



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 06 019 T2** 2006.02.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 286 769 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 06 019.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/05845**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 943 424.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/091901**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.05.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **06.12.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.03.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 2/58** (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

00201917 30.05.2000 EP

(73) Patentinhaber:

Albemarle Netherlands B.V., Amersfoort, NL

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**VAN BROEKHOVEN, Hermanus, Emanuel,
NL-1141 DN Monnickendam, NL; MAS CABR,
Rene, Francisco, NL-1183 NE Amstelveen, NL**

(54) Bezeichnung: **VERWENDUNG EINES KATALYSATORS ZUR ALKYLIERUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines Katalysators für die Alkylierung von Kohlenwasserstoffen.

[0002] Innerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff Alkylierung auf die Umsetzung eines Kohlenwasserstoffs, wie eines aromatischen oder eines gesättigten Kohlenwasserstoffs, mit einem Olefin. Ohne den Bereich der Erfindung einzuschränken, erläutern wird weiterhin die Erfindung durch Diskussion der Alkylierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen, im Allgemeinen verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffen, mit einem Olefin, um hochverzweigte, gesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer höheren Molmasse herzustellen.

[0003] Diese Umsetzung ist von Interesse, weil sie es ermöglicht, durch die Alkylierung von Isobutan mit einem Olefin, das 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, ein Alkylat zu erhalten, das eine hohe Oktanzahl hat und im Benzinbereich siedet. Im Gegensatz zu Benzin, das durch Kracken schwererer Erdölfraktionen wie Vakuumgasöl und dem Rückstand der atmosphärischen Destillation erhalten wird, ist das Benzin, das durch Alkylierung erhalten wird, im Wesentlichen frei von Verunreinigungen wie Schwefel und Stickstoff und weist somit saubere Verbrennungseigenschaften auf. Es hat hohe Antiklopfeigenschaften, dargestellt durch die hohe Oktanzahl, und reduziert das Bedürfnis, umweltschädliche Antiklopfverbindungen wie Blei zuzugeben. Im Gegensatz zu Benzin, das durch Reformieren von Naphtha oder durch Kracken schwererer Erdölfraktionen erhalten wird, enthält Alkylat auch wenige – falls überhaupt – Aromaten oder Olefine, was vom Umweltgesichtspunkt aus gesehen ein weiterer Vorteil ist.

[0004] Die Alkylierungsreaktion ist säurekatalysiert. Zur Zeit werden bei kommerziellen Alkylierungsgeräten flüssige, saure Katalysatoren wie Schwefelsäure und Fluorwasserstoff verwendet. Die Verwendung solcher Katalysatoren ist mit einem großen Problembereich verbunden. Z.B. sind Schwefelsäure und Fluorwasserstoff hochkorrosiv, so dass die verwendeten Gerätschaften hohen Qualitätsansprüchen genügen müssen. Da das Vorliegen hochkorrosiver Materialien in dem sich ergebenden Brennstoff unerwünscht ist, muss die verbleibende Säure aus dem Alkylat entfernt werden. Auch wegen der Phasentrennungen, die durchgeführt werden müssen, ist das Verfahren kompliziert und somit kostspielig. Daneben besteht immer das Risiko, dass toxische Substanzen wie Fluorwasserstoff emittiert werden.

[0005] Eine neuere Entwicklung in diesem Bereich ist die Verwendung von festen sauren Katalysatoren wie Zeolithen-enthaltenden Katalysatoren. So beschreibt WO 9823560 die Verwendung eines Katalysators, der einen Zeolithen, wie einen Y Zeolithen, und eine Hydrierungsfunktion wie ein Edelmetall der Gruppe VIII, z.B. Platin oder Palladium, und gegebenenfalls ein Matrixmaterial wie Aluminiumoxid enthält, bei der Alkylierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Obwohl die Leistungsfähigkeit dieses Katalysators befriedigend ist, besteht noch ein Bedarf an einer weiteren Erhöhung der katalytischen Aktivität, der Selektivität und Stabilität dieser Katalysatoren.

[0006] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Leistungsfähigkeit weiter verbessert werden kann, indem man die Katalysatormerkmale in derartiger Weise aussucht, dass (a) das Verhältnis zwischen (i) dem Volumen in den Katalysatorporen mit einem Durchmesser im Bereich von 40 – 8000 nm und (ii) der spezifischen Länge der Katalysatorteilchen im Bereich von 0,01 ml/(g*mm) und 0,90 ml/(g*mm) liegt, (b) das Gesamtporenvolumen des Katalysators wenigstens 0,20 ml/g ist und (c) das Volumen in den Katalysatorporen mit einem Durchmesser im Bereich von 40 – 8000 nm kleiner als 0,30 ml/g ist.

[0007] Die Erfindung wird nachstehend ausführlicher erklärt.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Katalysatorteilchens bei der Alkylierung von Kohlenwasserstoffen, welches eine Hydrierungsfunktion und einen Zeolithen umfasst, wobei das Verhältnis zwischen (i) dem Volumen in den Katalysatorporen mit einem Durchmesser im Bereich von 40 – 8000 nm und (ii) der spezifischen Länge der Katalysatorteilchen im Bereich von 0,01 ml/(g*mm) und 0,90 ml/(g*mm) liegt, und wobei der Katalysator ein Gesamtporenvolumen von wenigstens 0,20 ml/g hat und das Volumen in den Katalysatorporen mit einem Durchmesser im Bereich von 40 – 8000 nm kleiner als 0,30 ml/g ist.

[0009] Im Folgenden werden die Poren mit einem Durchmesser im Bereich von 40 nm bis 8000 nm als "Makroporen" bezeichnet, und das Porenvolumen in diesen Poren wird als "Makroporenvolumen" bezeichnet.

[0010] Die spezifische Länge des Katalysatorteilchens ist als das Verhältnis zwischen dem geometrischen

Volumen und der geometrischen Oberfläche des festen Teils dieses Katalysatorteilchens definiert. Die Bestimmung des geometrischen Volumens und der geometrischen Oberfläche ist dem Fachmann bekannt und sie kann z.B. durchgeführt werden, wie in DE 2354558 beschrieben ist. Es ist darauf hinzuweisen, dass sich die spezifische Länge von dem Durchmesser des Katalysatorteilchens unterscheidet. Z.B. ist für ein zylindrisches Katalysatorteilchen der Teilchendurchmesser vier- bis sechsmal größer (in Abhängigkeit von dem Durchmesser und der Länge des Teilchens) als die spezifische Länge. Weiterhin ist der Durchmesser z.B. einer Kugel sechsmal größer als die spezifische Länge derselben.

[0011] Es ist darauf hinzuweisen, dass EP 216 938 die Verwendung solcher Katalysatoren bei der Hydrobehandlung offenbart, nicht aber bei Alkylierungsreaktionen.

[0012] Wie oben festgestellt wurde, ist es für den in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysator wesentlich, dass er ein Verhältnis zwischen Makroporenvolumen und spezifischer Länge im Bereich von 0,01 – 0,90 ml/(g*mm) hat. Wie oben weiterhin festgestellt wurde, ist es für den in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysator wesentlich, dass er ein Gesamtporenvolumen von wenigstens 0,20 ml/g hat und das Makroporenvolumen geringer als 0,30 ml/g ist.

[0013] Wie in den (Vergleichs)Beispielen nachstehend gezeigt wird, hat der Katalysator eine signifikant schlechtere Leistungsfähigkeit bei der Alkylierung von Kohlenwasserstoff-Beschickungen, wenn das Verhältnis zwischen Makroporenvolumen und spezifischer Länge und/oder dem Gesamtporenvolumen außerhalb dieser Bereiche liegt.

[0014] Vorzugsweise ist das Verhältnis zwischen dem Makroporenvolumen und der spezifischen Länge größer als 0,20 ml/(g*mm), mehr bevorzugt größer als 0,30 ml/(g*mm) und noch mehr bevorzugt größer als 0,40 ml/(g*mm), sowie vorzugsweise kleiner als 0,80 ml/(g*mm). Es wird ferner bevorzugt, dass der Katalysator ein Gesamtporenvolumen von wenigstens 0,23 ml/g und am meisten bevorzugt von wenigstens 0,25 ml/g hat.

[0015] Vorzugsweise haben die Katalysatorteilchen eine spezifische Länge von wenigstens 0,10 mm, mehr bevorzugt von wenigstens 0,16 mm und am meisten bevorzugt von wenigstens 0,20 mm. Die obere Grenze der spezifischen Länge liegt vorzugsweise bei 2,0 mm, mehr bevorzugt bei 1,0 mm und am meisten bevorzugt bei 0,6 mm.

[0016] Die Teilchen des Katalysators können viele verschiedene Formen aufweisen, die Kügelchen, Zylinder, Ringe und symmetrische oder asymmetrische mehrlappige Gebilde, z.B. drei- oder vierlappige Gebilde, einschließen. Vorzugsweise haben die Katalysatorteilchen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von wenigstens 0,5 mm, mehr bevorzugt von wenigstens 0,8 mm und am meisten bevorzugt von wenigstens 1,0 mm. Die obere Grenze des durchschnittlichen Teilchendurchmessers liegt bei 10,0 mm, mehr bevorzugt bei 5,0 mm, noch mehr bevorzugt bei 3,0 mm.

[0017] Vorzugsweise reicht das Makroporenvolumen von 0,05 ml/g bis 0,30 ml/g, mehr bevorzugt von 0,08 ml/g bis 0,30 ml/g, noch mehr bevorzugt von 0,08 ml/g bis 0,25 ml/g.

[0018] Der Katalysator umfasst einen Zeolithen. Beispiele von Zeolithen, die in dem Katalysator enthalten sind, sind Y-Zeolithe, einschließlich der H-Y-Zeolithe und USY-Zeolithe, Zeolith beta, MCM-22 und MCM-36. Vorzugsweise ist der Zeolith ein Y-Zeolith mit einer Einheitszellengröße im Bereich von 24,34 – 24,72 Å. Mehr bevorzugt ist der Zeolith ein Y-Zeolith mit einer Einheitszellengröße im Bereich von 24,40 – 24,61 Å und einem Stoffmengenverhältnis von Siliciumdioxid:Aluminiumoxid im Bereich von 7 bis 18, und am meisten bevorzugt ist der Zeolith ein Y-Zeolith mit einer Einheitszellengröße im Bereich von 24,24 – 24,58 Å und einem Stoffmengenverhältnis von Siliciumdioxid:Aluminiumoxid im Bereich von 7,85 bis 13,75.

[0019] Wie oben festgestellt wurde umfasst der Katalysator eine Hydrierungsfunktion. Eine geeignete Hydrierungsfunktion umfasst z.B. ein Edelmetall der Gruppe VIII. Das Edelmetall der Gruppe VIII ist vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%, und mehr bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf das Gewicht des Zeolithen, in dem Katalysator enthalten. Vorzugsweise umfasst das Edelmetall der Gruppe VIII Palladium und/oder Platin.

[0020] Vorzugsweise umfasst der Katalysator zusätzlich dazu ein Matrixmaterial. Beispiele geeigneter Matrixmaterialien sind Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid, Tone und Mischungen derselben. Matrixmaterialien, die Aluminiumoxid umfassen, werden im Allgemeinen bevorzugt.

[0021] Vorzugsweise umfasst der Katalysator 2 Gew.-% bis 98 Gew.-% des Zeolithen und 98 Gew.-% bis 2 Gew.-% des Matrixmaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zeolithen und des Matrixmaterials, die im Katalysator vorliegen. Mehr bevorzugt umfasst der Katalysator 10 – 90 Gew.-% des Zeolithen und 90 – 10 Gew.-% des Matrixmaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zeolithen und des Matrixmaterials, die im Katalysator enthalten sind. Noch mehr bevorzugt umfasst der Katalysator 20 – 80 Gew.-% des Zeolithen und 80 – 20 Gew.-% des Matrixmaterials, am meisten bevorzugt 50 – 80 Gew.-% des Zeolithen und 20 – 50 Gew.-% des Matrixmaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zeolithen und des Matrixmaterials, die im Katalysator enthalten sind.

[0022] Vorzugsweise besteht der Katalysator im Wesentlichen aus einer Hydrierungsfunktion, einem Zeolithen und gegebenenfalls einem Matrixmaterial. Mehr bevorzugt besteht der Katalysator im Wesentlichen aus einem Zeolithen, einem Edelmetall der Gruppe VIII und einem Matrixmaterial. Weiterhin wird es bevorzugt, dass der Katalysator im Wesentlichen frei von Seltenerdmetallen und/oder Nichtedelmetallen der Gruppe VIII ist. Somit besteht der Katalysator der Erfindung im Wesentlichen aus einer Verbindung eines Edelmetalls der Gruppe VIII, einem Zeolithen und einer Matrix, wobei

- (i) der Zeolith im Wesentlichen aus oxidischen Verbindungen (Oxiden und Hydroxiden) eines Elements der Gruppe III wie Aluminium und/oder eines Elements der Gruppe IV wie Silicium und gegebenenfalls oxidischen Verbindungen eines Elements der Gruppe I wie Natrium und/oder eines Elements der Gruppe II wie Calcium und/oder eines Elements der Gruppe V wie Phosphor und gegebenenfalls zusätzlichem Ammonium und/oder Wasser besteht, und
- (ii) die Matrix aus der Gruppe von oxidischen Verbindungen des Siliciums, Aluminiums, Titans, Zirconiums, Metallen der Gruppe II oder Mischungen derselben ausgewählt ist.

[0023] Der Katalysator kann durch Verfahren hergestellt werden, die in der Industrie üblich sind. Ein typisches Verfahren umfasst die folgenden nacheinander erfolgenden Schritte:

- (i) das Formen, d.h. Extrudieren des Zeolithen, gegebenenfalls nachdem er mit einem Matrixmaterial vermischt wurde, um Teilchen zu bilden,
- (ii) das Calcinieren der sich ergebenden Teilchen und
- (iii) das Einfügen der Hydrierungsfunktion in die calcinierten Teilchen durch z.B. Imprägnieren der Teilchen mit einer Lösung einer Hydrierungsmetall-Komponente und/oder durch (konkurrierenden) Innenaustausch.

[0024] Alternativ dazu kann der Katalysator z.B. durch ein Verfahren hergestellt werden, das die folgenden nacheinander erfolgenden Schritte umfasst:

- (i) das Einfügen der Hydrierungsfunktion in den Zeolithen oder in eine Mischung des Zeolithen und des Matrixmaterials,
- (ii) das Formen, z.B. Extrudieren des sich ergebenden Materials, um Teilchen zu formen, und
- (iii) das Calcinieren der sich ergebenden Teilchen.

[0025] Der Katalysator ist für die Alkylierung gesättigter Kohlenwasserstoffe besonders geeignet. Die Erfindung betrifft daher die Verwendung des Katalysators der Erfindung für die Alkylierung dieser Einsatzmaterialien. Wie oben festgestellt wurde, umfasst dies die Umsetzung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs mit einem Olefin oder einer Olefin-Vorstufe in Gegenwart des Katalysators der Erfindung, um hochverzweigte, gesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer höheren Molmasse zu ergeben.

[0026] Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoff ein verzweigter gesättigter Kohlenwasserstoff wie ein Isoalkan mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind Isobutan, Isopentan, Isohexan und Mischungen derselben, wobei Isobutan am meisten bevorzugt wird. Die im Alkylierungsverfahren zu verwendenden Olefine haben im Allgemeinen 2 bis 10 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome, noch mehr bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatome und am meisten bevorzugt 4 Kohlenstoffatome. Am meisten bevorzugt besteht das Alkylierungsverfahren aus der Alkylierung von Isobutan mit Butenen.

[0027] Wie dem Fachmann klar sein wird, kann das Alkylierungsverfahren in jeder geeigneten Form angewendet werden, einschließlich der Fließbettverfahren, Aufschlämmungsverfahren und Festbettverfahren. Das Verfahren kann in einer Anzahl von Betten und/oder Reaktoren durchgeführt werden, jeweils mit separater Olefin-Zugabe. In einem solchen Fall kann das Verfahren der Erfindung in jedem separaten Bett oder Reaktor durchgeführt werden.

[0028] Geeignete Verfahrensbedingungen sind dem Fachmann bekannt. Vorzugsweise wird ein Alkylierungsverfahren verwendet, wie es in WO 9823560 offenbart wird. Die in dem diesem Verfahren angewendeten Verfahrensbedingungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

	Temperaturbereich (°C)	Druckbereich (bar)	Stoffmengenverhältnis von gesättigtem Kohlenwasser- stoff zu Olefin
bevorzugt	-40 bis 250	1 bis 100	5:1 bis 5000:1
mehr bevorzugt	0 bis 150	10 bis 40	50:1 bis 1000:1
am meisten bevorzugt	60 bis 95	15 bis 30	150:1 bis 750:1

[0029] Vorzugsweise wird eine Regenerierungstechnik, wie sie in WO 9823560 beschrieben wird, während des Alkylierungsverfahrens angewendet. Insbesondere während des Alkylierungsverfahrens wird der Katalysator vorzugsweise in intermittierender Weise einem Regenerierungsschritt unterzogen, indem er mit einer Beschickung in Kontakt gebracht wird, die eine aliphatische Verbindung und Wasserstoff enthält, wobei die Regenerierung vorzugsweise bei 90 % oder weniger, mehr bevorzugt bei 60 % oder weniger, noch mehr bevorzugt bei 20 % oder weniger und am meisten bevorzugt bei 10 % oder weniger des aktiven Zyklus des Katalysators durchgeführt wird. Der aktive Zyklus des Katalysators ist definiert als die Zeitspanne vom Beginn der Zugabe des Alkylierungsmittels bis zu dem Moment, wenn, im Vergleich mit der Menge am Eingang des Katalysatorenhaltenden Reaktorbereichs, 20 % des Alkylierungsmittels den Katalysatorenhaltenden Reaktorbereich verlassen, ohne umgewandelt zu sein, wobei die Isomerisierung innerhalb des Moleküls nicht gezählt wird. Gegebenenfalls kann der Katalysator in diesem Verfahren periodisch einer Hochtemperatur-Regenerierung mit Wasserstoff in der Gasphase unterzogen werden. Die Hochtemperatur-Regenerierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von wenigstens 150 °C, mehr bevorzugt von 175 – 600 °C und am meisten bevorzugt bei 200 – 400 °C durchgeführt. Bezüglich Einzelheiten dieser Regenerierungsartweise wird auf WO 9823560 Bezug genommen, und insbesondere auf Seite 4, Zeilen 5 bis 19 und Seite 9, Zeile 13 bis Seite 13, Zeile 2.

[0030] Die Verwendung des Katalysators in dem obigen Alkylierungsverfahren ergibt eine hohe Olefin-Umwandlung (Menge an Olefin in der Beschickung, die in der Reaktion umgewandelt wird), eine große Ausbeute an C5+-Alkylat (Gewichtsmenge an hergestelltem C5+-Alkylat, dividiert durch das Gesamtgewicht an verbrauchtem Olefin) und eine hohe Oktanzahl, während die Menge an unerwünschten C9+-Nebenprodukten eingeschränkt werden kann und somit die Stabilität des Katalysators verbessert werden kann. Im Hinblick auf Einzelheiten, die diese Parameter betreffen, wird auf WO 9823560 Bezug genommen.

[0031] Die folgende Kenzeichnungsmethode wurde in der vorliegenden Erfindung angewendet:

[0032] Das Makroporenvolumen sowie das Gesamtporenvolumen wurden durch Quecksilber-Intrusion auf der Basis der Washburn-Gleichung bestimmt:

$$D = \frac{-4\gamma \cos\theta}{p}$$

in der D der Porendurchmesser ist, p der Druck ist, der während der Messung angelegt wird, γ die Oberflächenspannung ist, die bestimmt wird und 480 dyn/cm beträgt, und θ der Kontaktwinkel ist, der gemessen wird und 140° beträgt. Bei der vorliegenden Messung wurde der Druck über einen derartigen Bereich variiert, dass die Messung Poren mit einem Durchmesser im Bereich von 3,6 nm bis 8000 nm abdeckte.

[0033] Die vorliegende Erfindung wird weiterhin durch die folgenden Beispiele erläutert.

Allgemeines Testverfahren

[0034] Ein Festbett-Kreislaufreaktor, wie er in WO 9823560 beschrieben wird, der einen Durchmesser von 2 cm aufweist, wurde mit einer 1:1-Volumen-Mischung von 38,6 g Katalysatorextrudaten und Carborund-Teilchen (60 mesh) gefüllt. Im Mittelpunkt des Reaktorrohrs wurde ein Thermoelement eines Durchmessers von 6 mm angeordnet. Der Reaktor wurde 30 Minuten lang mit Stickstoff gespült (100 NI/h). Danach wurde das Sys-

tem bei erhöhtem Druck auf Leckagen getestet, wonach der Druck auf 21 bar erhöht wurde und Stickstoff durch Wasserstoff (100 NI/h) ersetzt wurde. Die Reaktortemperatur wurde dann mit einer Rate von 1°C/min auf 200 °C erhöht. Nach 1 Stunde bei 200 °C wurde die Temperatur mit einer Rate von 1°C/min auf 400 °C erhöht. Nach 1 Stunde bei 400 °C wurde die Reaktortemperatur auf die Reaktionstemperatur abgesenkt, die nachstehend in den Beispielen angegeben ist.

[0035] Der Wasserstoffstrom wurde mit dem Erreichen der Reaktionstemperatur gestoppt. Isobutan wurde dem Reaktor mit einer Rate von etwa 4000 g/h zugeführt. Etwa 95 % bis 98 % des Isobutans wurden zum Reaktor zurückgeschickt. Etwa 2 % bis 5 % wurden zur Analyse abgezogen. Dem Reaktor wurde eine derartige Menge an Isobutan zugeführt, dass eine konstante Menge an Flüssigkeit in dem System gewährleistet ist. Sobald sich das System stabilisiert hatte, wurde eine derartige Menge an cis-2-Buten zugegeben, dass sich ein cis-2-Buten-WHSV ergab, wie es nachstehend in den Beispielen angegeben ist (berechnet auf das Zeolith-Gewicht in der Katalysatorprobe). Die gesamte Flüssigkeitsströmungsrate in dem System wurde bei etwa 4000 g/h gehalten. Das Gewichtsverhältnis von Isobutan zu cis-2-Buten in der Reaktor-Beschickung (ohne Berücksichtigung des nicht umgesetzten Materials, das zum Reaktor zurückgeschickt wurde), ist in den nachstehenden Beispielen angegeben. Der Druck in dem Reaktor betrug 21 bar.

[0036] Jedes Mal nach einer einstündigen Umsetzung wurde der Katalysator regeneriert, indem er 5 Minuten mit Isobutan gewaschen wurde, anschließend erfolgte eine 50minütige Regeneration, indem er mit einer Lösung von 1 Mol-% H₂ in Isobutan in Kontakt gebracht wurde, und dann wurde er weitere 5 Minuten mit Isobutan gewaschen (gesamte Wasch- und Regenerationszeit: 1 Stunde). Nach diesem Waschschrift begann erneut die Alkylierung. Die Verfahrensbedingungen während der Waschschrift und des Regenerierungsschrittes waren mit den Verfahrensbedingungen während des Reaktionsschrittes identisch.

[0037] Falls nichts Anderweitiges angegeben ist, wurde die katalytische Leistungsfähigkeit gemessen, nachdem ein stationärer Zustand erreicht wurde. Die Leistungsfähigkeit wurde durch die Olefin-Umwandlung, die Oktanzahl nach der Research-Methode (RON), die Ausbeute an C5+Alkylat und die Gew.-% an unerwünschten C9+-Nebenprodukten (ausschließlich 2,2,5-Trimethylhexan), berechnet auf C5+-Alkylat, gekennzeichnet. RON wurde bestimmt, wie auf den Seiten 13 und 14 von WO 9823560 beschrieben ist, wobei die einzige Ausnahme darin besteht, dass der RON-Beitrag an gesamtem C9+ (ausschließlich 2,2,5-Trimethylhexan) auf 84 und nicht auf 90 geschätzt wurde. Die Ausbeute an C5+Alkylat ist als die Gewichtsmenge an C5+Alkylat definiert, geteilt durch das Gesamtgewicht an verbrauchtem Olefin.

Beispiel 1

[0038] Ein Katalysator der Erfindung wurde gemäß der oben beschriebenen Testmethode getestet. Das Gewichtsverhältnis von Isobutan zu cis-2-Buten in der Reaktor-Beschickung (ohne Berücksichtigung des nicht umgesetzten Materials, das zum Reaktor zurückgeschickt wird) war 20. Die Reaktionstemperatur betrug 70 °C. Das cis-2-Buten-WHSV betrug 0,21 h⁻¹. Der Katalysator hatte die folgenden Eigenschaften:

Katalysator-Zusammensetzung

Feste Säure:	USY-Zeolith
Menge der festen Säure:	70 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht an fester Säure und Matrix)
Hydrierungsmetall:	Platin
Menge des Hydrierungsmetalls:	0,34 Gew.-%
Matrix:	Aluminiumoxid
Matrixmenge:	30 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht an fester Säure und Matrix)
Katalysatorform:	zylindrische Extrudate
Poreneigenschaften/Teilcheneigenschaften:	
Makroporenvolumen:	0,17 ml/g
spezifische Länge:	0,22 mm (durchschnittlicher Durchmesser: 1,0 mm, durchschnittliche Länge: 4 mm)
Makroporenvolumen/ spezifische Länge:	0,77 ml/(g*mm)
Gesamtporenvolumen:	0,36 ml/g.

[0039] Die katalytische Leistungsfähigkeit ist nachstehend in der Tabelle angegeben.

Beispiel 2

[0040] Ein Katalysator mit der gleichen Zusammensetzung und Form wie derjenigen des Katalysators des Beispiels 1 wurde getestet. Der Katalysator hatte ein Verhältnis zwischen Makroporenvolumen und spezifischer Länge von 0,64 ml/(g*mm) (Makroporenvolumen: 0,14 ml/g, spezifische Länge: 0,22 mm (durchschnittlicher Durchmesser: 1,0 mm, durchschnittliche Länge: 4 mm)). Sein Gesamtporenvolumen betrug 0,35 ml/g. Das Gewichtsverhältnis von Isobutan zu cis-2-Buten in der Reaktor-Beschickung (ohne Berücksichtigung des nicht umgesetzten Materials, das zum Reaktor zurückgeschickt wurde) war 19. Die Reaktionstemperatur betrug 70 °C. Das cis-2-Buten-WHSV betrug 0,21 h⁻¹. Die weiteren Testbedingungen waren so, wie sie im Beispiel 1 beschrieben sind. Die katalytische Leistungsfähigkeit ist in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Beispiel 3

[0041] Ein Katalysator mit der gleichen Zusammensetzung und Form wie derjenigen des Katalysators des Beispiels 1 wurde getestet. Der Katalysator hatte ein Verhältnis zwischen Makroporenvolumen und spezifischer Länge von 0,41 ml/(g*mm) (Makroporenvolumen: 0,09 ml/g, spezifische Länge: 0,22 mm (durchschnittlicher Durchmesser: 1,0 mm, durchschnittliche Länge: 4 mm)). Sein Gesamtporenvolumen betrug 0,27 ml/g. Das Gewichtsverhältnis von Isobutan zu cis-2-Buten in der Reaktor-Beschickung (ohne Berücksichtigung des nicht umgesetzten Materials, das zum Reaktor zurückgeschickt wurde) war 19. Die Reaktionstemperatur betrug 70 °C. Das cis-2-Buten-WHSV betrug 0,21 h⁻¹. Die weiteren Testbedingungen waren so, wie sie im Beispiel 1 beschrieben sind. Die katalytische Leistungsfähigkeit ist in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Beispiel 4

[0042] Ein Katalysator mit der gleichen Zusammensetzung und Form wie derjenigen des Katalysators des Beispiels 1 wurde getestet. Der Katalysator hatte ein Verhältnis zwischen Makroporenvolumen und spezifischer Länge von 0,49 ml/(g*mm) (Makroporenvolumen: 0,17 ml/g, spezifische Länge: 0,35 mm (durchschnittlicher Durchmesser: 1,7 mm, durchschnittliche Länge: 4 mm)). Sein Gesamtporenvolumen betrug 0,38 ml/g. Das Gewichtsverhältnis von Isobutan zu cis-2-Buten in der Reaktor-Beschickung (ohne Berücksichtigung des nicht umgesetzten Materials, das zum Reaktor zurückgeschickt wurde) war 26. Die Reaktionstemperatur betrug 80 °C. Das cis-2-Buten-WHSV betrug 0,19 h⁻¹. Die weiteren Testbedingungen waren so, wie sie im Beispiel 1 beschrieben sind. Die katalytische Leistungsfähigkeit ist in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Vergleichsbeispiel A

[0043] Ein Katalysator mit der gleichen Zusammensetzung und Form wie derjenigen des Katalysators des Beispiels 1 wurde getestet. Der Katalysator hatte ein Verhältnis zwischen Makroporenvolumen und spezifischer Länge von 0,95 ml/(g*mm) (Makroporenvolumen: 0,21 ml/g, spezifische Länge: 0,22 mm (durchschnittlicher Durchmesser: 1,0 mm, durchschnittliche Länge: 4 mm)), was außerhalb des beanspruchten Bereichs liegt. Sein Gesamtporenvolumen betrug 0,50 ml/g. Das Gewichtsverhältnis von Isobutan zu cis-2-Buten in der Reaktor-Beschickung (ohne Berücksichtigung des nicht umgesetzten Materials, das zum Reaktor zurückgeschickt wurde) war 30. Die Reaktionstemperatur betrug 70 °C. Das cis-2-Buten-WHSV betrug 0,21 h⁻¹. Die weiteren Testbedingungen waren so, wie sie im Beispiel 1 beschrieben sind. Die katalytische Leistungsfähigkeit ist in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Vergleichsbeispiel B

[0044] Ein Katalysator mit der gleichen Zusammensetzung und Form wie derjenigen des Katalysators des Beispiels 1 wurde getestet. Der Katalysator hatte ein Verhältnis zwischen Makroporenvolumen und spezifischer Länge von 0,18 ml/(g*mm) (Makroporenvolumen: 0,04 ml/g, spezifische Länge: 0,22 mm (durchschnittlicher Durchmesser: 1,0 mm, durchschnittliche Länge: 4 mm)). Sein Gesamtporenvolumen betrug 0,19 ml/g, was außerhalb des beanspruchten Bereichs liegt. Das Gewichtsverhältnis von Isobutan zu cis-2-Buten in der Reaktor-Beschickung (ohne Berücksichtigung des nicht umgesetzten Materials, das zum Reaktor zurückgeschickt wurde) war 27. Die Reaktionstemperatur betrug 80 °C. Das cis-2-Buten-WHSV betrug 0,19 h⁻¹. Die weiteren Testbedingungen waren so, wie sie im Beispiel 1 beschrieben sind. Ein stationärer Zustand konnte nicht erreicht werden, die katalytische Leistungsfähigkeit wurde nach 60 Stunden gemessen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

[0045] Die katalytische Leistungsfähigkeit der Katalysatoren der obigen Beispiele ist in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Vgl.- Bsp. A	Vgl.- Bsp. A
Gesamtporenvolumen [ml/g]	0,36	0,35	0,27	0,38	0,50	0,19
Makroporenvolumen/spezifische Länge [ml/(g*mm)]	0,77	0,64	0,41	0,49	0,95	0,18
Olefin-Umwandlung [%]	100	99,9	100	99,7	99,5	98,4
Gew.-% C9+ (ausschließlich 2,2,5-Trimethyl- hexan), berechnet auf C5+-Alkylat	5,3	6,4	5,0	6,1	13	10
RON (Oktanzahl nach dem Research-Ver- fahren)	95,7	96,0	96,1	95,7	95,6	95,0
Ausbeute an C5+-Alkylat [%]	205	207	206	202	185	183

[0046] Die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren der Vergleichsbeispiele A und B ist deutlich schlechter als diejenige der Beispiele 1 bis 4. Insbesondere ist die Ausbeute an C5+-Alkylat deutlich geringer als die entsprechenden Ausbeuten bei den Katalysatoren gemäß der Erfindung, während die Gew.-% an unerwünschtem C9+ deutlich oberhalb der entsprechenden Werte bei den Katalysatoren der Beispiele 1 bis 4 liegen.

[0047] Es ist festzustellen, dass diese schlechte Leistungsfähigkeit der Katalysatoren der Vergleichsbeispiele A und B trotz der Tatsache beobachtet wird, dass sie bei Bedingungen getestet wurden, die zu einer besseren katalytischen Leistungsfähigkeit führen sollten als die Bedingungen, unter denen die Beispielen der Beispiele 1 bis 4 getestet wurden. Insbesondere ist das Gewichtsverhältnis zwischen Isobutan und cis-2-Buten in den Vergleichsbeispielen A und B größer als in den Beispielen 1 bis 4. Ein größeres Gewichtsverhältnis impliziert eine geringere Menge an Olefin in dem Reaktor und somit ein geringeres Risiko, dass überschüssiges Olefin mit dem gebildeten Alkylat reagieren kann und unerwünschte C9+-Produkte ergibt.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Katalysators für die Alkylierung von Kohlenwasserstoffen, wobei der Katalysator eine Hydrierungsfunktion und einen Zeolithen umfasst, wobei das Verhältnis zwischen (i) dem Volumen in den Katalysatorporen mit einem Durchmesser im Bereich von 40 – 8000 nm und (ii) der spezifischen Länge der Katalysatorpartikel im Bereich von 0,01 ml/(g*mm) und 0,90 ml/(g*mm) liegt, und wobei der Katalysator ein Gesamtporenvolumen von wenigstens 0,20 ml/g hat und das Volumen in den Katalysatorporen mit einem Durchmesser im Bereich von 40 – 8000 nm kleiner als 0,30 ml/g ist.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe gesättigte Kohlenwasserstoffe sind.

3. Verwendung gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, wobei das Verhältnis zwischen (i) dem Volumen in den Katalysatorporen mit einem Durchmesser im Bereich von 40 – 8000 nm und (ii) der spezifischen Länge der Katalysatorpartikel wenigstens 0,20 ml/(g*mm) ist.

4. Verwendung gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator ein Gesamtporenvolumen von wenigstens 0,23 ml/g hat.

5. Verwendung gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Hydrierungsfunktion im Wesentlichen aus einem Edelmetall der Gruppe VIII besteht.

6. Verwendung gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Zeolith ein Y-Zeolith mit einer Einheitszellengröße im Bereich von 24,34 Å bis 24,72 Å ist.

7. Verwendung gemäß Anspruch 6, wobei der Y-Zeolith eine Einheitszellengröße im Bereich von 24,40 Å bis 24,61 Å hat.

8. Verwendung gemäß Anspruch 7, wobei der Y-Zeolith eine Einheitszellengröße im Bereich von 24,45 Å bis 24,58 Å hat.

9. Verwendung gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator zusätzlich ein Matrixmaterial umfasst.

10. Verwendung gemäß Anspruch 9, wobei das Matrixmaterial Aluminiumoxid umfasst.

11. Verwendung gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator frei von Seltenerdmetallen und Nicht-Edelmetallen der Gruppe VIII ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen