran Kexue Xuebec 1988, No. 4, S. 83; C. A. 111, 57010). Jedoch die angeführten und anderen bekannten Dehydratisierungen von Alkoholen geben nur die entsprechenden nicht isomerisierten oder nur in geringer Menge isomerisierten Alkene. So entsteht auch

durch Dehydratisierung von tert.-Butylalkohol unter katalytischer Wirkung von Alkylbenzolsulphonsäure in Vakuumgasöl bei der Temperatur von 205 ° C zu 90,5 % bis 97 % Isobutylene (DE-A-3 317 165).

Skelettisch isomerisierte Alkene, insbesondere C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Alkene, werden im wesentlichen durch Skelett-Isomerisierung von Alkenen hergestellt, als z. B. Isobutylene durch Skelett-Isomerisierung von n-Butenen (von 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten) und Isoamylen aus n-Pentenen auf stark sauren heterogenen Katalysatoren, wie Aluminosilikate, besonders aber auf fluoriertem und chloriertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [- (Kaiser J. R. et al.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1962, 1, No. 2, S. 127; Fridštejn I. K. et al.: Neftechimija 4, 681 (1964); US-A-3 751 513; Smirnova J. M. et al.: Promyšl. sint. kaučuka, 1980 No. 6, S. 11; Rohner J. C. et al.: J. Phys. Chem. 66, 2070 (1962); Otremba M. et al.: Neftechimija 20, 659 (1980); Takeshita T. et al.: Catalysis Rev. 8, 29 (1973)] und auch auf halogeniertem Aluminiumoxid (US-A-4 654 463, 3 558 733; 3 663 453, 3 730 958), weiters auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Beimischungen von Zirkoniumdioxid bzw. Zirkoniumhalid, Siliziumdioxid (US-A-4 038 337; GB-B-1 065 005 und 1 065 010). Ähnlich aus n-Pentenen Isoamylen auf Aluminiumoxid modifiziert mit Siliziumdioxid [SU-A-906 360; Neftechimija 28; 613 (1988)]. Es ist auch möglich, tert.-Olefine skelettisch zu isomerisieren (US-A-4 544 780 und 4 499 325; GB-B-1 065 005), wie Isobutylene aus n-Butenen auf Borosilikat oder fluoriertem Aluminiumoxid bei einer Temperatur von 250 ° C bis 550 ° C. Die Isomerisierung, z. B. die Isomerisierung von 2-Butenen zu 1-Buten auf aktiviertem Aluminiumoxid dotiert mit Mangan(II)-oxid bei einer Temperatur von 250 ° C bis 650 ° C (US-A-4 289 919) sowie auf Aluminiumoxid mit Beimischungen von Siliziumdioxid, Metalloxiden der II., VIII. Gruppe und Lanthan (US-A-4 814 542) ist ebenfalls bekannt. Es ist jedoch erforderlich, Alkane im voraus in einem gesonderten Verfahren umzuwandeln. Auch aus dem Gemisch von n-Alkenen, wie z. B. des Gemisches von n-Butenen der C<sub>4</sub>-Fraktion aus der Pyrolyse oder des C<sub>4</sub>-Raffinates, das auch nach der vorherigen Abtrennung von 1,3-Butadien und Umsetzung von Isobutylene mit Methanol zu Methyl-tert.-butyläther entsteht, werden Methyl-tert.-butyläther und Methanol mit einem technisch und energetisch aufwendigen Verfahren vom Reaktionsgemisch abgetrennt.

Aus der DE-A1 32 27 676 und der FR-A1 2 536 066 werden Verfahren zur Skelettisomerisierung von Butenen bekannt, wobei mit einem Katalysator gearbeitet wird, welcher mit Siliziumdioxid dotiert ist, welcher eine geringere Selektivität bei der Umwandlung, insbesondere der Butene in Isobutylene, aufweist. Eine Regenerierung des Katalysators kann mit Sauerstoff durchgeführt werden.

Die SU-A1 1377273 hat einen Katalysator zur Umwandlung von Butenen zu ihren Strukturisomeren zum Gegenstand. Hierbei wird ein Katalysator eingesetzt, der vor bzw. auch nach der Dotierung mit Siliziumverbindungen mit Salpetersäure vorbehandelt wird. Eine derartige Vorbehandlung mit Salpetersäure bewirkt, daß die Regenerierung nach einer höheren Anzahl von Isomerisierungszyklen nicht mehr die erwünschte Produktselektivität und damit auch Ausbeute erreicht werden kann. Weiters wirken selbst Spuren von Stickoxiden, welche mit dem Katalysator in eine Apparatur eingetragen werden, als gefährliche Oxidationskatalysatoren, die zu unerwünschten Korrosionserscheinungen bei großtechnischen Anlagen führen können.

Die vorliegende Erfindung hat sich zum Ziel gesetzt, ein Verfahren zur Herstellung von organischen Verbindungen mit vier bis fünf Kohlenstoffatomen zu schaffen, die verzweigte Ketten und insbesondere ungesättigte Bindungen aufweisen. Dieses Verfahren soll es weiters gestatten, die umzusetzenden Verbindungen auch in Mischung einzusetzen, wobei in den Reaktionsprodukten keine unerwünschten Nebenprodukte vorliegen, die für einen erneuten Durchgang der nichtreagierten Produkte ebenfalls abgeschieden werden müssen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen Katalysator zu schaffen, der besonders selektiv wirkt und gleichzeitig eine einfache Reaktivierung erlaubt, so daß beispielsweise aufwendige Umrüstungen des Reaktors, z. B. durch Einsatz eines neuen Katalysators oder auch niedere Standzeiten des Reaktors, vermieden werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur katalytischen Umwandlung von, insbesondere in einer Mischung mit anderen C<sub>n</sub>-Kohlenwasserstoffen vorliegenden, Verbindungen der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, wobei n vier oder fünf bedeutet in skelettisch isomere Verbindungen der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> in einem Reaktor bei einem Druck von 0,08 MPa bis 1,0 MPa, mit einem sauren, insbesondere heterogenen, Katalysator auf γ-Aluminiumoxidbasis und 0,05 Gew.-% bis 15,0 Gew.-% Silizium bei 300 ° C bis 600 ° C, wobei der Katalysator auf γ-Aluminiumoxidbasis mit einer Säure und anschließend mit einer, insbesondere organischen, Siliziumverbindung, welche oxidativ bei 300 ° C bis 650 ° C in einer Atmosphäre mit Sauerstoff und/oder Sauerstoffverbindungen aktiviert wird, wobei der Katalysator mit Salzsäure und/oder Schwefelsäure und/oder Schwefeloxide als Säure aktiviert wird, wobei vorzugsweise eine Mischung umgesetzt wird, welcher Wasserdampf und/oder inertes Gas enthält und eine Regenerierung des Katalysators, insbesondere mit Sauerstoff, im Reaktor durchgeführt wird.

Das weitere erfindungsgemäße Verfahren zur katalytischen Umwandlung von, insbesondere in einer Mischung vorliegenden, Verbindung der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>OH, wobei n vier oder fünf bedeutet und OH in primärer, sekundärer oder tertiärer Stellung vorliegt, in eine skelettisch isomere Verbindung der

allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$  in einem Reaktor mit einem Katalysator auf Aluminiumoxidbasis, besteht im wesentlichen darin, daß bei einem Druck von 0,08 MPa bis 1,0 MPa, vorzugsweise in einer Atmosphäre mit Wasserdampf und/oder inertem Gas, mit einem sauren, insbesondere heterogenen, Katalysator auf  $\gamma$ -Aluminiumoxidbasis und 0,05 Gew.-% bis 15,0 Gew.-% Silicium bei 300° C bis 600° C gearbeitet wird, wobei der Katalysator auf  $\gamma$ -Aluminiumoxidbasis mit einer Säure, insbesondere mit Salzsäure und/oder Schwefelsäure und/oder Schwefeloxide als Säure, und anschließend mit einer, insbesondere organischen, Siliciumverbindung, welche oxidativ bei 300° C bis 650° C in einer Atmosphäre mit Sauerstoff und/oder Sauerstoffverbindungen aktiviert wird, und eine Regenerierung des Katalysators, insbesondere mit Sauerstoff, im Reaktor durchgeführt wird.

Es hat sich völlig überraschend herausgestellt, daß durch einen sowohl durch Säuren- als auch Siliciumverbindungen aktivierten Katalysator ein universeller Katalysator erhalten werden kann, welcher sowohl die Isomerisierung von gesättigten als auch ungesättigten organischen Verbindungen mit vier bis fünf Kohlenstoffatomen, u. zw. sowohl auf Basis von Alkanen als auch Alkenen sowie der entsprechenden Alkohole und die Abspaltung von Wasser ermöglicht. Diese Eigenschaften sind insbesondere für die großtechnische Umsetzung von besonderem Interesse, da bei den entsprechenden großindustriellen Prozessen keine Reinstoffe, sondern jeweils Mischungen vorliegen und die Frage der Wirtschaftlichkeit nicht nur von der Umsetzung der einzelnen Substanzen abhängig ist, sondern auch die Umsetzung der in einem Gemisch vorliegenden Substanzen von besonderer Bedeutung ist.

Durch die Regenerierung der Katalysatoren, insbesondere mit Sauerstoff, im Reaktor kann die Einsatzzeit des Reaktors wesentlich erhöht werden, so daß erforderliche Umrüstzeiten besonders gering gehalten werden können.

Werden zur Regenerierung des Katalysators der umzusetzenden Verbindung, insbesondere Mischung, bei einer Zeitdauer von 0,1 bis 6 Stunden sauerstoffhaltige, insbesondere abspaltende, Verbindungen und/oder Sauerstoff jedoch außerhalb der Explosionsgrenzen zugesetzt, wobei die Temperatur zwischen 300° C und 600° C gehalten wird, so kann einerseits eine besonders wirksame Reaktivierung des Katalysators durchgeführt werden, wobei andererseits jegliche unerwünschte Verunreinigung der umgesetzten Mischung besonders einfach und wirksam vermieden wird und auch eine Entsorgung von beispielsweise halogenhaltigen Verbindungen wirksam vermieden ist. Neben Sauerstoff kann auch Ozon oder andere Sauerstoff abscheidende Verbindungen besonders vorteilhaft eingesetzt werden.

Wird der katalytisch umzusetzenden Verbindung, insbesondere Mischung, zumindest eine der folgenden Verbindungen: Methanol, Dimethyläther, Methyl-tert.-butyläther, tert.-Amylmethyläther, aliphatische Alkohole mit vier bis sechs Kohlenstoffatomen z.B. in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 50,0 Gew.-%, bezogen auf den Katalysator, zugesetzt, so können Ausbeuten von nahezu 90 % und auch darüber erreicht werden, wobei gleichzeitig eine Verunreinigung der Reaktionsprodukte von unerwünschten Verbindungen vermieden wird und ebenfalls eine Reaktivierung des Katalysators in eingeschränktem Maße erfolgt.

Wird das Reaktionsgemisch nach Abtrennung der ungesättigten iso-Verbindungen rückgeführt, so kann die Ausbeute, bezogen auf die Ausgangsprodukte, besonders hochgehalten werden, wobei weiters eine beispielsweise die Umwelt belastende Entsorgung der Reaktionsprodukte zum größten Teil vermieden werden kann.

Wird als inertes Gas eines mit Alkanen, insbesondere  $C_4$ - und  $C_5$ -Alkanen, verwendet, so kann eine Belastung des Katalysators mit Fremdgasen besonders einfach vermieden werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Skelett-Isomerisierung von vier oder fünf Kohlenstoffatomen aufweisenden, insbesondere einfach ungesättigten, Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise deren primären und/oder sekundären und/oder tert.-Alkoholen, wobei  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit Säuren, insbesondere Schwefelsäure und/oder Schwefeloxide, reagieren gelassen wird, und das angesäuerte Aluminiumoxid mit, insbesondere entionisiertem, Wasser gewaschen und anschließend bei 200° C bis 600° C, insbesondere bei 300° C bis 450° C, vorzugsweise bei Unterdruck getrocknet wird, worauf das Aluminiumoxid mit einer, vorzugsweise organischen, Siliciumverbindung imprägniert und sodann unter Einwirkung von Sauerstoff bei 300° C bis 650° C reagieren gelassen wird, besteht im wesentlichen darin, daß als Säuren Schwefelsäure, und/oder Schwefeloxid und/oder Salzsäure verwendet wird/werden. Wenn auch bei Katalysatoren bestimmte Herstellungsverfahren und Zusammensetzungen erfahrungsgemäß besonders vorteilhaft wirken, liegt besonders auf diesem Gebiet eine große Unsicherheit vor, welche Herstellungsverfahren bzw. welche Zusammensetzungen besonders wirksam sein können. Es gibt zwar gewisse Handregeln, wie beispielsweise die 1 %-Regel, jedoch sind die Vorgänge an einem Katalysator so komplex, daß unter Berücksichtigung der Vielfalt der zur Aktivierung von Katalysatoren zur Verfügung stehenden Substanzen und der unterschiedlichsten Reaktionsmechanismen keine tragfähige Aussage über die erwünschte Selektivität eines Katalysators getroffen werden kann. So kann in der Regel lediglich nach Erhalt eines erwünschten Katalysators die Mutmaßung angestellt werden, warum bestimmte Katalysatoren be-

stimmte Wirkungen aufweisen. Im vorliegenden Fall darf davon ausgegangen werden, daß eine synergistische Wirkung zwischen dem angesäuerten Aluminiumoxid bzw. Säureresten auf dem Aluminiumoxid sowie dem auf Grund der Oberflächenspannung verteilten Siliciumoxid bzw. Siliciumoxiverbindungen vorliegt. Es muß hierbei berücksichtigt werden, daß gerade durch Verbindungen, die beispielsweise in reversiblen

5 Oxidationsstufen vorliegen oder auch auf Grund ihres Atomgitters instabil vorliegen, besonders aktiv als Katalysator sein können. Weiters weist der so gewonnene Katalysator eine besondere Unempfindlichkeit gegen Schwefel auf und erlaubt auch bei Atmosphärendruck ausreichende Ausbeuten, wobei Temperaturschwankungen ohne wesentliche Auswirkungen sind.

Eine Reaktivierung des Katalysators kann, wenn erforderlich, besonders wirksam durch Einsatz von

10 Schwefelsäure mit 0,05 Gew.-% bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 Gew.-% bis 10 Gew.-% und/oder Schwefoxide erfolgen. Eine schwefelsaure Umsetzung von Katalysatoren hat den Vorteil, daß selbst bei hohen Temperaturen der katalytischen Umsetzung oder auch bei unbeabsichtigt hohen Temperaturen bei der katalytischen Umsetzung der Katalysator weiterhin in seiner katalytischen Wirkung erhalten bleibt, so daß beispielsweise oxidative Regenerierungen von Katalysatoren, z. B. durch Ausbrennen od. dgl., ohne

15 anschließende Acidifizierung möglich ist. Eine derartige Regenerierung kann besonders wirksam bei 300 ° C bis 650 ° C durchgeführt werden.

Besonders vorteilhaft werden als organische Siliciumverbindungen Tetraalkoxisilane oder Silanoligomere verwendet, da dann eine besonders gute Imprägnierung gewährleistet ist.

Wird der Katalysator mit einer Siliciumverbindung so imprägniert, daß der Gehalt an Silicium, insbesondere Siliciumdioxid, 2,0 Gew.-% bis 5,2 Gew.-% am oxidativ behandelten Katalysator beträgt, so ist ein

20 besonders selektiver und wirksamer Katalysator gegeben.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert.

#### Vergleichsbeispiel 1:

25

Die Isomerisierungen erfolgten, wenn nicht anders ausgeführt, in einem stehenden Rohrreaktor aus rostfreiem Stahl, dem die Reaktanten kontinuierlich zugeführt wurden. Der Rohrreaktor weist einen inneren Durchmesser von 30 mm und eine Höhe von 50 mm auf und besitzt an seinem unteren Ende ein Gitter, das eine 150 mm hohe Schichte aus Quarzglasraschigringen in einer Größe von 5 mm × 5 mm trägt. Über

30 diese Schichte ist in einer Dicke von 5 mm Quarzwatte angeordnet, auf welcher eine Katalysatorschichte mit einem Volumen von 50 cm<sup>3</sup> aufruhrt, die erneut mit einer 5 mm Schichte aus Quarzwatte abgedeckt ist, die ihrerseits wieder Raschigringe in einer Schichtdicke von 100 mm tragen. Mittig in der Katalysatorschichte ist eine Thermometerhülse, in welcher eine Lötstelle eines Platinthermoelementes angeordnet ist. Der Reaktor weist an seiner Außenseite eine elektrische Heizung mit einem digitalen Temperaturregler, der die

35 Temperatur auf  $\pm 3^\circ \text{C}$  genau hält, auf. Der Ausgang des Reaktors ist mit einem Stahlkühler und einem Flüssigkeitsabscheider verbunden, die jeweils eine Wassergegenstromkühlung aufweisen.

Die zu isomerisierenden Substanzen werden dem Reaktor im oberen Bereich desselben zugegeben, wobei die Durchflußmenge bestimmt wird. Die zu isomerisierenden Substanzen können gemeinsam mit einem inerten Gas, wie beispielsweise Stickstoff, CO<sub>2</sub> oder auch paraffinischen Kohlenwasserstoffen

40 zudosiert werden. Bei dem Austritt des reagierten Gemisches aus dem Reaktor, werden in einem Kühler die höher siedenden Anteile kondensiert und die entstandene Gasmenge volumetrisch bestimmt und zur Analyse einem Gaschromatographen laufend zugeführt.

Als Katalysator dient ein  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Cherox 3300) mit einem Gehalt an 0,07 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,04 Gew.-% K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, 0,9 Gew.-% NO<sub>3</sub>. Der Katalysator weist ein Schüttgewicht von 785 kg/m<sup>3</sup> auf. Die spezifische

45 Oberfläche bestimmt nach der BET-Methode beträgt 234 m<sup>2</sup>/g. Der Katalysator weist eine Tablettengröße von 4 mm × 4 mm auf. Dieser Katalysator wird im folgenden als Katalysator A bezeichnet. Der Katalysator A wird bei 450 ° C 4 Stunden lang im Stickstoffstrom erhitzt. Nach jeder Isomerisierung, die 4 bis 6 Stunden dauerte, wurde der Katalysator im Luftstrom bei 450 ° C  $\pm 5^\circ \text{C}$  4 Stunden lang regeneriert.

Zur Isomerisierung wurde eine industrielle C<sub>4</sub>-Fraktion aus der Pyrolyse (Raffinate C<sub>4</sub>) mit der

50 folgenden Zusammensetzung in Gew.-% eingesetzt:

0,0	C <sub>1</sub> + Inerte
0,0	Ethan
0,0	Ethylen
0,30	Propan
55 0,22	Propen
6,64	Isobutan
17,82	n-Buten
50,09	1-Buten

## AT 400 951 B

	2,31	Isobutylen
	14,10	trans-2-Buten
	8,14	cis-2-Buten
	0,40	1,3-Butadien und
5	0,05	Kohlenwasserstoffe C <sub>5</sub> .

Wie den in der Tabelle I angeführten Werten zu entnehmen, weist der Katalysator nur eine geringe Wirkung für die Skelett-Isomerisierung von n-Butenen zu Isobutylen auf.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle I

Reaktionstem- peratur °C	Belastung des Katalysators /g.cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	Analyse des Produktes /Gew. %/										
		C <sub>1</sub> + Inerte	Ethan	Ethylen	Propan	Propen	Isobutan	n-Butan	1-Buten	Isobutylene	cis-2-Buten	trans-2-Buten
398	0,5	0,97	-	0,13	0,17	0,34	7,00	19,68	18,82	2,28	20,90	29,48
440	0,5	1,05	0,05	0,23	0,14	0,68	6,60	19,84	18,38	3,54	20,21	29,05
485	0,5	3,11	0,07	0,27	0,12	1,05	6,28	19,84	17,80	5,86	18,76	26,53
515	0,5	2,11	0,13	0,36	0,10	1,97	6,24	21,04	18,09	9,87	16,25	23,05
515	0,35	1,28	0,03	0,26	0,37	1,70	7,74	19,28	15,24	11,00	16,73	23,77

Fortsetzung der Tab. I

Reaktionstemperatur °C	Konversion von n-Butenen %/	Selektivität von n-Butenen %			Ausbeute von Isobutylene %/
		zu Isobutylene	zu n- und Isobutan	zu Kohlenwasserstoffen C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	
398	4,3	0	70,9	34,8	0
440	6,5	26,2	42,2	33,7	1,7
485	12,8	38,4	18,0	44,4	4,9
515	20,1	52,0	19,4	28,5	10,5
515	24,9	59,1	13,8	36,4	14,7

55 Vergleichsbeispiel 2:

Es wurde ein Katalysator B durch Behandlung des Katalysators A mit einer 5 gew.-%igen Salzsäure in einer Menge von 2 cm<sup>3</sup> pro cm<sup>3</sup> Katalysator während 24 Stunden behandelt. Der so erhaltene Katalysator

wurde 4 Stunden bei  $450^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  im Luftstrom getrocknet. Die Erhitzung im Luftstrom erfolgt im Reaktor. Die Luft wurde durch einen Stickstoffstrom aus dem Reaktor vertrieben, worauf die  $\text{C}_4$ -Fraktion gemäß Beispiel 1 unter einer Belastung des Katalysators von  $0,35\text{ g/cm}^3$  und Stunde zugeleitet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angeführt, und es ist zu entnehmen, daß mit steigender Einsatzzeit, die Aktivität des Katalysators sinkt, wobei nach 1-stündiger Einsatzzeit des Katalysators eine Umwandlung von 54,7 % von n-Butenen und nach 28 Stunden lediglich eine Umwandlung von 26,9 % erfolgt. Weiters ist zu entnehmen, daß eine Regenerierung des Katalysators mit Luft, u. zw. bei  $450^{\circ}\text{C}$  über 4 Stunden zwar zu einer Hebung der Aktivität führt, jedoch die ursprüngliche Aktivität nicht erreicht wird. Eine Reaktivierung mit einer 5 %igen Salzsäure oder auch Luft mit Salzsäuredämpfen beladen, zeigt bessere Ergebnisse.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle II

Behandlung des $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Reak- tions- zeit /h/	Tempe- ratur + 3 °C /°C/	Konver- sion von Butenen / % /	Selektivität von Butenen zu %/					Isobutyl- len- ausbeute / % /
				Isobuty- len	n- und Isobutan	Kohlen- wasserstof- fe $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$	$\text{C}_1$ und inerte Gase	Kohlen- wasser- stoffe $\text{C}_5$	
—	1	448	54,7	59,0	10,2	11,3	5,8	12,9	32,3
—	6	447	54,5	56,5	10,8	12,8	8,9	10,0	30,8
—	10	447	47,2	58,6	11,7	12,4	13,4	2,8	27,7
—	14	447	35,4	67,7	14,1	12,6	3,8	0,6	23,9
—	18	447	26,0	66,5	16,7	11,3	5,8	—	17,3
—	28	446	26,9	51,6	9,4	7,8	28,6	2,1	13,9
Mit Luft	1	453	35,2	67,5	12,3	8,9	3,6	11,6	23,8
	4	450	23,4	54,2	10,8	8,2	14,5	5,5	12,7
Mit Wasser- lösung von HCl mit der Konz. 5 Gew % + mit Luft	1	450	52,4	61,7	13,7	12,8	1,1	11,4	32,4
	4	450	51,4	53,4	11,4	10,9	7,3	7,6	30,5
	6	443	39,8	54,9	10,2	9,5	6,9	9,5	25,3
	8	448	32,1	64,7	12,9	9,3	3,4	10,8	22,1
	10	448	33,7	60,3	9,8	8,8	9,7	11,8	20,5
	13,5	447	26,9	65,2	13,3	7,8	0,4	10,6	17,5
	17,5	447	27,7	59,1	11,4	7,2	12,7	15,1	16,4
Luft mit HCl-Dämpfen	1	454	61,6	45,4	18,3	16,6	4,9	14,3	28,0
	5	452	45,4	61,7	11,2	8,3	6,4	11,3	28,0
	7	452	39,5	62,2	9,5	7,5	8,7	11,5	24,6
	10,5	451	35,2	61,0	12,4	8,2	5,6	11,4	21,5

## AT 400 951 B

### Vergleichsbeispiel 3:

Ein Katalysator C u. zw. mit Schwefelsäure behandeltes  $\gamma$ -Aluminiumoxid wurde wie folgt erhalten.

Der Katalysator A wurde mit einer 1 gew.-%igen bzw. 5-gew.-%igen Schwefelsäure 2 Stunden lang bei  
5 100 ° C in einer Menge von 2 g/cm<sup>3</sup> Katalysator behandelt. Nachfolgend wurde mit destilliertem Wasser  
gewaschen, bei Raumtemperatur getrocknet und 1 Stunde im Luftstrom auf 500 ° C erhitzt.

Nach 4 bis 6 Stunden der Umsetzung der C<sub>4</sub>-Fraktion am Katalysator wurde derselbe im Luftstrom bei  
450 ° C +/- 5 ° C eine Stunde lang regeneriert. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle III wiedergegeben.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Behandlung des	Anzahl der Regenerierungen mit Luft	Gesamtreaktions- zeit /h/	Temperatur $\pm 3^\circ\text{C}/^\circ\text{C}$	Belastung des Katalysators /g.cm <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> /	Konversion von n-Butenen /%/	Selektivität von n-Butenen zu %/					Isobutyl- lenaus- beute /%/
						Isobutyl- len	n- und Iso- butan	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> bis C <sub>3</sub> Kohlenwas- serstoffe	Kohlen- stoff- wasserstoff- C <sub>3</sub>	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 Gew. %	0	1	500	1,0	39,6	36,5	24,2	2,4	29,0	8,1	14,4
	0	3	500	0,5	30,0	20,5	29,7	3,7	30,8	15,6	6,1
	1	4	430	0,5	51,1	49,8	20,4	1,1	17,8	11,2	25,5
	1	6	450	0,5	51,6	49,5	18,7	1,9	17,0	13,1	25,5
	2	7,5	449	0,5	44,9	53,7	14,8	2,0	15,3	11,5	24,1
	3	12	450	0,5	45,7	54,1	15,1	1,9	17,1	13,0	24,7
	3	16,5	445	1,0	33,8	59,4	13,2	3,8	16,1	10,9	20,1
	4	22,5	448	0,5	37,7	57,9	14,5	4,2	12,7	10,8	21,8
	6	35	449	0,5	40,4	57,0	13,3	4,3	12,0	13,8	23,0
	7	40,5	443	0,5	36,2	61,0	15,6	2,2	11,6	10,5	22,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 Gew. %	9	53	450	0,5	40,7	58,7	14,5	0,9	13,8	12,4	23,9
	10	56,5	450	0,5	32,6	56,3	15,3	2,0	15,6	10,7	18,4
	0	1,5	495	1,0	31,4	32,5	25,2	2,8	26,2	12,5	10,2
	0	4	459	1,0	16,2	23,2	36,4	5,7	28,1	15,8	3,8
	1	6	435	1,0	27,0	43,1	18,7	3,2	18,6	13,9	11,6
	2	8,5	448	0,5	53,7	47,4	19,2	1,3	21,0	12,0	25,5
	2	10	453	1,0	41,1	52,8	15,0	3,1	19,2	9,9	21,7

Vergleichsbeispiel 4:

Ein Katalysator D wurde wie folgt erhalten:

Der Katalysator A wird unter Ausschluß von Sauerstoff bei erniedrigtem Druck von 130 Pa 3 Stunden lang

## AT 400 951 B

auf 300 ° C erhitzt. Nach Abkühlen des Katalysators wird dieser mit Tetraethoxisilan in einer Menge von 2,2 g pro 50 cm<sup>3</sup> Katalysator imprägniert. Der so behandelte Katalysator wird eine Stunde im Luftstrom auf 450 ° C erwärmt. Sodann wird im Reaktor Luft durch Stickstoff verdrängt, worauf die C<sub>4</sub>-Fraktion gemäß Vergleichsbeispiel 1 in den Reaktor eingeführt wurde. Eine Regenerierung des Katalysators erfolgte bei  
5 450 ° C +/- 5 ° C jeweils über 4 Stunden.

Wie den Werten der Tabelle IV zu entnehmen, kann durch Regenerierung des Katalysators mit Sauerstoff nicht die erwünschte Wirkung erreicht werden, da die Ausbeute an Isobutylene aus n-Butenen sinkt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Gesamtreak- tionszeit /h/	Anzahl der Regenerierungen	Stunden nach der Regenerierung	Reaktions- temperatur + 3 °C / °C/	Belastung des Katalysators /g.cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> /	Umwandlung von n-Butenen /%/	Selektivität von n-Butenen zu %/					Isobutyl- len- ausbeute /%/
						Isobuty- len	Butane	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> + C <sub>5</sub>	
1	0	1	449	0,70	41,1	56,1	17,4	1,9	12,7	11,6	23,1
2,5	0	2,5	451	0,35	56,2	39,2	26,1	1,0	20,4	12,4	22,0
4	1	1,5	450	0,70	39,6	54,1	20,0	1,7	11,6	15,8	21,4
6	1	3,5	450	0,35	35,2	60,3	17,6	1,7	7,7	11,8	21,1
7,5	2	1,5	449	0,35	45,3	53,2	17,1	1,8	12,9	14,0	24,1
11,5	2	5,5	450	0,70	31,5	51,8	15,3	2,0	15,9	11,5	16,3
13	3	1,5	505	0,70	41,5	49,6	18,8	2,1	18,0	10,0	20,6
14,5	3	3	505	0,35	52,8	41,0	26,0	1,2	21,1	9,7	21,7
16	4	1,5	505	0,70	43,4	49,3	19,7	1,9	19,0	10,4	21,4
17,5	4	3	505	0,35	50,6	46,0	21,1	1,6	19,2	10,9	23,2
19,0	5	1,5	449	0,70	26,5	59,0	16,5	3,5	12,2	10,0	15,6
20,5	6	3	449	0,35	32,2	56,9	17,4	3,2	12,2	10,8	18,3
22	7	1,5	498	0,35	53,1	46,0	21,4	1,6	17,0	13,0	24,4
27	7	6,5	484	0,35	43,5	47,9	26,3	1,8	13,2	10,4	20,4
28,5	8	1,5	480	0,70	23,1	66,8	25,3	2,0	11,3	12,3	15,4
33	8	6,5	477	0,35	52,2	41,3	31,5	1,0	14,3	11,1	21,6
34,5	9	1,5	477	0,35	42,4	52,1	22,9	1,1	10,9	11,2	22,1
41	10	1,5	475	0,70	26,6	58,7	19,5	1,0	6,9	11,0	15,6
53,5	11	1,5	476	0,70	25,3	56,5	18,9	6,0	6,7	10,1	14,3

Vergleichsbeispiel 5:

Ein Katalysator E wurde wie folgt erhalten:

Katalysator A wird mit Tetraethoxisilan bei 400 Pa und einer Temperatur von 300° C 3 Stunden lang imprägniert. Anschließend wird bei einer Temperatur von 500° C und in Gegenwart von Luft 8 Stunden lang

## AT 400 951 B

die organische Siliciumverbindung zersetzt. Anschließend wird bei 100° C der Katalysator mit einer Schwefelsäure in einer Konzentration von 5 Gew.-% in einer Menge von 2 g pro g Katalysator 3 Stunden lang behandelt. Der Katalysator wird sodann abgekühlt und mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und in Luft 7 Stunden lang auf eine Temperatur zwischen 490° C und 500° C erhitzt. Eine Regenerierung des Katalysators erfolgt in Luftatmosphäre 4 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 450° C und 500° C. Mit dem Katalysator E wurde wie in Vergleichsbeispiel 1 eine Isomerisierung durchgeführt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle V wiedergegeben.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Anzahl der Regenerierungen des Katalysators	Zeit der Probenregenerierung	Zeit der Isomerisierung des Katalysators	Temperatur der Sk.-Is. - 3 / °C	Belastung des Katalysators / g.cm <sup>3</sup> .h	Konversion von n-Butenen / %	Selektivität von n-Butenen zu / %							Ausbeute von Isobutylene / %
						Isobutylene	C <sub>1</sub>	Ethan + Propan	Ethylen	Propylen	n-Butan + Isobutan	Kohlenwasserstoffe C <sub>5</sub>	
0		2,0	501	0,70	48,5	40,1	2,7	3,6	2,4	15,7	27,1	8,9	19,4
0	3,5	3,5	501	0,35	53,3	33,9	2,4	7,7	2,7	16,0	26,8	11,5	18,1
1	3,0	8,0	475	0,70	42,7	48,6	2,2	1,4	1,9	12,2	18,0	14,2	20,8
1	5,0	10,0	475	0,35	34,6	38,2	2,1	3,4	2,2	14,2	25,5	12,5	20,8
2	3,5	13,5	450	0,35	29,5	52,6	3,1	0,1	1,8	9,8	17,8	13,9	15,5
4	2,0	36,0	470	0,35	20,4	29,3	6,6	0,1	1,8	11,9	32,3	16,7	6,0
4	7,0	41,0	470	0,35	64,5	26,0	1,6	9,4	2,6	15,9	33,3	9,1	16,8
5	2,0	43,0	475	0,70	52,7	46,3	1,7	2,2	1,7	13,4	19,5	12,5	24,4
6	1,5	49,0	450	0,70	45,9	53,9	1,5	0,5	1,2	10,5	15,4	13,6	24,8
7	1,5	55,0	500	0,70	63,5	30,0	1,5	4,8	3,8	20,9	27,3	9,2	19,1
9	1,5	68,0	430	0,40	59,5	37,6	0,9	1,7	2,7	16,6	20,8	16,5	22,4
10	1,5	74,5	480	0,40	53,6	44,3	1,9	3,4	2,3	16,0	22,3	8,4	23,8
12	1,5	88,0	460	0,35	56,8	41,8	1,8	2,3	2,1	15,3	20,9	13,0	23,7
13	1,5	94,5	480	0,35	38,4	55,3	0,8	0,9	1,4	10,4	16,6	12,5	21,3
13	2,0	96,5	480	0,70	37,1	55,0	1,7	1,2	1,5	11,1	19,3	10,8	20,4
13	4,0	100,5	430	0,70	34,8	52,2	1,3	1,3	1,6	10,6	20,8	10,7	16,1
13	6,5	103,0	480	0,70	28,7	46,5	2,5	4,1	1,9	11,2	24,5	10,1	13,3

Beispiel 1:

Ein Katalysator F wurde wie folgt erhalten:

Der Katalysator A wurde mit einer wässrigen Schwefelsäure mit 5 Gew.-% 3 Stunden lang bei 100° C behandelt, wobei 50 g des Katalysators A mit 100 g der Schwefelsäure behandelt wurden. Anschließend

wurde dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und 3 Stunden lang bei einem Druck von 400 Pa und 300° C getrocknet und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die 50 g Aluminiumoxid wurden mit 1 g  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  imprägniert. Die organische Verbindung wurde sodann bei 500° C über 2 Stunden oxidiert. Eine Regenerierung des Katalysators erfolgte jeweils bei einer Temperatur zwischen 450° C und 500° C im Luftstrom 2 Stunden lang. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle VI wiedergegeben, wobei die besonders hohe Isobutylenausbeute selbst nach 200 Stunden Betriebszeit des Katalysators gegeben ist.

Tabelle VI

Anzahl der Regenerierungen	Zeit der Probe-entnahme nach der Regenerierung d. Katalysators	Gesamtzeit der Skel.-Isom. /h/	Temperatur der Skel.-Isom. /°C/	Belastung des Katalysators /g·cm <sup>-3</sup> ·h <sup>-1</sup> /	Konversion von n-Butenen /%/	Selektivität von n-Butenen zu /%/							Isobutylenausbeute /%/
						Isobutylen	C <sub>1</sub>	Ethan + Propan	Ethylen	Propylen	n-Butan + Isobutan	Kohlenwasserstoffe C <sub>5</sub>	
0	—	1	518	0,50	49,2	45,2	2,2	3,8	1,5	13,7	23,5	10,4	22,2
5	1	8	500	0,50	46,8	58,4	1,5	2,1	0,4	7,1	13,4	18,5	27,3
17	1	70	500	0,50	53,7	49,2	0,3	0,3	1,9	14,0	22,6	11,5	26,1
19	1	82,5	499	0,50	50,4	54,3	0,3	0,3	1,6	12,3	21,3	10,0	27,9
20	1	90	498	0,50	51,0	53,8	0,4	0,0	1,6	12,9	21,3	10,0	27,4
22	1	102	500	0,50	53,1	50,6	2,5	0,1	2,1	15,5	20,2	9,2	26,9
24	2	114,5	398	0,50	43,0	59,5	4,5	0,8	1,6	9,7	16,1	9,9	25,6
26	1	119,5	472	0,25	63,5	39,2	5,4	0,0	1,8	16,5	29,9	7,5	24,9
29	1	122,5	480	0,50	50,6	53,9	3,6	0,1	1,7	12,7	21,5	8,2	27,3
31	1	131	480	0,50	50,1	53,6	6,1	0,0	1,5	12,0	18,5	9,6	26,9
33	1	139	480	0,50	47,0	53,2	8,0	0,0	1,1	11,7	16,5	8,7	25,0
35	1	150	480	0,50	49,3	52,1	6,8	0,0	1,8	12,4	17,1	9,4	25,6
38	1	170	482	0,50	47,1	55,6	5,1	0,0	1,3	11,0	18,4	9,3	26,2
40	1	181	484	0,50	46,0	55,7	5,4	0,0	1,2	10,2	14,6	10,4	25,6
42	1	195	481	0,50	44,2	58,5	4,2	0,4	1,3	9,9	17,1	9,7	25,8
42	2	196	480	0,50	40,5	60,0	5,5	0,1	1,6	9,4	14,9	9,9	24,3
42	3	197	481	0,50	41,1	59,0	6,5	0,1	1,6	9,2	14,8	10,1	24,2
42	4	198	481	0,50	38,6	59,8	5,7	0,1	1,7	9,0	16,3	8,6	23,1
42	6	200	479	0,50	36,6	57,6	7,9	0,2	1,9	9,2	14,9	10,0	21,1
45	1	213	480	0,50	42,0	60,0	6,0	0,0	1,4	9,0	15,7	9,4	25,2

## Beispiel 2:

Mit dem Katalysator F wird eine Mischung, welche hauptsächlich aus n-Butenen besteht, folgender Zusammensetzung in Gew.-%

5	0,007	Propan
	0,03	Propen
	0,02	Isobutan
	0,18	n-Butan
	87,35	1-Buten
10	0,0	Isobutylen
	8,05	cis-2-Buten
	4,33	trans-2-Buten und
	0,0	C <sub>5</sub> Kohlenwasserstoffe

einer Skelett-Isomerisierung unterzogen. Es wurden hierbei die in Tabelle VII angegebenen Werte erhalten.

15

## Beispiel 3:

Es wird analog Beispiel 2 vorgegangen, wobei zur Umsetzung ein Gemisch mit 58,3 Gew.-% 1-Penten und 41,2 Gew.-% 2-Penten, Rest Verunreinigungen der Skelett-Isomerisierung zugeführt wird. Die Belastung des Katalysators mit Penten betrug 0,5 g pro cm<sup>3</sup> Katalysator und Stunde. Als Reaktionstemperatur wurde 450 ° C eingehalten. 69,5 % der eingesetzten Pentene wurden mit einer Selektivität von 89,3 % zu Isoamylenen umgesetzt.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle VII

Analyse des Reaktionsgemisches / Gew. % /					Belastung des Kat. -3 /g.cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> /	Gesamtzeit des Sk.-Iscm. /h/	Zeit der Pro- beentn. nach der Regen. des Kat. /h/	Anzahl der Re- generierten dka- talsysators								
C <sub>5</sub> +	Cis-2- Buten	trans-2- -Buten	Isobutylene	1-Buten	n-Butan	Isobutan	Propylen	Propan	Ethylen	Ethan	C <sub>1</sub>					
2,01	20,94	30,22	20,65	21,78	0,99	0,62	1,71	0,03	0,15	0,03	0,82	1,0	523,5	1	450	88
2,02	19,82	28,27	24,44	20,34	1,21	0,77	2,20	0,04	0,18	0,04	0,60	0,5	524,5	2	450	88
1,66	18,38	25,73	27,40	21,08	1,34	0,86	2,63	0,04	0,28	0,08	0,41	0,5	526,5	2	480	89
3,87	14,86	20,78	30,02	16,81	4,47	2,53	5,28	0,16	0,59	0,20	0,21	0,5	540	1	502	92

Tabelle VII

Fortsetzung der Tabelle VII

Konversion von n-Bu- tengen /%/	Selektivität von n-Butenen zu					Isobutylene- ausbeute /%/
	C <sub>1</sub>	Ethylen	Propylen	n-Butan + Isobu- tan /%/	C <sub>5</sub> +	
26,9	3,1	0,6	6,3	5,3	7,5	20,7
31,4	1,9	0,6	6,9	5,7	6,5	24,5
34,6	1,2	0,8	7,5	5,8	4,8	27,5
47,4	0,4	1,3	11,1	14,4	8,2	30,1

55 Vergleichsbeispiel 6:

Der Katalysator G wurde wie folgt dargestellt:  
Der Katalysator A wird bei einem Druck von 400 Pa entgast und anschließend mit 1,1 g Tetraethoxisilan,

gelöst in Toluol, imprägniert. 1,1 g Tetraethoxisilan wurde zur Imprägnierung von 25 cm<sup>3</sup>  $\gamma$ -Aluminiumoxid verwendet. Ein so imprägnierter Katalysator wird stufenweise, u. zw. vorerst bei 300 ° C über 4 Stunden getrocknet und anschließend im Luftstrom bei einer Temperatur von 500 ° C  $\pm$  5 ° C über 8 Stunden oxidiert. Der so behandelte Katalysator wird abgekühlt und mit 50 g 5 gew.-%iger wäßriger Schwefelsäure bei 90 ° C über 3 Stunden behandelt. Anschließend wird der Katalysator mit jeweils 50 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser dreimal gewaschen und in den Reaktor vorgelegt. Die Temperatur wird sodann auf 500 ° C erhöht, und 7 Stunden lang wird der Katalysator mit einem Luftstrom beaufschlagt. Mit dem so erhaltenen Katalysator G wird nach dem aus dem Reaktor die Luft durch Stickstoffe verdrängt wurde, eine Isomerisierung der C<sub>4</sub>-Fraktion wie in Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt. Die Reaktion erfolgt bei 450 ° C bei einer Belastung des Katalysators mit 0,7 g pro cm<sup>3</sup> Katalysator und Stunde. Die Umwandlung der Butene erfolgt zu 50,9 % und die Selektivität zu Isobutylene mit 45,9 %. Die Ausbeute beträgt somit 24,8 %. Nach Regenerierung des Katalysators mit Luft bei 475 ° C weist der Katalysator seine ursprüngliche Aktivität auf und es tritt eine Umsetzung zu 52,7 % ein, wobei die Isobutyleneausbeute 24,8 % beträgt.

#### 15 Beispiel 4:

Mit einem Katalysator F wird bei 480 ° C und einer Belastung von 0,5 g pro cm<sup>3</sup> Katalysator und Stunde ein Gemisch von n-Butenen in Gew.-%

27,37	1-Buten
27,13	cis-2-Buten
41,24	trans-2-Buten
0,18	n-Butan und
0,16	Isobutan

umgesetzt. n-Butene wurden zu 33,8 % umgesetzt, wobei die Selektivität zu Isobutylene 74,9 und die Isobutyleneausbeute 25,3 % betrug. Ein bei 480 ° C  $\pm$  5 ° C bei 2 Stunden mit Sauerstoff reaktiver Katalysator erlaubt eine Umsetzung von Butenen zu 30,5 % mit einer Selektivität zu Isobutylene von 72,5 %.

#### Beispiel 5:

Dem Reaktor, gefüllt mit Katalysator F wurde die C<sub>4</sub>-Fraktion aus der Pyrolyse mit 5 Vol.-% Sauerstoff zugeführt. Die Temperatur betrug 475 ° C  $\pm$  3 ° C und die Belastung des Katalysators 0,7 g pro cm<sup>3</sup> Katalysator und Stunde. Nach 1½ Stunden wurden noch 41,1 % Butene mit einer Selektivität zu 41,8 % zu Isobutylene umgesetzt. Nach 7½ Stunden wurden noch 37,8 % Butene mit einer Selektivität von 48,7 % umgesetzt. Die entsprechenden Werte nach 10½ Stunden betrugen 43,7 % bzw. 40,1 % und nach 16 Stunden 42,1 % und 43,9 %. Wie diesen Angaben zu entnehmen, ist durch die Beimischung von Sauerstoff die Möglichkeit gegeben, Regenerierungen des Katalysators erst in längeren Zeitabständen durchzuführen, ohne eine wesentliche Verringerung der Ausbeute zu erleiden.

#### Beispiel 6:

Der Katalysator H wurde wie folgt dargestellt.

Zu 25 cm<sup>3</sup> des Katalysators A wurden 50 cm<sup>3</sup> einer 5-gew.-%igen Schwefelsäure zugegeben und bei 100 ° C 3 Stunden lang einwirken gelassen. Sodann wurde das Aluminiumoxid entnommen, dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Das Aluminiumoxid wurde sodann bei 300 ° C 3 Stunden evakuiert und anschließend abgekühlt und mit einer Toluollösung von 0,8 g Methylphenylsilikonverbindung (Lukcil MF, Lúčobné závody, Kolin) imprägniert, anschließend getrocknet und sodann wurde das Silikonöl bei 500 ° C während 4 Stunden und anschließend 1½ Stunden lang in Anwesenheit von Luft zersetzt.

Zur Säurebehandlung kann anstelle von Schwefelsäure auch Luft, die einen Gehalt von 37 Vol.-% Schwefeldioxid aufweist, bei 85 ° C über 4 Stunden eingesetzt werden. Eine Isomerisierung der C<sub>4</sub>-Fraktion wurde wie in Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle VIII dargestellt, wobei eine Regenerierung des Katalysators in 4 Stunden-Abständen mit Luft, bei einer Temperatur zwischen 450 ° C und 500 ° C über jeweils 1½ Stunden durchgeführt wurde.

Tabelle VIII

Tempera- tur $\pm 3^\circ\text{C}$ / $^\circ\text{C}$ /	Belastung des Kataly- sators mit Butenen / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}^{-1}$ /	Umwand- lung von Butenen /%/	Isobutylen- gehalt im Reaktions- gemisch /Gew. %/	Selektivität zu Isobuty- len /%/	Isobu- tylen- ausbeu- te /%/
504	0,50	40,7	17,53	51,7	21,0
476	0,25	49,2	20,93	52,4	25,7
475	0,50	42,3	19,82	57,2	24,2
450	0,50	37,0	19,60	58,0	21,4

## Beispiel 7:

In dem mit Katalysator F gemäß Beispiel 1 geladenen Reaktor wird n-Butanol eingesetzt. Die Regenerierung des Katalysators erfolgt jeweils nach 4 Stunden, u. zw. über  $1\frac{1}{2}$  Stunden mit Luft bei einer Temperatur zwischen  $450^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$ . Wie den in der Tabelle IX angegebenen Werten zu entnehmen, sinkt mit steigender Temperatur die Selektivität in der Umwandlung zu 1-Buten und zu 2-Buten, erhöht sich jedoch bei der Bildung zu Isobutylen.

## Beispiel 8:

Es wurde analog Beispiel 7 vorgegangen, wobei als Ausgangssubstanz tert.-Butylalkohol verwendet wurde. Die Reaktionsbedingungen sowie die Analysendaten sind in Tabelle X wiedergegeben.

Neben Isobutylen entstanden auch 2-Butene und 1-Butene. Mit der Temperatur erhöht sich die Selektivität zu 1-Butenen und 2-Butenen und sinkt für Isobutylen.

Tabelle IX

Temperatur $\pm 3^\circ\text{C}$	Belastung des Katalysators mit n-Buten-1-ol / g·cm <sup>3</sup> ·h	Analyse des Reaktionsgemisches / Gew. %											Konversion von n-Butenol / %	Selektivität zu %						
		Ethan	Ethylen	Propan	Propylen	Isobuten	n-Buten	1-Buten	Cis-2-Buten	Trans-2-Buten	Isobutylen	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>		1-Buten	2-Butenen	Isobutylen	Kohlenwasserstoff-fen C <sub>2</sub>	Kohlenwasserstoff-fen C <sub>3</sub>	gesättigten Kohlenwasserstoff-fen C <sub>4</sub>	Kohlenwasserstoff-fen C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
351	0,32	0,04	0,11	0,02	0,18	0,01	0,35	23,12	30,37	43,96	1,38	0,25	100	23,1	74,3	1,4	0,15	0,20	0,36	0,25
401	0,33	0,48	1,07	0,26	1,53	0,19	1,50	21,92	26,9	39,56	4,63	1,87	100	21,9	66,5	4,6	1,5	1,8	1,7	1,9
446	0,39	0,52	1,50	0,11	2,97	0,37	0,79	24,45	24,07	34,58	8,37	2,17	100	24,5	58,6	8,4	2,0	3,1	1,2	2,2
448	0,24	0,99	2,52	0,36	4,41	0,65	1,85	20,41	22,89	32,19	11,17	2,57	100	20,4	55,1	11,2	3,5	4,8	2,5	2,6
469	0,40	1,65	6,41	2,32	13,93	1,62	3,61	14,19	14,67	21,16	15,41	4,20	100	14,2	35,8	15,4	8,7	16,2	5,2	4,2
529	0,32	4,30	6,71	0,94	14,55	1,73	1,19	14,01	12,23	16,26	24,96	3,12	100	14,0	28,5	25,0	7,6	16,3	2,9	3,1

Tabelle X

Temperatur + 3 °C	Belastung des Katalysators mit tert.-Butylalkohol g/h	Analyse des Produktes /Gew. %											Selektivität zu %							
		Ethan	Ethylen	Propan	Propylen	Isobutan	1-Buten	1-Buten	Isobutylen	Cis-2-Buten	Trans-2-Buten	Kohlenwasserstoffe C <sub>8</sub>	Konversion von tert.-Butylalkohol %	1-Buten	Isobutylen	2-Butenen	Kohlenwasserstoffe C <sub>9</sub>	Kohlenwasserstoffe C <sub>10</sub>	gesättigten Kohlenwasserstoffe C <sub>11</sub>	Kohlenwasserstoffe C <sub>12</sub>
300	0,32	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,1	0,4	97,1	0,6	0,7	0,5	100	0,4	97,1	1,2	0	0,2	0,4	0,5
348	0,32	0,0	0,0	0,1	0,8	0,7	0,2	0,7	94,4	0,9	1,3	0,2	100	0,7	94,4	2,2	0,1	0,9	0,9	0,2
404	0,32	0,0	0,0	0,1	1,6	1,6	0,1	0,3	86,7	3,1	4,7	1,9	100	0,3	86,7	7,7	0,1	1,7	1,6	1,9
453	0,27	0,1	0,4	0,1	7,1	1,5	0,4	11,6	43,7	11,9	16,8	6,7	100	11,6	43,7	28,7	0,5	7,2	1,9	6,7
494	0,29	0,0	0,3	0,1	6,3	3,9	0,6	14,1	27,8	16,2	23,7	7,0	100	14,1	27,8	39,9	0,3	6,4	4,4	7,1
518	0,27	0,2	1,3	0,6	9,6	2,8	0,8	16,5	26,5	13,9	19,6	8,2	100	16,5	26,5	33,5	1,5	30,2	3,6	8,2

Vergleichsbeispiel 7:

In einem mit Katalysator E geladenen Reaktor wird die C<sub>4</sub>-Fraktion aus der Pyrolyse gemäß Vergleichsbeispiel 1 unter Beimischung von Methanol und Methyl-tert.-butyläther (MTBE) bzw. Wasserdampf eingeleitet.

## AT 400 951 B

tet. Die Reaktionsbedingungen und die Analysenergebnisse sind in der Tabelle XI wiedergegeben.

Eine Regenerierung des Katalysators wird mit Luft bei  $450^{\circ}\text{C}$  bis  $500^{\circ}\text{C}$  in einer Dauer von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden in 4-stündigem Abstand durchgeführt.

Die Zumischung von Methanol erhöht die Ausbeute von Isobutylen aus n-Butenen. Bei der Zugabe von  
5 Methyl-tert.-butyläther muß bei Bestimmung der Ausbeute des Isobutylens, welches durch die Zersetzung  
des Methyl-tert.-butyläthers entsteht, abgezogen werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle XI

Additiv	Art	Menge /Gew. % in C <sub>4</sub> -Fraktion	Temperatur +30°C /°C	Belastung des Katalysators /g·cm <sup>3</sup> ·h	Analyse des Produktes /Gew. %											Selektivität von n-Butenen /%				Isobutylensubstanz aus n-Butenen /%		
					Inerte + C <sub>1</sub>	Ethan	Ethylen	Propan	CO <sub>2</sub>	Propylen	Isobutan	n-Buten	1-Buten	Isobutylen	Cis-2-Buten	Trans-2-Buten	Kohlenwasser- stoffe C <sub>5</sub> +	Konversion von n-Butenen /%	Isobutylen		Kohlenwasser- stoffe C <sub>4</sub> +	Kohlenwasser- stoffe C <sub>3</sub> +
-	-	-(ref)	475	0,25	0,3	0,3	0,6	0,7	1,0	4,3	10,6	21,5	10,3	18,9	11,0	15,9	4,6	48,5	47,3	21,8	13,2	22,9
-	-	-(ref)	476	0,50	0,2	0,1	0,3	0,1	0,8	2,2	7,0	22,4	13,2	17,3	13,9	20,0	2,5	34,7	59,7	19,4	9,9	20,7
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	1,0	477	0,25	0,3	0,2	0,6	0,4	0,6	5,3	10,7	2,6	9,4	19,8	9,9	14,8	6,9	52,9	46,0	20,4	17,9	24,3
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	1,5	473	0,25	0,2	0,1	0,4	0,4	1,5	3,8	9,7	21,2	10,4	19,7	11,3	16,3	5,0	47,5	50,6	18,6	14,4	24,3
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	2,7	472	0,25	0,3	0,1	0,4	0,4	1,5	3,7	9,9	21,9	10,5	19,5	11,3	16,2	4,3	47,5	50,1	21,4	12,4	23,8
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	3,1	475	0,25	0,2	0,2	0,4	0,3	0,7	3,5	9,6	21,5	10,8	19,3	12,1	17,0	4,5	44,8	52,5	20,5	14,0	23,5
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	2,1	474	0,50	0,3	0,1	0,3	0,1	0,4	3,4	7,4	22,8	11,5	18,9	12,4	17,7	4,8	42,5	54,1	18,5	15,5	23,0
MTBE	MTBE	0,9	478	0,50	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	2,7	7,4	22,4	12,3	18,7	13,3	18,8	3,4	38,6	58,5	19,0	12,1	22,6

Vergleichsbeispiel 8:

Es wird analog Vergleichsbeispiel 7 vorgegangen, wobei der C<sub>4</sub>-Fraktion aus der Pyrolyse Dimethyläther in einer Menge von 0,4-Gew.-% bzw. 1,3 Gew.-% zugesetzt wurden. Die Reaktionstemperatur betrug

474 ° C bei einer Belastung des Katalysators von 0,5 g pro cm<sup>3</sup> Katalysator und Stunde. Die Isobutylenausbeute aus n-Butenen betrug 23,9 % bzw. 24,8 %.

Vergleichsbeispiel 9:

5

In einem Reaktor, geladen mit dem Katalysator E, wird bei einer Tempertur von 453 ° C +/- 5 ° C 1-Penten mit einer Reinheit von 98,9 Gew.-% und einer Belastung des Katalysators mit 0,5 g pro cm<sup>3</sup> Katalysator und Stunde zugeführt. Die Umsetzung erfolgte zu 74 % und die Selektivität zu Isoamylenen betrug 75,2 %. Mit einer Beimischung von 1,3 Gew.-% Methanol wird lediglich eine Umwandlung von 72,3 % von 1-Penten erreicht, aber die Selektivität zu Isoamylenen betrug 79,5 %. Mit einer Beimischung von 1,1 Gew.-% Dimethyläther wird eine Umsetzung von n-Pentenen von 76,1 % bei einer Selektivität zu Isoamylenen von 80,1 % erreicht.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist den Vorteil auf, daß sowohl die Abspaltung von Wasser, die Isomerisierung als auch die Regenerierung desselben bei einer Temperatur durchgeführt werden kann. Weiters ist eine besonders hohe Unempfindlichkeit gegen Vergiftungen durch Schwefel und Temperaturschwankungen gegeben.

### Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zur katalytischen Umwandlung von, insbesondere in einer Mischung mit anderen C<sub>n</sub>-Kohlenwasserstoffen vorliegenden, Verbindungen der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, wobei n vier oder fünf bedeutet in skelettisch isomere Verbindungen der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> in einem Reaktor bei einem Druck von 0,08 MPa bis 1,0 MPa, mit einem sauren, insbesondere heterogenen, Katalysator auf γ-Aluminiumoxidbasis und 0,05 Gew.-% bis 15,0 Gew.-% Silicium bei 300 ° C bis 600 ° C, wobei der Katalysator auf γ-Aluminiumoxidbasis mit einer Säure und anschließend mit einer, insbesondere organischen, Siliciumverbindung, welche oxidativ bei 300 ° C bis 650 ° C in einer Atmosphäre mit Sauerstoff und/oder Sauerstoffverbindungen aktiviert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator mit Salzsäure und/oder Schwefelsäure und/oder Schwefeloxide als Säure aktiviert wird, wobei vorzugsweise eine Mischung umgesetzt wird, welcher Wasserdampf und/oder inertes Gas enthält und eine Regenerierung des Katalysators, insbesondere mit Sauerstoff, im Reaktor durchgeführt wird.
- 25 2. Verfahren zur katalytischen Umwandlung von, insbesondere in einer Mischung vorliegenden, Verbindung der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH, wobei n vier oder fünf bedeutet und OH in primärer, sekundärer oder tertiärer Stellung vorliegt, in eine skelettisch isomere Verbindung der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> in einem Reaktor mit einem Katalysator auf Aluminiumoxidbasis, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einem Druck von 0,08 MPa bis 1,0 MPa, vorzugsweise in einer Atmosphäre mit Wasserdampf und/oder inertem Gas, mit einem sauren, insbesondere heterogenen, Katalysator auf γ-Aluminiumoxidbasis und 0,05 Gew.-% bis 15,0 Gew.-% Silicium bei 300 ° C bis 600 ° C gearbeitet wird, wobei der Katalysator auf γ-Aluminiumoxidbasis mit einer Säure, insbesondere mit Salzsäure und/oder Schwefelsäure und/oder Schwefeloxide als Säure, und anschließend mit einer, insbesondere organischen, Siliciumverbindung, welche oxidativ bei 300 ° C bis 650 ° C in einer Atmosphäre mit Sauerstoff und/oder Sauerstoffverbindungen aktiviert wird, und eine Regenerierung des Katalysators, insbesondere mit Sauerstoff, im Reaktor durchgeführt wird.
- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß zum Regenerieren des Katalysators der umzusetzenden Verbindung, insbesondere Mischung, während einer Zeitdauer von 0,1 bis 6 Stunden, sauerstoffhaltige, insbesondere sauerstoffabspaltende, Verbindungen und/oder Sauerstoff, jedoch außerhalb der Explosionsgrenzen, zugesetzt wird, wobei die Tempertur zwischen 300 ° C und 600 ° C gehalten wird.
- 40 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der katalytisch umzusetzenden Verbindung, insbesondere Mischung, Methanol, Dimethyläther, Methyltert.-butyläther, tert.-Amylmethyläther und aliphatische Alkohole mit vier bis fünf Kohlenstoffatomen zugesetzt werden.
- 50 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Reaktionsgemisch nach Abtrennung der ungesättigten iso-Verbindungen in den Reaktor mit dem Katalysator rückgeführt wird.
- 55

## AT 400 951 B

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als inertes Gas eines mit Alkanen verwendet wird.
7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Skelettisomerisierung mit vier oder fünf Kohlenstoffatomen aufweisenden, insbesondere einfach ungesättigten, Kohlenwasserstoffen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit Säuren reagieren gelassen wird, und das angesäuerte Aluminiumoxid mit, insbesondere entionisiertem, Wasser gewaschen und anschließend bei 200 ° C bis 600 ° C, insbesondere 300 ° C bis 450 ° C, vorzugsweise bei Unterdruck, getrocknet wird, worauf das Aluminiumoxid mit einer, insbesondere organischen, Siliciumverbindung imprägniert und sodann unter Einwirkung von Sauerstoff bei 300 ° C bis 650 ° C reagieren gelassen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Säuren Schwefelsäure, und/oder Schwefeloxid und/oder Salzsäure verwendet wird/werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Säuren Schwefelsäure mit 0,05 Gew.-% bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 Gew.-% bis 10,0 Gew.-% und/oder Schwefeloxide verwendet wird/werden.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator während der Isomerisierung mit einem sauerstoffhaltigen Reaktanten reagieren gelassen wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7, 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Säuren säureabspaltende Verbindungen, insbesondere Ammoniumsalze, verwendet werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator bei 300 ° C bis 650 ° C, insbesondere unter Einwirkung von Sauerstoff, regeneriert wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß als organische Siliciumverbindung Tetraalkoxisilane oder Siloxanoligomere verwendet werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator mit einer Siliciumverbindung imprägniert wird, so daß der Gehalt an Silicium, insbesondere Siliciumdioxid, 2,0 Gew.-% bis 5,2 Gew.-% am oxidativ behandelten Katalysator beträgt.