



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **262 020 A1**

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

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 304 885 2	(22)	13.07.87	(44)	16.11.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig – Grimma, Bahnhofstraße 3–5, Grimma, 7240, DD
 (72) Kulbe, Bernd, Dr.-Ing.; Siegel, Hans, Dr. sc.; Baeder-Bederski, Oliver, Dipl.-Chem.; Rößner, Frank, Dr. rer. nat.; Mroczek, Uwe, Dr. rer. nat.; Steinberg, Karl-Hermann, Prof. Dr. sc.; Böhm, Jürgen, Dr. rer. nat.; Spindler, Herbert, Dr. sc.; Becker, Karl, Dr. sc., DD

(54) **Verfahren zur katalytischen Herstellung von Aromaten durch dehydrierende Ethancyclisierung**

(55) Ethan, Cyclisierung, Selektivität, Benzen, Toluol, mechanisches Gemisch, H-Zeolith, hydriermetallfreie Zeolithkomponente, hydriermetallhaltige Zeolithkomponente, Katalysator

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von Aromaten durch dehydrierende Ethancyclisierung. Dieses Katalysatorsystem kann als mechanisches Gemisch oder als schichtweise Anordnung der Formlinge vorliegen.

Ansprüche:

1. Verfahren zur katalytischen Herstellung von Aromaten durch dehydrierende Ethancyclisierung an einem Katalysatorsystem, **gekennzeichnet dadurch**, daß an einem binären Katalysatorsystem aus einem edelmetallhaltigen H-Zeolithkatalysator und einem edelmetallfreien H-Zeolithkatalysator Ethan oder ethanhaltige Gemische umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der edelmetallfreie H-Zeolith ein molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 20 bis 80 besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der edelmetallhaltige H-Zeolith ein molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 20 bis 1000 besitzt und Platin oder auch eine Kombination von Elementen der siebenten und/oder achten Nebengruppe des PSE mit Platin mit Ausnahme von Fe, Co und Ni in einem Gesamtmasseanteil von 0,05 bis 5 Ma.-Anteile in % enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der edelmetallhaltige und edelmetallfreie Katalysator in einem Masseverhältnis von 0,01 bis 50 eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß Ethan oder ethanhaltige Gemische an einem Katalysatorsystem, bestehend aus edelmetallhaltigem und edelmetallfreiem H-Zeolithkatalysator, die als mechanisches Gemisch angeordnet sind, umgesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß Ethan oder ethanhaltige Gemische an edelmetallhaltigen und edelmetallfreien H-Zeolithkatalysatoren umgesetzt werden, die schichtweise angeordnet sind.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß Ethan oder ethanhaltige Gemische an edelmetallhaltigen und edelmetallfreien H-Zeolithkatalysatoren umgesetzt werden, die in Form von Formlingen mit gleichen äußeren Abmessungen eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß Ethan oder ethanhaltige Gemische an edelmetallhaltigen und edelmetallfreien H-Zeolithkatalysatoren umgesetzt werden, die in Form von Formlingen mit verschiedenen äußeren Abmessungen eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß als H-Zeolithe H-ZSM-5, H-ZSM-12 oder H-ZK-22 angewendet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umsetzung von Ethan oder ethanhaltiger Gemische bei 650 bis 1030 K durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Partialdruck des Ethans im Einsatzprodukt 10 bis 10000 kPa beträgt.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß im Ethan oder ethanhaltigen Gemisch Inertgase, CO_2 sowie Kohlenwasserstoffe enthalten sind.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Bindemittel für die H-Zeolithe oxidische oder silicatische Materialien in einer Menge bis 50 Ma.-Anteile in % eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzen, Toluol und Xylenen durch Umsetzung von Ethan an festen Katalysatoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aromatische Kohlenwasserstoffe, die Rohstoffe für eine Vielzahl von Verfahren der chemischen Industrie sind, werden zum überwiegenden Teil durch das Verfahren der katalytischen Reformierung erdölstämmiger Schwerbenzine hergestellt. Der Aufbau von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus anderen kohlenstoffhaltigen Rohstoffen wie Erdgas, Biogas oder Spaltgasen der chemischen Raffinerien wird bis heute im technischen Maßstab nicht angewendet, obwohl in der einschlägigen Literatur bereits eine Reihe von Vorschlägen existiert.

Neben Edelmetall-Trägerkatalysatoren auf Oxidbasis (J. Catal. **17**, 23 [1979]); Izv. AN SSR ser. chim 1670 [1974]) werden als Katalysatoren für den Aufbau von aromatischen Kohlenwasserstoffen bevorzugt amorphe und kristalline Aluminosilicate vorgeschlagen. So soll gemäß DE-OS 3009495 und DE-OS 3009497 die Aromatisierung von Propan bzw. Butan an Silicaten, die mit Kationen wie Ga^{3+} , Mn^{4+} , Zn^{2+} und W^{6+} modifiziert sind, gelingen.

Gemäß US-PS 4157356 ist die Umsetzung von C_3 - C_6 -Kohlenwasserstoffen an galliumhaltigen Silicaten zu Aromaten möglich. Günstig ist offensichtlich der Einsatz von ZSM-5-Zeolithen als Katalysatoren. So wird in US-PS 4120910 die Aromatisierung von Ethan in Gegenwart von Sauerstoff an Me/H-ZSM-5-Zeolithen bei 600°C beschrieben. Nach US-PS 4260839 gelingt die Ethanaromatisierung an Me/H-ZSM-5-Zeolithen auch in Abwesenheit von Sauerstoff. Auch die Aromatisierung von Ethan an Zn^{2+} -ausgetauschten siliciumreichen Pentasilen ist möglich (Neftechimija **26**, 330 [1986]). Besonders vorteilhaft soll die Aromatisierung von Ethan an galliumhaltigen ZSM-5-Zeolithen sein (US-PS 4350835). Für 588°C wird ein Ethanumsatz bis 21% bei einer Selektivität der Aromatenbildung von 56% angegeben. Den relativ günstigen Ausbeuten und Selektivitäten stehen jedoch unakzeptable Laufzeiten und hohe Methanbildungsraten gegenüber.

Nach BRAGIN (Studies in Surface Sciences and Catalysis **18**, 273 [1984] Elsevier, Amsterdam) ist die Umwandlung von Ethan bzw. Ethan/Ethen-Gemischen zu Aromaten an Pt- bzw. Pd-haltigen ZSM-ähnlichen hochmoduligen Zeolithen möglich. Nachteilig ist auch hier die kurze Standzeit des Katalysators, obwohl der Ethanumsatz gering ist.

Es wurde bereits vorgeschlagen, die Ethancyclisierung zu BTX-Aromaten auch an H-ZSM-5-Katalysatoren, die Ruthenium enthalten, vorzunehmen. Die Katalysatorlebenszeit war deutlich größer, jedoch enthielt das Reaktionsprodukt auch größere Mengen nicht aromatisierter Paraffine.

Faßt man die Nachteile der bisher vorgeschlagenen Methoden zur Aromatisierung von Ethan zusammen, so ergibt sich:

- Ist die Aromatenselektivität hoch, ist der erreichte Ethanumsatz gering;
- Ist der Ethanumsatz hoch, können mehr als 50 % nichtaromatische Verbindungen gebildet werden;
- Die günstigsten Ergebnisse wurden an großtechnisch nicht realisierbaren Katalysatorsystemen erreicht;
- Der notwendige Gehalt der eingesetzten Katalysatoren dehydrieraktiver Komponente ist höher als bei vergleichbaren technisch durchgeführten Reaktionen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von Aromaten durch dehydrierende Ethancyclisierung, bei dem Ethan oder ethanhaltige Gemische unter technisch einfachen Reaktionsbedingungen an einem Katalysatorsystem umgesetzt werden, das eine hohe Selektivität und Aktivität zur Aromatenbildung aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von Aromaten durch Ethancyclisierung zu finden, bei dem es durch Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen aktiver und selektiver Katalysatoren und geeigneter geometrischer Anordnung der Katalysatoren gelingt, Ethan unter technologisch einfachen Bedingungen mit hoher Selektivität zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umzusetzen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß an einem binären Katalysatorsystem, das aus einem edelmetallhaltigen H-Zeolith-Katalysator (Katalysator A) und aus einem edelmetallfreien H-Zeolith-Katalysator (Katalysator B) besteht, Ethan oder ethanhaltige Gemische umgesetzt werden. Der Katalysator A besteht zu mehr als 50 Masse-Anteilen in % aus einem H-Zeolith mit einem molaren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 20 bis 1000 und enthält in einem Gesamtmasseanteil von 0,05 bis 5 Ma.-% Platin oder auch eine Kombination von Elementen der siebenten und/oder achten Nebengruppe des PSE mit Platin mit Ausnahme von Fe, Co und Ni. Der Katalysator B besteht zu mehr als 60 Masse-Anteile in % aus einem H-Zeolith mit einem molaren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 20 bis 80. Das Massenverhältnis Katalysator A:Katalysator B ist größer als 0,01 und kleiner 50.

Im bevorzugten Bereich der Erfindung liegt eine Durchführung der Ethanumwandlung im Temperaturbereich von 650 bis 1030 K, einem Partialdruck des Ethans im Einsatzprodukt von 10 bis 10000 kPa und einer spezifischen Kontaktbelastung von größer als 100 v/vh; wobei neben Ethan auch andere Kohlenwasserstoffe, CO_2 und Inertgase anwesend sein können.

An die Katalysatoren werden besondere Anforderungen gestellt, um im Bereich des erfindungsgemäßen Verfahrens zu arbeiten.

So ist für den Katalysator A eine große Zahl von Oxiden, amorphen und kristallinen Aluminosilicaten als Träger geeignet, besonders gute Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn sein Gehalt an H-ZSM-5 größer als 60 Ma.-% und der Gehalt an Platin im Bereich von 0,05 bis 5 Ma.-%-Anteile in %, bezogen auf den wasserfreien Katalysator, liegt. Dabei ist es im Erfindungsbereich, wenn gewisse Teile des Platins durch Rhenium, Ruthenium, Iridium oder Osmium ersetzt werden.

Wesentlich für den Katalysator B ist, daß der Modul der stark sauren zeolithischen Komponente größer als 20 und kleiner als 80 ist. So liegt im Erfindungsbereich die Anwendung von Zeolithen des Typs H-ZSM-5, H-ZSM-11, H-ZK-22 dealuminierter H-Mordenite und dealuminierter H-Erionite.

Besonders hohe Ethanumsatzgrade, verbunden mit hoher Selektivität der Aromatenbildung werden erzielt, wenn die Katalysatoren in einem mechanischen Gemisch vorliegen. Auch eine „sandwich“-Anordnung A-B erzielt gute Ergebnisse. Ein ganz wesentliches Merkmal der Erfindung ist, daß das Einsatzprodukt keinen Wasserstoff enthalten darf. Der Gehalt an Wasserstoff beeinflusst wesentlich die Selektivität der Ethanumwandlung.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein handelsüblicher ZSM-5-Zeolith mit einem molaren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 37 wurde 10 h bei 770 K in Luft thermisch behandelt. Anschließend wurde dieser H-ZSM-5-Zeolith im Verhältnis 60 Teile Zeolith auf 40 Teile aktives Böhmitaluminiumoxidhydrat vermischt, peptisiert und durch Eintropfen des suspendierten Peptisats in Öl und Ammoniakwasser koaguliert. Das kugelförmige Koagulat wurde getrocknet und 4 h bei 700 K gegläht (Katalysator B).

Beispiel 2

Auf die gemäß Beispiel 1 hergestellten Formlinge wurden 0,5 Ma.-% Platin in Form von wäßriger Hexachloroplatinsäure durch Langzeittränkung aufgebracht (Katalysator A). 1 g des getrockneten Katalysators A in Form einer Siebfraction von 0,1 bis 0,3 mm Durchmesser wurde in einem Quarzglasdurchflußreaktor mit 8 mm Innendurchmesser im Luftstrom von 3 l/h bei 720 K behandelt und nach dem Spülen mit Stickstoff bei 720 K mit 3 l/h Wasserstoff reduziert. Danach wurde auf einen Ethanstrom von 2 l/h umgeschaltet und eine Reaktionstemperatur von 870 K eingestellt. Die mit einem Flammenionisationsdetektor (keine H_2 -Detektion) gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung des Reaktorabstroms ist in Tab. 1 angegeben.

Beispiel 3

In einem Quarzmikroreaktor von 8 mm Durchmesser wurde eine geometrische Anordnung der Katalysatoren realisiert, indem zunächst eine Schicht von 0,2 g des gemäß Beispiel 2 hergestellten Katalysators A und dann eine Schicht von 0,8 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Katalysators B durchströmt werden. Beide Katalysatoren besaßen einen Korndurchmesser von 0,1 bis 0,3 mm und wurden unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 2 aktiviert. Danach wurde ein Ethanstrom von 2,0 l/h bei 870 K an den Katalysatoren umgesetzt. Die Kohlenwasserstoffzusammensetzung des Abstroms ist in Tab. 2 aufgetragen.

Beispiel 4

0,2 g des gemäß Beispiel 2 hergestellten Katalysators A mit einem Korndurchmesser von 0,1 bis 0,2 mm, und 0,8 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Katalysators B mit einem Korndurchmesser von 0,1 bis 0,3 mm wurden intensiv mechanisch vermischt und im gleichen Reaktor unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 2 aktiviert und mit reinem Ethan ($\dot{V} = 2,0 \text{ l/h}$) bei 870 K katalytisch getestet. Die Zusammensetzung des Abstroms ist in Tab. 3 angegeben.

Beispiel 5

Bei der im Beispiel 3 angegebenen Versuchsanordnung wurde, unter sonst gleichen Bedingungen, die Strömungsrichtung des Ethans so verändert, daß zunächst der Katalysator B und danach der Katalysator A durchströmt wurde. Die Aktivierungs- und Reaktionsbedingungen entsprachen den im Beispiel 3 beschriebenen. Die Produktzusammensetzung ist aus Tab. 4 ersichtlich.

Beispiel 6

In einem Metallreaktor mit 25 mm Durchmesser wurden 15 g des Katalysators A und 60 g des Katalysators B in der jeweils ursprünglichen Kugelform mit 2 bis 4 mm Durchmesser in Form eines mechanischen Gemischs eingesetzt. Nach Aktivierung im Luftstrom mit 15 l/h für 3 h bei 800 K, Inertisierung mit Stickstoff und Reduktion im Wasserstoffstrom von 10 l/h für 2 h bei 770 K wurde auf einen Ethanstrom von 35 l/h umgeschaltet und die Temperatur auf 885 K gesteigert. Im Abstrom wurde nach 95 h Reaktionsdauer die in Tab. 5 gegebene Kohlenwasserstoffzusammensetzung festgestellt.

Tab. 1: Ergebnisse gemäß Beispiel 2 nach einer Laufzeit von 2 h bei 870 K

	Masse-Anteile in %
Ethan	54,5
Methan	12,0
Ethen	8,1
Propan/Propen	2,9
Butan/Butene	1,8
Pentane	0,3
Benzen	9,4
Toluen	7,0
C ₈ -Aromaten	2,1
höhere Aromaten	1,8

Tab. 2: Ergebnisse gemäß Beispiel 3 (Angaben in Masse-Anteile in %)

Reaktionszeit	0,5 h	2 h	10 h
Ethan	50,9	54,2	54,3
Methan	5,1	4,9	4,8
Ethen	4,8	3,8	3,9
Propan/Propen	0,5	0,4	0,3
Butan/Butene	0,2	0,2	0,1
Pentane	0,1	—	0,2
Benzen	17,7	15,6	15,4
Toluen	12,0	10,5	10,6
C ₈ -Aromaten	5,8	6,4	6,5
höhere Aromaten	2,9	3,0	2,9

Tab. 3: Ergebnisse gemäß Beispiel 4 — Angaben in Masse-Anteile in %

Reaktionszeit	2 h	10 h	20 h
Ethan	27,9	27,6	31,1
Methan	1,4	1,8	2,3
Ethen	0,1	0,2	1,4
Propan/Propen	0,2	0,1	0,3
Butan/Butene	0,1	—	0,1
Pentane	—	—	—
Benzen	28,7	29,0	27,4
Toluen	30,4	30,1	29,2
C ₈ -Aromaten	9,6	9,5	7,5
höhere Aromaten	1,4	1,3	1,3

Tab. 4: Ergebnis gemäß Beispiel 5 — Angaben in Masse-Anteile in %
Reaktionszeit 2 h

Ethan	81,8
Methan	2,7
Ethen	5,0
Propan/Propen	1,1
Butan/Buten	0,8
Benzen	4,3
Toluen	2,9
C ₈ -Aromaten	1,1
höhere Aromaten	0,3

Tab. 5: Ergebnis gemäß Beispiel 6 — Angaben in Masse-Anteile in %

Ethan	37,1	Benzen	25,2
Methan	2,0	Toluen	24,6
Ethen	1,2	C ₈ -Aromaten	7,2
C ₃	0,1	höhere Aromaten	2,5