



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 261 359 A1

4(51) C 07 C 9/12

C 07 C 5/13

B 01 J 29/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 302 673 4

(22) 12.05.87

(44) 26.10.88

(71) VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, Böhlen, 7202, DD

(72) Eßler, Eberhard, Dipl.-Chem.; Nestler, Karl-Heinz, Dipl.-Chem.; Stoll, Gerhard; Bruncke, Claus, Dipl.-Ing.; Steinberg, Karl-Hermann, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Mroczek, Uwe, Dipl.-Chem.; Rößner, Frank, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Neubauer, Hans-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter; Schödel, Rainer, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur selektiven Hydroisomerisierung von n-Butan

(55) n-Butan, Hydroisomerisierung, mechanisches Gemisch, hydriermetallfreie Zeolithkomponente, hydriermetallhaltig, Mordenit, Y-Zeolith, Pentasilzeolith, Katalysator, Formlinge

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Hydroisomerisierung von n-Butan, indem n-Butan oder solches enthaltende Kohlenwasserstoffgemische in Gegenwart von Wasserstoff an einer Katalysatorschüttung aus einem mechanischen Gemisch von Formlingen aus einer hydriermetallfreien Zeolithkomponente und Formlingen einer hydriermetallhaltigen Komponente umgesetzt wird. Im Bereich der Erfindung liegt die Anwendung von Mordenit, Y-Zeolith oder Pentasilzeolith als Zeolithkomponente im mechanischen Gemisch mit Formlingen aus Aluminiumoxid, amorphem Alumosilicat, SiO_2 oder Zeolithen, auf die Elemente der 6. bis 8. Nebengruppe des PSE aufgebracht wurden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur selektiven Hydroisomerisierung von n-Butan, **gekennzeichnet dadurch**, daß n-Butan bzw. solches enthaltende Kohlenwasserstoffgemische in Gegenwart von Wasserstoff an einer Katalysatorschüttung aus einem mechanischen Gemisch von Formlingen aus einer hydriermetallfreien Zeolithkomponente und Formlingen einer hydriermetallhaltigen Komponente umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Hydroisomerisierung im Temperaturbereich von 500 bis 700K durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Hydroisomerisierung bei einem Gesamtdruck von 0,1 bis 10MPa, vorzugsweise bei 0,2 bis 3MPa, durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Zeolithkomponente bindemittelhaltige oder bindemittelfreie Zeolithe in der H-Form und/oder mit Ionen der Elemente der 2. bis 4. Hauptgruppe und/oder 3. Nebengruppe des PSE ausgetauscht, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Zeolithe Mordenit, Y-Zeolithe oder Pentasilzeolithe verwendet werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Formlinge der hydriermetallhaltigen Komponente der Katalysatorschüttung solche aus Aluminiumoxid, amorphen Alumosilicaten, SiO_2 oder aus Zeolithen, die Elemente der 6. bis 8. Nebengruppe des PSE in einem Gehalt von 0,05 bis 15 Ma.-% enthalten, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Formlinge aus der hydriermetallfreien und der hydriermetallhaltigen Komponente unterschiedliche geometrische Abmessungen besitzen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroisomerisierung von n-Butan an einer Katalysatorschüttung aus hydriermetallfreien Zeolithformlingen und Formlingen einer hydriermetallhaltigen Katalysatorkomponente, wobei hohe iso-Butanausbeuten bei vergleichsweise geringem Spaltprodukthanfall erzielt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Katalysatoren für die Isomerisierung niedrigsiedender n-Paraffine sind bekannt und werden technisch für die Gewinnung klopffester Kraftstoffkomponenten genutzt (Chem. Techn. 33 [1981], 296-299). So werden in DD-PS 130531, 155754 edelmetallhaltige, ionenausgetauschte Y-Zeolithe als Katalysatoren für die Paraffinisomerisierung vorgeschlagen. Durch Anwendung bestimmter Formlingsvarianten solcher Zeolithkatalysatoren kann die Effektivität weiter verbessert werden (DD-PS 136344, 217681). Mit derartigen Katalysatoren gelingt aber die Isomerisierung von n-Butan nur unbefriedigend. Edelmetallhaltige, säurebeständige Mordenite sind ebenfalls aktive Katalysatoren für die Isomerisierung von C_5 - und C_6 -Normalparaffinen (DE-AS 1648991). Formlinge aus solchen sauren Mordeniten, die die mechanische Festigkeit, ausreichend für eine technische Anwendung bei genügend geringem Schüttgewicht besitzen, lassen sich gemäß DD-PS 146174 durch Verwendung von Aluminiumoxid, das zweistufig peptisiert worden war, als Bindemittel herstellen. Nach Platinaufbringung sind solche Formlinge aktive Katalysatoren in der C_5 - und C_6 -Paraffinisomerisierung, aber sie besitzen nur eine unzureichende Aktivität in der n-Butanisomerisierung.

In der US-PS 3720628 wird ein Isomerisierungskatalysator beschrieben, der auf einem mordenithaltigen Aluminiumoxid neben einer Platinkomponente eine Komponente der IV. Nebengruppe des PSE sowie als wesentlichen wirksamen Bestandteil ein Friedel-Crafts-Metallhalogenid in beträchtlicher Konzentration enthält. Die Anwendung dieser Katalysatoren ist kompliziert, da sie zur Aufrechterhaltung ihrer Aktivität und zur Vermeidung von Korrosionserscheinungen strenge Forderungen an die Prozeßtechnologie (z.B. Wassergehalt) stellen und darüber hinaus zahlreiche Nebenreaktionen wie Cracken, Polymerisation und Disproportionierung ablaufen können. Diese Mängel gelten auch für weitere chlorierte oxidische oder auch zeolithische Katalysatoren (z.B. gemäß US-PS 3705111, 3963643).

Alle bisher beschriebenen Verfahren zur n-Butanisomerisierung benutzten Katalysatoren, bei denen hydrieraktive Metalle oder deren Verbindungen in möglichst hoher Dispersität auf der gleichen festen Phase aufgebracht sind, an der sich auch die eigentlich isomerisierungsaktiven sauren Zentren des Katalysators befinden. Das hat Nachteile hinsichtlich der Herstellungstechnologie des Katalysators. Wenn z.B. das Wertmetall in einem Zwischenschritt der Technologie aufgebracht werden muß, sind Wertmetallverluste in nachfolgenden Schritten schwer zu vermeiden. Außerdem ist die Leistung der bisher beschriebenen Katalysatoren hinsichtlich der Selektivität unbefriedigend, weil noch relativ große Mengen an Spaltgasen beobachtet werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur selektiven Hydroisomerisierung von n-Butan, bei dem es möglich ist, hohe Ausbeuten an iso-Butan ohne gleichzeitigen Anfall an größeren Mengen von Spaltprodukten, wie Methan und Ethan zu erzeugen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu finden, durch das es möglich ist, n-Butan mit hoher Selektivität zu iso-Butan umzuwandeln, ohne daß größere Mengen an Spaltprodukten gleichzeitig entstehen.

Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß n-Butan oder solches enthaltende Kohlenwasserstoffgemische in Gegenwart von Wasserstoff an einer Katalysatorschüttung aus einem mechanischen Gemisch von Formlingen aus einer hydriermetallfreien Zeolithkomponente und Formlingen einer hydriermetallhaltigen Komponente umgesetzt wird.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist die Anwendung eines mechanischen Gemisches von hydriermetallfreien und hydriermetallhaltigen Katalysatorformlingen, weil dadurch die angestrebte hohe Selektivität der Hydroisomerisierung erreicht wird. Dabei ist es günstig, die Zeolithkomponente in einer sauren Form anzuwenden, und erforderlich, sie metallfrei zu halten. Allerdings kann als hydriermetallhaltige Komponente der Katalysatorschüttung auch eine zeolithhaltige verwendet werden, allerdings sollte sie dann in einer anderen Korngröße und eventuell auch in einer nichtaciden Form angewendet werden. Als Zeolithkomponente der Katalysatorschüttung können bindemittelfreie oder auch bindemittelhaltige Formlinge von Zeolithen angewendet werden. Diese Zeolithe müssen allerdings Porenabmessungen besitzen, die eine Diffusion von iso-Butanmolekülen in das Innere der Zeolithstruktur zulassen. Außerdem muß eine Überführung des Zeoliths in eine saure Form mit an sich bekannten Methoden wie Säurebehandlung, Ionenaustausch mit NH_4^+ -Salzlösungen oder mehrwertigen Kationen möglich sein, ohne daß wesentliche Elemente der Zeolithstruktur zerstört werden. Aus diesen Gründen eignen sich besonders die Zeolithtypen Mordenit, Y, ZSM-5, ZSM-11 und andere Zeolithe der Pentasilfamilie als Zeolithkomponente der Katalysatormischung im erfindungsgemäßen Verfahren.

Die hydriermetallhaltige Komponente der Katalysatorschüttung kann aus herkömmlichen Formlingen von Aluminiumoxid, porösem SiO_2 , amorphen Alumosilicaten oder auch aus kristallinen Alumosilicaten bestehen, auf denen durch bekannte Methoden Metalle der 6. bis 8. Nebengruppe des PSE oder deren Verbindungen dispergiert wurden. Die Art des Metalls oder seiner Verbindung sowie die dispergierte Menge ist nur von untergeordneter Bedeutung, wesentlich ist allerdings, daß an dieser hydriermetallhaltigen Komponente der Katalysatorschüttung Wasserstoff aktiviert werden kann. So eignen sich z. B. Formlinge aus 0,5 Ma.-% Pt/ Al_2O_3 aber auch Formlinge aus 10 Ma.-% Cr_2O_3 /90 Ma.-% SiO_2 als hydriermetallhaltige Komponente der Katalysatorschüttung für eine erfolgreiche Anwendung der Erfindung.

Günstig ist es, die Komponenten der Katalysatorschüttung als Formlinge mit unterschiedlichen geometrischen Abmessungen anzuwenden, d. h. es können sowohl Formlinge unterschiedlicher äußerer Form aber gleichen Durchmessers als auch Formlinge gleicher äußerer Form aber unterschiedlichen Durchmessers verwendet werden. Es ist günstig, die Größe beider Arten der Formlinge im Bereich von 1 bis 15 mm zu wählen, wobei es im Bereich der Erfindung liegt, entweder die hydriermetallfreie oder die hydriermetallhaltige Komponente in Form von Formlingen mit geringerem Durchmesser einzusetzen oder sogar Formlinge gleicher Abmessungen zu verwenden.

Die günstigsten Reaktionsbedingungen richten sich auch nach dem verwendeten Zeolithtyp und seiner Acidität sowie nach der Art des Hydriermetalls auf der zweiten Katalysatormischungskomponente. So werden günstige Ergebnisse hinsichtlich möglichst großer iso-Butanausbeute im Temperaturbereich von 500 bis 700 K, bei einem Gesamtdruck im Bereich von 0,1 bis 10 MPa und einer spezifischen Flüssigkeitsbelastung (n-Butan bzw. Rohstoff im flüssigen Zustand gerechnet) im Bereich von 0,3 bis 8 v/vh erzielt.

Für die erfindungsgemäße Ausführung des Verfahrens ist die Anwesenheit von Wasserstoff erforderlich. Das molare H_2 :n-Butan-Verhältnis kann in weiten Grenzen gewählt werden, ohne den Bereich der Erfindung zu verlassen, und zwar von 0,3 bis 15. Ein besonders günstiges molares H_2 :n-Butan-Verhältnis liegt bei 3 bis 6.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Ein handelsüblicher Na-Mordenit mit einem molaren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 10 wurde durch Behandlung mit 2 n HNO_3 -Lösung in eine saure Form überführt. Nach Filtration, Waschen, Trocknen und Mahlen wurden 20 Ma.-% peptisierter Pseudoböhmit und Wasser zugemischt und die homogene Mischung durch Eintropfen in Öl und Ammoniakwasser koaguliert. Die kugelförmigen Koagulate wurden getrocknet und bei 450°C für 5 h in Luft getempert.

Zu 100 g dieser H-Mordenitformlinge wurden 1 g eines handelsüblichen Reformierkatalysators bestehend aus 0,5 Ma.-% Pt auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Form von 1,5 mm Strangformlingen gemischt.

Mit dieser Katalysatormischung wurde ein Durchflußreaktor beschickt. Nach Aktivierung in Luft und Reduktion in Wasserstoff auf herkömmliche Art wurde auf 2 MPa H_2 -Druck komprimiert und reines (> 99,5%) n-Butan bei einer spezifischen Flüssigbelastung von 1,5 v/vh und einer Reaktionstemperatur von 580 K zudosiert. Der Abstrom enthielt an Kohlenwasserstoffen: 58 Ma.-% n-Butan, 39 Ma.-% i-Butan, 2 Ma.-% Pentane, 0,6 Ma.-% Propan, 0,3 Ma.-% Ethan und 0,1 Ma.-% Methan.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Ein handelsüblicher NaY-Zeolith mit einem molaren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 4,85 wurde durch dreimalige Behandlung mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zu 93 Val.-% in die Ca-Form überführt.

Anschließend wurden 26 Val.-% der Ca^{2+} -Ionen durch Nd^{3+} -Ionen ersetzt, indem der CaNaY-Zeolith mit 0,1 n $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung bei 363 K behandelt wurde. Nach Filtration, Waschen, Trocknen und Mahlen wurden 25 Ma.-% peptisierten Pseudoböhmits zugemischt, mit Wasser angeteigt und die gut durchknetete Masse zu Strängen mit 3 mm Durchmesser extrudiert.

Ein Gemisch von 100 ml der geglähten Extrudate und 12 g eines handelsüblichen Selektivhydrierkatalysators bestehend aus 0,8 Ma.-% Pd auf Aerosil in Kugelform wurde in einem Durchflußreaktor bei 730 K im H_2 -Strom 6 h lang reduziert. Nach Komprimierung auf 1,4 MPa wurde n-Butan (Reinheit > 99,5%) mit einer spezifischen Flüssigbelastung von 1,2 v/vh bei 600 K zudosiert. Der Abstrom enthielt folgende Kohlenwasserstoffzusammensetzung: 57 Ma.-% n-Butan, 39,5 Ma.-% iso-Butan, 1,7 Ma.-% Pentane, 0,9 Ma.-% Propan, 0,6 Ma.-% Ethan und 0,3 Ma.-% Methan.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

100 g eines handelsüblichen hydriermetallfreien Trägers eines herkömmlichen Butanisomerisierungskatalysators, bestehend aus 3 mm Extrudat eines mit 30 % Al_2O_3 verformten H-Mordenits mit einem molaren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 17 und 3,4 Ma.-% F und 0,9 Ma.-% Cl wurden mit 3,6 g eines handelsüblichen Reformierkatalysators bestehend aus 0,35 Ma.-% Pt und 0,22 Ma.-% Re auf 1,3 mm großen Tropfkugeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit 0,9 % F innig vermisch. Diese Katalysatormischung wurde in einem Durchflußreaktor für 5 h bei 700 K im H_2 -Strom aktiviert. Nach Komprimierung auf 0,8 MPa wurde n-Butan (Reinheit > 99,5 %) mit einer spezifischen Flüssigbelastung von 1,7 v/vh bei 560 K zudosiert. Der Abstrom enthielt an Kohlenwasserstoffen: 56 Ma.-% n-Butan, 40,3 Ma.-% i-Butan, 2,2 Ma.-% Pentane, 1,1 Ma.-% Propan, 0,3 Ma.-% Ethan und 0,1 Ma.-% Methan.

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß)

Auf den im Beispiel 3 beschriebenen Träger des Butanisomerisierungskatalysators wurde durch gemeinsame Tränkung mit H_2PtCl_6 - bzw. HReO_4 -Lösung ein Gehalt von 0,35 Ma.-% Pt und 0,22 Ma.-% Re aufgebracht.

100 g dieses Katalysators wurden in einem Durchflußreaktor auf die in Beispiel 3 beschriebene Art aktiviert und mit n-Butan auf die ebenfalls in Beispiel 3 beschriebene Art getestet. Der Abstrom enthielt an Kohlenwasserstoffen: 62 Ma.-% n-Butan, 28 Ma.-% i-Butan, 0,2 Ma.-% Pentane, 2,6 Ma.-% Propan, 4,7 Ma.-% Ethan und 2,5 Ma.-% Methan.

Ein Vergleich der erfindungsgemäßen Beispiele mit dem nicht erfindungsgemäßen zeigt die Vorteile der Erfindung hinsichtlich der günstigeren i-Butanausbeuten und des wesentlich geringeren Spaltgasanfalls auf.
