



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 251 747 A1

4(51) C 07 C 15/02
C 07 C 2/76
B 01 J 29/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 293 317 2

(22) 31.07.86

(44) 25.11.87

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

(72) Anders, Klaus, Prof. Dr. sc. nat.; Birnschein, Rudolf; Nowak, Siegfried, Prof. Dr. sc. nat.; Anders, Gabriele, Dr. rer. nat.; Günschel, Hubert, Dr. rer. nat.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. nat.; Höse, Werner, Dr. rer. nat.; Roscher, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Hädicke, Udo, Dr. rer. nat.; Becker, Karl, Dr. sc. nat.; Birke, Peter, Dr. sc. nat.; Neubauer, Hans-Dieter, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Aromatisierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Benzen, Toluol und Xylenen, in Gegenwart von Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen und Normaldruck oder leicht erhöhtem Druck. Ziel ist es, ein einfaches und technisch anwendbares Verfahren zu gestalten, bei dem die selektive Aromatisierung von insbesondere C_2 - bis C_5 -Paraffinen durch die kombinierte Anwendung unterschiedlicher Katalysatorsysteme gelingt. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe an einer Kombination aus einem dehydrieraktiven Katalysator, vorzugsweise einem alkalisch promotierten Chromoxid-Aluminiumoxid-Katalysator, und einem aromatisierungsaktiven Katalysator auf der Basis eines Zeoliths des ZSM-5-Typs nach Eintausch von Metallionen zu Aromaten umgesetzt werden. Dabei können die unterschiedlichen Katalysatortypen sowohl räumlich getrennt als innig vermischt zur Anwendung gebracht werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Aromatisierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an fest angeordneten oder bewegten, strang- oder kugelförmigen Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen, Normaldruck oder leicht erhöhtem Druck und gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Inertgasen, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Kombination aus einem dehydrieraktiven Katalysator und einem aromatisierungsaktiven und -selektiven Katalysator auf der Basis eines Zeoliths des ZSM-5-Typs, bevorzugt nach Eintausch von Metallionen, zur Anwendung gebracht wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß dehydrieraktiver Katalysator und aromatisierungsaktiver Katalysator in räumlich voneinander getrennten Reaktionszonen zur Anwendung gebracht werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die eingesetzten kurzkettigen Kohlenwasserstoffe zuerst die mit dem dehydrieraktiven Katalysator gefüllte Reaktionszone und unmittelbar anschließend die den aromatisierungsaktiven Katalysator enthaltende Reaktionszone passieren.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß dehydrieraktiver und aromatisierungsaktiver Katalysator innig vermischt in einer Reaktionszone zur Anwendung gebracht werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der dehydrieraktive Katalysator Metalle und/oder Metallverbindungen der Gruppen VIb und Ia, gegebenenfalls in Kombination mit Metallen und/oder Metallverbindungen der Gruppen IIa und/oder VIII des PSE, auf Aluminiumoxid und/oder Alumosilicaten enthält.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß als bevorzugte Vertreter der Gruppen VIb Chrom, Ia Kalium, VIII Platin und IIa Calcium enthalten sind.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß der dehydrieraktive Katalysator 0,5 bis 4,0 Ma.-% Kaliumoxid und 5,0 bis 20 Ma.-% Chromoxid, berechnet als Chrom-III-oxid, enthält.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der aromatisierungsaktive Katalysator metallhaltige Zeolithe des ZSM-5-Typs mit einem Modul größer als 20 enthält.
9. Verfahren nach Punkt 1 bis 4 und 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Anteil des metallhaltigen Zeoliths an der aromatisierungsaktiven Gesamtkatalysatormenge zwischen 10 und 100 Ma.-% beträgt und die jeweilige Differenzmenge durch Aluminiumoxid und/oder Siliciumdioxid und/oder Tone ausgeglichen wird.
10. Verfahren nach Punkt 1 bis 4 sowie 8 und 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Zeolith des ZSM-5-Typs im Aromatisierungskatalysator Metalle und/oder Metallverbindungen der Gruppen IIb und/oder IIIa und/oder IIIb, gegebenenfalls in Kombination mit Metallen und/oder Metallverbindungen der Gruppe VIb des PSE, in einer Gesamtkonzentration bis 15 Ma.-%, bezogen auf das Gewicht des Zeoliths, enthält.
11. Verfahren nach Punkt 1 bis 4 und 8 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Vertreter der Gruppe IIb Zink in einer Menge von 0,01 bis 3,0 Ma.-%, bezogen auf die Zeolithmenge, eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Punkt 1 bis 4 und 8 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Vertreter der Gruppe VIb Chrom in einer Menge von 0,001 bis 3,0 Ma.-%, bezogen auf die Zeolithmenge, eingesetzt wird.
13. Verfahren nach Punkt 1 bis 4 und 8 bis 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß Zink und Chrom in einem Atomverhältnis von 100:1 bis 1:1 eingesetzt werden.
14. Verfahren nach Punkt 1 bis 4 und 8 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Vertreter der Gruppe IIIa Lanthan in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Ma.-%, bezogen auf die Zeolithmenge, eingesetzt wird.
15. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, 8 bis 10, 12 und 14, **gekennzeichnet dadurch**, daß Lanthan und Chrom in einem Atomverhältnis von 100:1 bis 1:1 eingesetzt werden.
16. Verfahren nach Punkt 1 bis 4 und 8 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Vertreter der Gruppe IIIb Gallium in einer Menge von 0,01 bis 3,0 Ma.-%, bezogen auf die Zeolithmenge, eingesetzt wird.

17. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, 8 bis 10, 12 und 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß Gallium und Chrom in einem Atomverhältnis von 100:1 bis 1:1 eingesetzt werden.
18. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, 8 bis 11, 14 und 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß Zink, Lanthan und Gallium in einem Atomverhältnis von 100:1:1 bis 1:1:1 eingesetzt werden.
19. Verfahren nach Punkt 1 bis 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umwandlung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe bei 300 bis 600°C, einer Belastung von 0,3 bis 5,0 kg Rohstoff pro kg Katalysator und Stunde und einem Druck von 0,01 bis 1,0 MPa durchgeführt wird.
20. Verfahren nach Punkt 1 bis 19, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umwandlung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Inertgasen bei einem Molverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Gas zwischen 1:1 und 100:1 erfolgt.
21. Verfahren nach Punkt 1 bis 20, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Regeneration der aktivitätsgeminderten Katalysatoren durch Abbrennen der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen mit einem Stickstoff-/Sauerstoffgemisch so vorgenommen wird, daß Temperaturen von 550°C nicht überschritten werden und eine 2stündige Nachbehandlung im Luftstrom bei 550°C erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Benzen, Toluol und Xylenen durch Umwandlung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Katalysatoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Durch den verstärkten Einsatz hydrosplattender Verfahren in der Erdölverarbeitung kommt es zu einem erhöhten Anfall an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere niederen Paraffinen, so daß deren stoffwirtschaftliche Nutzung an Attraktivität gewinnt. Eine aussichtsreiche Alternative kann die katalytische Aromatisierung kurzkettiger Paraffine sein. Großtechnische Verfahren sind jedoch bisher nicht bekannt geworden.

Vorgeschlagen wurde die Umsetzung von n-Butan an Edelmetall-Trägerkatalysatoren, die jedoch zur Erzielung akzeptabler Umsätze hohe Reaktionstemperaturen erfordert mit dem Resultat erhöhter Methan- und Kohlenstoffbildung sowie schneller Katalysatordesaktivierung bei niedrigen Aromatenausbeuten (J.Catal. 17 [1970] 323).

Zunehmendes Interesse als Katalysatoren finden amorphe und kristalline Alumosilicate, bevorzugt nach Imprägnierung mit oder nach Eintauch von Metallionen. So wird gemäß DE-OS 3009495 und DE-OS 3009497 die Umwandlung von Propan und Butanen an Silicaten beansprucht, die bis zu 20 Ma.-% Metallionen enthalten. Bei erhöhten Temperaturen und leicht erhöhtem Druck werden Selektivitäten der Aromatenbildung bis zu 40% erzielt. Mit US-PS 4 157 356 wird die Aromatisierung von C₃- bis C₈-Kohlenwasserstoffen an metallhaltigen Silicaten vorgeschlagen, wobei aus Isobutan bis zu maximal 22 Ma.-% Aromaten gebildet werden.

Nach ihrer Entdeckung (US-PS 3 702 886) und technischen Herstellung werden auch die Zeolithe des ZSM-5-Typs in der H-Form oder nach Eintauch von Metallionen für die Kohlenwasserstoffumwandlung empfohlen. Mit US-PS 3 775 501 wird die Aromatisierung von C₃- bis C₆-Olefinen und -Paraffinen an Katalysatoren des Typs H-ZSM-5, Pt-ZSM-5, Au-ZSM-5 und U-ZSM-5 in Gegenwart von Trägergasen beschrieben, wobei jedoch bei der Paraffinumwandlung nur Aromatenausbeuten bis zu 30 Ma.-% erzielt werden.

Gemäß US-PS 4 350 835 sind ZSM-Typen mit einem Modul > 30 und einem constraint index bis 12, bei Metallgehalten bis zu 5 Ma.-% für die Aromatisierung kurzkettiger Paraffine geeignet. Bei einer die Koksbildung favorisierenden sehr hohen Temperatur von 580°C wird bei einem Ethanumsatz von 21% eine Aromatisierungsselektivität von 56% erzielt. Mit EP-PS 107 875 und EP-PS 107 876 werden gleichfalls metallhaltige Zeolithe vorgeschlagen, die akzeptable Aromatenausbeuten bei jedoch hoher Methan- und Koksbildung und dadurch bedingter begrenzter Katalysatorlaufzeit bewirken.

Die Nachteile der bislang empfohlenen Verfahren zur Aromatenherstellung aus kurzkettigen Kohlenwasserstoffen lassen sich wie folgt charakterisieren:

- ungenügende Aktivität und Selektivität der Aromatenbildung,
- unzureichendes Aktivitäts-Zeitverhalten der Katalysatoren,
- nicht ausreichende Regenerationsstabilität der eingesetzten Katalysatoren,
- zu geringe mechanische Stabilität der Katalysatoren.

Die vorstehend zitierten Nachteile kommen immer dann besonders zum Tragen, wenn es sich bei den zur Aromatenherstellung eingesetzten Kohlenwasserstoffen um C₂- bis C₅-Paraffine handelt.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein einfaches und technisch anwendbares Verfahren zu gestalten, bei dem die selektive Aromatisierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe, insbesondere von C₂- bis C₅-Paraffinen, durch den kombinierten Einsatz eines dehydrieraktiven Katalysators und eines neuartigen zeolithhaltigen Katalysators mit gutem Aktivitäts-Zeitverhalten gelingt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel wird erreicht durch ein Verfahren zur Aromatisierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an fest angeordneten oder bewegten, strang- oder kugelförmigen Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen, Normaldruck oder leicht erhöhtem Druck und gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Inertgasen, indem erfindungsgemäß eine Kombination aus einem dehydrieraktiven Katalysator und einem aromatisierungsaktiven und -selektiven Katalysator auf der Basis eines Zeoliths des ZSM-5-Typs, bevorzugt nach Eintausch von Metallionen, zur Anwendung gebracht wird.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung besteht darin, daß dehydrieraktiver Katalysator und aromatisierungsaktiver Katalysator sowohl in räumlich voneinander getrennten Reaktionszonen, wobei die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe zuerst die mit dem dehydrieraktiven Katalysator gefüllte und unmittelbar anschließend die den aromatisierungsaktiven Katalysator enthaltende Reaktionszone passieren, als auch innig miteinander vermischt in einer Reaktionszone zur Anwendung gebracht werden.

Erfindungsgemäß enthält der dehydrieraktive Katalysator Metalle und/oder Metallverbindungen der Gruppen VIb, vorzugsweise Chrom, und Ia, vorzugsweise Kalium, sowie gegebenenfalls der Gruppen VIII, vorzugsweise Platin, und/oder IIa, vorzugsweise Calcium, des PSE auf Aluminiumoxid und/oder Alumosilicaten, wobei sich Kaliumoxid und Chromoxid als Aktivkomponenten besonders bewährt haben und sich zudem durch eine hohe Regenerationsstabilität auszeichnen.

Ein erfindungswesentliches Merkmal ist mit dem Einsatz von Zeolithen des ZSM-5-Typs mit einem Modul größer als 20 im aromatisierungsaktiven Katalysator gegeben. Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß diese Zeolithe nach Eintausch von Metallen und/oder Metallverbindungen, wobei sich die Vertreter der Gruppen IIb und/oder IIIa und/oder IIIb und gegebenenfalls VIb des PSE als besonders wirksam erweisen, ihre spezifische Wirkung entfalten. Ein signifikanter Vorteil ist dadurch gegeben, daß als bevorzugte Vertreter der angegebenen Haupt- und Nebengruppen des PSE Zink, Lanthan, Gallium und Chrom zur Anwendung gebracht werden. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch den Einsatz bestimmter Metallkombinationen synergistische Effekte im Hinblick auf eine erhöhte Aromatisierungsaktivität und -selektivität bewirkt werden.

Erfindungsgemäß besonders bewährt haben sich die Kombinationen Zink/Chrom, Lanthan/Chrom und Gallium/Chrom bei jeweiligen Atomverhältnissen von 100:1 bis 1:1 sowie Zink/Lanthan/Gallium bei Atomverhältnissen von 100:1:1 bis 1:1:1. Ein weiteres erfindungsgemäßes Charakteristikum besteht in der Verformung der aromatisierungsaktiven metallgetauschten Zeolithe mit Aluminiumoxid, Tonen oder bevorzugt Kieselöl, wodurch die für den großtechnischen Einsatz erforderliche mechanische Stabilität bewirkt wird. Der vorherrschende erfindungsgemäße Vorteil besteht im selektiven Wirksamwerden eines dehydrieraktiven und aromatisierungsaktiven katalytischen Systems im Temperaturbereich von 300 bis 600°C, einer Belastung von 0,3 bis 5,0 kg Rohstoff pro kg Katalysator und Stunde und einem Druck von 0,01 bis 1,0 MPa, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Inertgasen bei einem Molverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Gas zwischen 1:1 und 100:1.

Ein weiterer Vorzug des erfindungsgemäß gekennzeichneten Verfahrens ist die einfach durchführbare und wirkungsvolle Regeneration der aktivitätsgeminderten Katalysatoren durch Abbrand der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen. Ein vorteilhaftes Merkmal der Erfindung besteht nun auch darin, daß sich die empfohlenen Katalysatoren selbst nach einer Vielzahl von Regenerationszyklen als nahezu aktivitäts- und selektivitätsstabil hinsichtlich der Aromatenbildung erweisen.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

γ -Aluminiumoxid in Kugelform ($\varnothing = 2-3\text{ mm}$) wird mit einer wäßrigen kaliumbichromat- und chromsäureanhydridhaltigen Lösung getränkt, anschließend 3 Stunden bei 120°C getrocknet und 4 Stunden bei 550°C geglüht, so daß der einsatzbereite Katalysator folgende Zusammensetzung aufweist:

3 Ma.-% Kaliumoxid
15 Ma.-% Chromoxid (berechnet als Cr_2O_3)
82 Ma.-% γ -Aluminiumoxid

Beispiel 2

Die eingesetzten Zeolithe des ZSM-5-Typs werden gemäß DD-WP 205 674 durch Umsetzung von Natrium-Kieselsäuresol, Natriumaluminat, Natronlauge sowie Wasser unter Zusatz von Impfkristallen hergestellt. So kann ein Zeolith des ZSM-5-Typs mit folgenden Eigenschaften erhalten werden:

Molverhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$
Wasserdampfadsorption = 5,2 %
bei 20°C und 0,08 kPa
Benzenadsorption = 7,2 %
bei 20°C und 2,4 kPa

250 g des in der Na-Form vorliegenden Zeoliths werden durch Behandlung mit 2,5 l 0,5 n Salzsäure bei 20°C unter Rühren und über einen Zeitraum von 8 Stunden in die H-Form überführt. Nach Abfiltrieren, Waschen und Trocknen wird der pulverförmige Zeolith im Mischgranulator durch Aufsprühen von 150 ml 15%iger Kieselsäurelösung zu Granulaten mit einem Durchmesser von 1 bis 3 mm umgesetzt. Der granulatförmige, 10 Ma.-% freie Kieselsäure enthaltende Katalysator wird 6 Stunden bei 120°C getrocknet und 4 Stunden im Luftstrom bei 480°C aktiviert.

Beispiel 3

Die Bestimmung der Aromatisierungsaktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt in einem Quarzglasreaktor, wie er in Chem. Techn. 34 (7) (1982) 367 beschrieben wurde. Dabei können die Katalysatoren, wie nachfolgend charakterisiert, in unterschiedlicher räumlicher Anordnung zur Anwendung gebracht werden. So kann einerseits die obere, vom Kohlenwasserstoff zuerst durchströmte Reaktionszone den dehydrieraktiven Katalysator aufnehmen, während die untere, der oberen unmittelbar folgende Reaktionszone den aromatisierungsaktiven Katalysator enthält. Andererseits bleibt die obere Reaktionszone katalysatorfrei und dient als Vorwärmer, während die untere Reaktionszone ein inniges Gemisch aus einem dehydrieraktiven und einem aromatisierungsaktiven Katalysator aufnimmt.

Die Katalysatoren werden nach ihrem Einbau im Stickstoffstrom auf 500°C aufgeheizt, mindestens 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen und dann die angestrebte Versuchstemperatur eingestellt. Die Bestimmung der gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodukte erfolgt durch gaschromatographische Analyse.

Nach Beendigung der Reaktionsperiode, die im Regelfall 1 Stunde beträgt, wird im Stickstoffstrom auf ~400°C aufgeheizt und durch Dosierung von Sauerstoff die Regeneration durch Abbrand der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen eingeleitet, wobei Temperaturen von 550°C in den Katalysatorzonen nicht überschritten werden. Die Bestimmung der Kohlenstoffmenge erfolgt durch Absorption des gebildeten Kohlendioxids in Natronlauge und anschließende Maßanalyse.

Der Verifizierung der erfindungsgemäß offerierten Beispiele dienen die Ergebnistabellen mit ihren erläuternden Anmerkungen.

Beispiel 4

1000g bindemittelfreier pulverförmiger Zeolith gemäß Beispiel 2 werden unter Rühren in eine Lösung von 83g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 5,5l Wasser eingetragen und bei 20°C unter Rühren für 8 Stunden belassen. Anschließend wird sulfatfrei gewaschen und 4 Stunden bei 120°C getrocknet. Der Zinkgehalt im Zeolith beträgt 0,8 Ma.-%. Der zinkhaltige pulverförmige Zeolith wird im Mischgranulator durch Aufsprühen von 15%iger Kieselollösung zu Granulaten mit einem Durchmesser von 1 bis 3mm umgesetzt. Der 10 Ma.-% freie Kieselsäure und 0,72 Ma.-% Zink enthaltende Katalysator wird 6 Stunden bei 120°C getrocknet und 4 Stunden im Luftstrom bei 480°C aktiviert.

Beispiel 5

Bindemittelfreier zinkhaltiger Zeolith gemäß Beispiel 4 wird unter Rühren in eine wäßrige 0,1n Chrom-III-nitrat-Lösung eingetragen und bei 60°C unter Rühren für 10 Stunden belassen. Anschließend wird intensiv gewaschen und 4 Stunden bei 120°C getrocknet. Der Zeolith enthält 0,8 Ma.-% Zink und 0,04 Ma.-% Chrom. Die Verformung erfolgt im Mischgranulator mit Kieselol. Der fertige aus 90 Ma.-% Zeolith und 10 Ma.-% SiO_2 bestehende Katalysator enthält 0,72 Ma.-% Zink und 0,035 Ma.-% Chrom.

Beispiel 6

Bindemittelfreier pulverförmiger Zeolith gemäß Beispiel 2 wird unter Rühren in eine wäßrige 0,1n Gallium-III-chlorid-Lösung eingetragen und bei 25°C unter Rühren für 8 Stunden belassen. Anschließend wird chloridfrei gewaschen und 4 Stunden bei 120°C getrocknet. Der Galliumgehalt im Zeolith beträgt 0,85 Ma.-%. Der galliumhaltige Zeolith wird gemäß Beispiel 2 mit Kieselol verformt. Der fertige Katalysator enthält 0,77 Ma.-% Gallium.

Beispiel 7

Bindemittelfreier pulverförmiger Zeolith gemäß Beispiel 2 wird unter Rühren in eine wäßrige 0,1n Lanthan-III-chlorid-Lösung eingetragen und bei 25°C unter Rühren für 8 Stunden belassen. Anschließend wird intensiv gewaschen und 4 Stunden bei 120°C getrocknet. Der Lanthangehalt im Zeolith beträgt 1,3 Ma.-%. Der lanthanhaltige Zeolith wird gemäß Beispiel 2 mit Kieselol verformt. Der fertige aus 90 Ma.-% Zeolith und 10 Ma.-% SiO_2 bestehende Katalysator enthält 1,17 Ma.-% Lanthan.

Tabelle 1

Einsatzprodukt	Propan			n-Butan		
	⊗			⊗		
Katalysator in der						
1. Reaktionszone	—	+	+	—	+	+
2. Reaktionszone	+	+	+	+	+	+
Reaktionstemperatur in °C in der						
1. Reaktionszone	—	540	540	—	535	535
2. Reaktionszone	535	535	535	500	500	500
Ausbeute in Ma.-%						
Flüssigprodukt	12,9	25,0	23,9	21,8	35,4	35,4
Gasförmiges Produkt	86,6	72,9	75,0	77,5	63,7	63,7
Kohlenstoff	0,5	2,1	1,1	0,7	0,9	0,9
Wasserstoff	1,0	1,7	1,4	1,0	3,6	3,6
Methan	21,7	24,6	20,9	13,7	14,7	14,7
Ethen	4,4	2,1	1,8	2,3	1,7	1,7
Ethan	18,4	23,7	28,3	17,3	18,7	18,7
Propen	4,5	2,4	1,9	2,4	1,2	1,2
Propan	33,6	17,1	20,0	36,2	21,8	21,8
Butene	1,0	0,6	0,2	0,9	0,2	0,2
Butane	2,0	0,7	0,5	3,7	1,8	1,8

Einsatzprodukt	Propan			n-Butan	
Σ Aromaten	12,5	24,7	23,5	20,9	35,0
Benzen	4,6	9,7	9,1	5,4	10,7
Toluen	5,3	9,7	9,6	8,6	14,4
Ethylbenzen	0,2	0,4	0,3	0,4	0,4
p-Xylen	0,4	0,7	0,7	0,9	1,3
m-Xylen	0,9	1,5	1,7	2,1	2,9
o-Xylen	0,4	0,7	0,7	1,0	1,3
Σ C ₉ -Aromaten	0,2	0,3	0,3	0,6	0,5
> C ₉ -Aromaten	0,7	1,6	1,1	1,9	3,5

Belastung: 1 g Kohlenwasserstoff pro g Katalysator und Stunde

⊗ Kohlenwasserstoff und Wasserstoff werden im Molverhältnis 4:1 eingesetzt

+ 1. Reaktionszone: K/Cr/Al-Katalysator gemäß Beispiel 1

+ 2. Reaktionszone: H-ZSM-5 gemäß Beispiel 2

Tabelle 2

Einsatzprodukt	Isobutan	⊗
Katalysator in der		
1. Reaktionszone	+	+
2. Reaktionszone	+	+
Reaktionstemperatur in °C in der		
1. Reaktionszone	535	535
2. Reaktionszone	500	500
Ausbeute in Ma.-%		
Flüssigprodukt	25,3	40,1
Gasförmiges Produkt	74,1	59,0
Kohlenstoff	0,6	0,9
Wasserstoff	1,4	3,2
Methan	16,1	14,0
Ethen	2,7	1,2
Ethan	11,8	13,0
Propen	3,4	0,9
Propan	32,8	23,5
Butene	1,1	0,1
Butane	4,8	3,1
Σ Aromaten	24,4	39,9
Benzen	6,6	11,0
Toluen	10,1	17,1
Ethylbenzen	0,5	0,4
p-Xylen	1,0	1,6
m-Xylen	2,3	3,5
o-Xylen	1,1	1,6
Σ C ₉ -Aromaten	0,7	0,7
> C ₉ -Aromaten	2,1	4,0

⊗ Kohlenwasserstoff und Wasserstoff werden im Molverhältnis 4:1 eingesetzt

+ 1. Reaktionszone: K/Cr/Al-Katalysator gemäß Beispiel 1

+ 2. Reaktionszone: H-ZSM-5 gemäß Beispiel 2

Tabelle 3

Einsatzprodukt	Propan		n-Butan		Isobutan	
Katalysator in der						
1. Reaktionszone	-	+	-	+	-	+
2. Reaktionszone	+	+	+	+	+	+
Reaktionstemperatur in °C in der						
1. Reaktionszone	-	535	-	530	-	530
2. Reaktionszone	500	500	500	500	500	500
Ausbeute in Ma.-%						
Flüssigprodukt	24,2	26,6	36,5	38,8	46,5	48,9
Gasförmiges Produkt	75,2	72,4	62,6	60,1	52,5	49,9
Kohlenstoff	0,6	1,0	0,9	1,1	1,0	1,2
Wasserstoff	2,7	2,8	3,5	3,7	5,0	4,8
Methan	16,6	16,1	14,6	14,5	16,6	16,4
Ethen	1,6	1,5	1,6	1,5	0,8	0,7
Ethan	13,4	13,2	18,5	18,3	15,7	15,3
Propen	1,4	1,3	1,1	1,1	0,8	0,7
Propan	38,2	36,2	21,4	19,8	12,5	11,1
Butene	0,3	0,3	< 0,1	0,2	< 0,1	0,1
Butane	1,0	1,0	1,8	1,0	1,0	0,8
Σ Aromaten	23,7	26,0	36,1	38,4	46,0	48,9
Benzen	6,8	8,0	10,6	11,8	12,4	13,5
Toluen	9,2	9,8	14,9	15,6	19,0	20,0
Ethylbenzen	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5
p-Xylen	0,8	0,8	1,3	1,4	1,7	1,9
m-Xylen	1,9	2,2	3,0	3,3	3,9	4,3
o-Xylen	0,8	0,8	1,3	1,3	1,8	1,9
Σ C ₉ -Aromaten	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	0,9
> C ₉ -Aromaten	3,4	3,5	4,0	3,9	6,1	5,9

Belastung: 1 g Kohlenwasserstoff pro g Katalysator und Stunde

+ 1. Reaktionszone: K/Cr/Al-Katalysator gemäß Beispiel 1

+ 2. Reaktionszone: Zn/Cr-ZSM-5 Typ gemäß Beispiel 5

Tabelle 4

Einsatzprodukt	Isobutan		n-Butan	Propan	Isobutan	
Reaktionstemperatur in °C	515	515	520	530	512	510
Belastung in g/g · h	←		1,0			→
Katalysatormischung	A + B	A + C	A + C	A + C	A + D	A + E
Ausbeute in Ma.-%						
Flüssigprodukt	29,2	47,1	37,2	26,0	46,2	45,9
Gasförmiges Produkt	69,9	51,9	61,8	73,1	52,8	53,0
Kohlenstoff	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0	1,1
Wasserstoff	2,0	4,8	3,8	3,0	4,8	4,7
Methan	15,3	16,2	14,2	16,2	16,7	16,9
Ethen	1,8	0,8	1,5	1,5	0,9	0,9
Ethan	13,2	15,4	18,3	13,4	15,7	15,6
Propen	2,5	0,9	1,1	1,3	0,9	1,0
Propan	30,6	12,4	20,8	36,4	12,8	13,0
Butene	0,7	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1
Butane	3,8	1,3	2,0	1,0	0,9	0,8
Σ Aromaten	28,5	46,5	36,7	25,6	45,7	45,3
Benzen	8,5	12,7	10,9	7,9	12,4	12,3
Toluen	10,7	19,3	15,1	9,7	18,9	18,8
Ethylbenzen	0,4	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4
p-Xylen	1,0	1,8	1,4	0,8	1,8	1,8
m-Xylen	2,3	4,0	3,1	2,1	4,1	4,0
o-Xylen	0,9	1,8	1,3	0,8	1,8	1,8
Σ C ₉ -Aromaten	0,8	0,9	0,7	0,6	0,7	0,7
> C ₉ -Aromaten	3,9	5,5	3,8	3,4	5,6	5,5

A: K/Cr/Al-Katalysator gemäß Beispiel 1

B: H-ZSM-5 gemäß Beispiel 2; A:B = 1:1 Gewichtsteile

C: Zn-ZSM-5 gemäß Beispiel 4; A:C = 1:3 Gewichtsteile

D: Ga-ZSM-5 gemäß Beispiel 6; A:D = 1:3 Gewichtsteile

E: La-ZSM-5 gemäß Beispiel 7; A:E = 1:3,5 Gewichtsteile

Tabelle 5

Anzahl der Reaktions-Regenerationszyklen	1.	12.	28.
Ausbeute in Ma.-%			
Flüssigprodukt	47,1	46,4	45,8
Gasförmiges Produkt	51,9	52,7	53,4
Kohlenstoff	1,9	0,9	0,8
Wasserstoff	4,8	4,9	4,8
Methan	16,2	16,2	16,4
Ethen	0,8	0,8	0,7
Ethan	15,4	14,7	14,3
Propen	0,9	0,9	1,0
Propan	12,4	13,5	15,1
Butene	0,1	0,1	0,1
Butane	1,3	1,6	1,0
Σ Aromaten	46,5	45,8	45,2
Benzen	12,7	12,3	12,4
Toluen	19,3	18,8	18,5
Ethylbenzen	0,5	0,5	0,5
p-Xylen	1,8	1,9	1,8
m-Xylen	4,0	3,9	3,9
o-Xylen	1,8	1,8	1,7
Σ C ₉ -Aromaten	0,9	0,9	0,8
> C ₉ -Aromaten	5,5	5,7	5,6

Reaktionstemperatur: 515–500°C

Katalysatorbelastung: 1,0 g/g · h

Katalysatormischung: A:C = 1:3 Gewichtsteile

A: K/Cr/Al-Katalysator gemäß Beispiel 1

C: Zn-ZSM-5 gemäß Beispiel 4