



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **256 513 A1**4(51) **C 07 C 2/76**  
**C 07 C 15/02**  
**B 01 J 29/32****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 299 405 5

(22) 23.01.87

(44) 11.05.88

(71) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig – Grimma, Bahnhofstraße 3–5, Grimma, 7240, DD

(72) Kulbe, Bernd, Dr.-Ing.; Siegel, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Müller, Ute, Dr. Dipl.-Chem.; Rößner, Frank, Dr. Dipl.-Chem.; Steinberg, Karl-Hermann, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Böhm, Jürgen, Dr. Dipl.-Phys.; Mroczek, Uwe, Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Spindler, Herbert, Dr. Dipl.-Chem., DD

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

(55) Aromaten, Ethancyclisierung, H-Pentasilzeolith, Ruthenium

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzen, Toluol und Xylenen durch Umsetzung von Ethan an festen Katalysatoren. Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines wirtschaftlich arbeitenden Verfahrens zu o. g. Anwendung. Die Aufgabe besteht in der Erzielung einer hohen Umsatzrate bei hoher Selektivität und günstigem Aktivitäts-Zeit-Verhalten. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Ethan an einem Katalysator bei erhöhter Temperatur von etwa 650 bis 980 K umgesetzt wird, indem ein Katalysator verwendet wird, der zu mehr als 50 Ma.-% aus einem H-Pentasilzeolith mit einem molaren  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis größer als 14,5 und kleiner als 80 besteht und Ruthenium oder auch eine Kombination von Ruthenium mit Platin, Rhodium, Iridium, Osmium und Rhenium in einem Gesamt-Masse-Anteil von 0,05 bis 1,0% enthält.

**Patentanspruch:**

1. Verfahren zur katalytischen Herstellung von Aromaten durch Ethancyclisierung an Zeolithen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Ethan oder ethanhaltige Gasgemische bei 650 bis 980K an einem Katalysator, der zu mehr als 50 Ma.-% aus einem H-Pentasilzeolith mit einem molaren  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis größer als 14,5 und kleiner als 80 und dem Rest aus Bindemittel besteht und Ruthenium oder auch eine Kombination der Elemente Ru, mit Pt, Rh, Os, Ir und Re in einem Gesamtmasseanteil von 0,05 bis 1,0% enthält, wobei der Ru-Gehalt mindestens 30 Atom-% beträgt, umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die spezifische Ethanbelastung größer als 100v/vh ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Partialdruck des Ethans im Rohstoff 10 bis 1000kPa beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als H-Pentasilzeolithe H-ZSM-5, H-ZSM-11 oder H-ZK-22 angewendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Bindemittel für den H-Pentasilzeolith oxidische oder silikatische Materialien in einer Menge bis 49Ma.-% eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ruthenium bzw. die Metallkombination von Ruthenium mit Pt, Rh, Os, Ir und Re auf der Zeolith- und/oder Bindemittelkomponente dispergiert ist.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein 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 wesentliche Rohstoffe eines ganzen Zweiges der chemischen Industrie sind, werden zum überwiegenden Teil durch das Verfahren des katalytischen Reformierens erdölstämmiger Rohbenzine hergestellt. Der wünschenswerte Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe aus alternativen Rohstoffen, wie Erdgas, Biogas oder Abfallkohlenwasserstoffen der chemischen Raffinerien ist bis heute in technischem Maßstab nicht angewendet, obwohl eine Reihe von Vorschlägen in der Literatur dazu existiert.

Neben Edelmetall-Trägerkatalysatoren auf Oxidbasis (J. Catal. 17, 23 [1970]) werden als Katalysatoren für den Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe bevorzugt amorphe und kristalline Alumosilikate vorgeschlagen. So soll gemäß DE-OS 3009495 und DE-OS 3009497 die Aromatisierung von Propan bzw. Butan an Silikaten mit eingebrachten Metallkationen wie  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{W}^{6+}$  gelingen. Dabei soll die Selektivität der Aromatenbildung jedoch nur 40% der umgesetzten Paraffine betragen. Gemäß US-PS 4157356 ist die Umsetzung von  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_8$ -Kohlenwasserstoffen an galliumhaltigen Silikaten zu Aromaten möglich, wobei aus Isobutan eine selektive Aromatenbildung bis zu 22% erreicht werden kann.

Günstig ist offensichtlich der Einsatz von ZSM-5-Zeolithen als Katalysatoren. So werden in US-PS 3775501 die Aromatisierung von  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Olefinen und -Paraffinen an H-ZSM-5- oder Me-ZSM-5-Zeolithen bei Temperaturen bis 515°C beschrieben, wobei die schwieriger umzusetzenden Paraffine mit maximal 30% Ausbeute zu Aromaten reagieren können. Besonders vorteilhaft für die Aromatisierung von Ethan (US-PS 4350835) soll die Reaktion an galliumhaltigen ZSM-5-Zeolithen sein. Für 588°C wird ein Ethanumsatz bis 21% bei einer Selektivität der Aromatenbildung von 56% angegeben. Auch in den Schriften EP-PS 107875, 107876 sowie 050021 werden galliumhaltige ZSM-Zeolithe als Katalysatoren für die Ethanumwandlung beansprucht. Die relativ günstigen Angaben über die Aromatenausbeute stehen jedoch unakzeptablen Laufzeiten und auch recht hohen Methanbildungsraten gegenüber.

An Pt- bzw. Pd-haltigen H-ZSM-5-Zeolithen soll gemäß BRAGIN u. a. (Studies in Surface Sciences and Catalysis 18, 273 [1984], Elsevier, Amsterdam) die Umwandlung von Ethen/Ethan-Gemischen zu Aromaten möglich sein. Diese haben den Nachteil, daß nur bei niedrigen Katalysatorbelastungen und mit geringen Umsatzgraden und auch nur bei niedrigen Katalysatorlebensdauern Ethan umgesetzt werden kann.

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

- Ist die Aromatenselektivität hoch, ist der erreichbare Ethanumsatz niedrig.
- Ist der Ethanumsatz hoch, werden durch unselektive Nebenreaktionen mehr als 50% andere Kohlenwasserstoffe gebildet.
- Für eine technische Anwendung ausreichend hohe spezifische Katalysatorbelastungen sind bisher an keinem Katalysator realisierbar.
- Die Lebensdauer des Katalysators ist bisher für praktische Anwendungen zu gering.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein für großtechnische Zwecke wirtschaftliches Verfahren zu finden, bei dem es durch Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen und Verwendung eines festen Katalysators gelingt, Ethan unter technologisch einfachen Bedingungen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umzusetzen.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Umwandlung von Ethan zu aromatischen Kohlenwasserstoffen an festen Katalysatoren mit hoher Umsatzrate und gleichzeitig hoher Selektivität bei hoher spezifischer Katalysatorbelastung und günstigem Aktivitäts-Zeit-Verhalten.

Die Aufgabe der Erfindung wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Ethan an einem Katalysator bei erhöhter Temperatur von ca. 650 bis 980 K umgesetzt wird, indem ein Katalysator verwendet wird, der zu mehr als 50 Ma.-% aus einem H-Pentasilzeolith mit einem molaren  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis größer als 14,5 und kleiner als 80 besteht und Ruthenium oder auch eine Kombination von Ruthenium mit Platin, Rhodium, Iridium, Osmium und Rhenium in einem Gesamt-Masse-Anteil von 0,05 bis 1,0% enthält. Im bevorzugten Bereich der Erfindung liegt eine Durchführung der Ethanumsetzung mit einem Partialdruck des Ethans im Rohstoff von 10 bis 1000 kPa, wobei neben Ethan im Rohstoff Inertgase, Wasserstoff,  $\text{CO}_2$ , aber auch Ethen und Methan anwesend sein können, und einer spezifischen Ethanbelastung größer als 100 v/vh.

An den Katalysator werden besondere Anforderungen gestellt, um im Bereich des erfindungsgemäßen Verfahrens zu arbeiten. Wesentlich ist z. B., daß sein Gehalt an H-Pentasilzeolith größer als 50 Ma.-% und der Modul größer als 14,5 jedoch kleiner als 80 sind. So liegt im Erfindungsbereich die Anwendung von Zeolithen des Typs H-ZSM-5, H-ZSM-11, H-ZK-22; davon nicht erfaßt wird die Anwendung von Zeolithen des Silikalittyps oder auch von anionen- oder metallkationen-modifizierten ZSM-5-, ZSM-11- und ZK-22-Zeolithen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß besonders günstige Leistungen des Verfahrens hinsichtlich des Ethan-Umsatzgrades, der Selektivität der Aromatenbildung und auch des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens erzielt werden, wenn der Katalysator Ruthenium in günstiger Verteilung über den gesamten Katalysator, bestehend aus Bindemittel und Zeolithkomponente, enthält. Dabei können bis zu 70 Atom-% des Rutheniums durch Platin, Rhodium, Osmium, Iridium oder Rhenium ersetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Rutheniumgehalt von 0,4 bis 0,9 Ma.-%.

## Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Die Erfindung zur katalytischen Herstellung von Aromaten durch Ethancyclisierung verwendet das Element Ruthenium als Katalysator, das bis zu 70 Atom-% durch Pt, Rh, Os, Ir und/oder Re ersetzt werden kann. Der Gesamtanteil dieser Metalle an dem zu mehr als 50 Ma.-% aus einem H-Pentasilzeolithen und dem Rest aus Bindemittel bestehenden Katalysator beträgt 0,05 bis 1,0%. Erfindungsgemäß arbeitet das Verfahren in einem Temperaturbereich von 650 K bis 980 K an einem festen Katalysator, dessen H-Pentasilzeolith ein molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis größer als 14,5 und kleiner als 80 aufweist.

Bevorzugt wird das Verfahren bei einer spezifischen Ethanbelastung größer als 100 v/vh bei einem Partialdruck des Ethans im Rohstoff von 10 bis 1000 kPa durchgeführt.

Geeignete H-Pentasilzeolithe sind die des Typs H-ZSM-5, H-ZSM-11 und H-ZK-22. Als Bindemittel werden oxidische oder silikatische Materialien mit einem Anteil bis zu 49 Ma.-% eingesetzt. Besonders hohe Ethan-Umsatzgrade, hohe Selektivität der Aromatenbildung sowie ein sehr gutes Aktivitäts-Zeit-Verhalten werden erzielt, wenn das Ruthenium und gegebenenfalls die genannten Austauschmetalle auf dem Zeolith und/oder dem Bindemittel in feiner Dispersion vorliegen.

### Beispiel 1

Ein handelsüblicher ZSM-5-Zeolith mit einem molaren  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 37 wurde 7 h bei 750 K in Luft thermisch behandelt. Anschließend wurde dieser H-ZSM-5-Zeolith im Verhältnis 60 Teile Zeolith auf 40 Teile aktives Böhmitaluminiumoxidhydroxid (bezogen auf trockene Substanzen) vermischt, peptisiert und durch Eintropfen des suspendierten Peptisats in Öl und Ammoniakwasser koaguliert. Das kugelförmige Koagulat wurde getrocknet und 4 h bei 700 K geölt.

Auf die gemäß Beispiel 1 hergestellten Formlinge wurden 0,7 Ma.-% Ru in Form von salzsaurer  $\text{RuCl}_3$ -Lösung durch Langzeitränkung aufgebracht. 12 g des getrockneten Katalysators wurden in einem Quarzglasdurchflußreaktor mit 1,8 cm Innendurchmesser 5 h im Luftstrom von 5 l/h bei 750 K behandelt und anschließend nach Inertisierung mit Ar 3 h mit 5 l  $\text{H}_2$ /h bei 700 K reduziert. Dann wurde auf einen Strom von 18 l Ethan/h umgeschaltet und dabei die Katalysatortemperatur auf 860 K einreguliert. Der on-line gekoppelte Gaschromatograph wies die in Tab. 1 a zusammengestellte Zusammensetzung des Reaktorabstromes (ohne  $\text{H}_2$ -Detektion) aus. Eine der Probenahme nachgeschaltete Kondensation bei 273 K lieferte pro Stunde 21 g einer Flüssigkeit der in Tab. 1 b gegebenen Zusammensetzung.

**Tabelle 1 a:** Zusammensetzung des Reaktorstromes

Reaktionsdauer, h	1	10	20
Butan, Ma.-%	22,3	26,1	28,0
Methan, Ma.-%	0,4	0,3	0,3
Ethen, Ma.-%	0,1	0,1	0,1
Propan, Ma.-%	0,4	0,2	0,1
Butane, Ma.-%	0,9	0,8	0,8
$\text{C}_5$ -KW, Ma.-%	0,3	0,2	0,2
Benzen, Ma.-%	36,1	34,4	33,6
Toluen, Ma.-%	32,3	31,6	30,7
$\text{C}_8$ -Aromaten, Ma.-%	5,8	4,9	4,8
Sonstige KW, Ma.-%	1,4	1,2	1,2

**Tabelle 1b: Kondensatzzusammensetzung**

Reaktionsdauer, h	1	10	20
i-Pentan, Ma.-%	0,02	0,02	0,02
n-Pentan, Ma.-%	0,10	0,10	0,10
Benzen, Ma.-%	48,2	49,4	49,5
Toluen, Ma.-%	44,1	44,4	44,9
o-Xylen, Ma.-%	0,8	0,7	0,6
m-Xylen, Ma.-%	0,7	0,6	0,5
p-Xylen, Ma.-%	4,1	3,2	3,0
Ethylbenzen, Ma.-%	9,2	1,0	0,9
C <sub>9</sub> -Aromaten, Ma.-%	0,8	0,6	0,5

**Beispiel 2**

Auf die gemäß Beispiel 1 hergestellten Formlinge wurden 0,48 Ma.-% Ru und 0,19 Ma.-% Pt durch gemeinsame Langzeittränkung aus salzsaurer RuCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lösung aufgebracht. In einem Metallreaktor wurden 25 ml des vorgetrockneten Katalysators unter den gleichen Bedingungen wie der Katalysator in Beispiel 2 aktiviert. Nach der Behandlung mit Wasserstoff wurde ein Gemisch aus 4 Teilen N<sub>2</sub>, 1 Teil CO<sub>2</sub> und 1 Teil Ethen bei 1,5 MPa Gesamtdruck und einer spezifischen Ethan-Volumengeschwindigkeit von 1200 NI/h bei 815 K an dem Katalysator umgesetzt.

Die Kohlenwasserstoffzusammensetzung im Abstrom enthält Tab. 2.

**Tabelle 2: Zusammensetzung der gebildeten Kohlenwasserstoffe**

Reaktionsdauer, h	10	50	150	300
Methan, Ma.-%	0,3	0,1	0,1	0,1
Ethan, Ma.-%	20,7	26,8	27,3	29,0
Propan, Ma.-%	0,3	0,1	0,1	0,1
i-Butan, Ma.-%	0,3	0,2	0,2	0,2
n-Butan, Ma.-%	0,5	0,4	0,4	0,3
i-Pentan, Ma.-%	0,1	0,1	—	—
n-Pentan, Ma.-%	0,2	0,1	0,1	0,1
Benzen, Ma.-%	35,8	33,2	33,0	32,7
Toluen, Ma.-%	32,6	31,1	30,9	30,4
C <sub>8</sub> -Aromaten, Ma.-%	7,3	6,1	6,1	5,7
Sonstige KW, Ma.-%	1,9	1,8	1,8	1,4

**Beispiel 3**

Dieses Beispiel zeigt zum Vergleich die Ergebnisse einer nicht erfindungsgemäßen Variante.

Ein handelsüblicher ZSM-11-Zeolith mit einem molaren SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 22 wurde im Autoklaven mit 0,2 m GaCl<sub>3</sub>-Lösung im Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis 1:4 für 120 h bei 440 K behandelt. Nach Filtration, Waschen und Trocknen wurden 0,5 Ma.-% Pt in Form von salzsaurer H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lösung aufgebracht. Das getrocknete Material wurde verpreßt, zerkleinert und auf eine Kornfraktion von 0,4 bis 0,6 mm Durchmesser gebracht.

12 ml dieses Katalysators wurden im Quarzdurchflußreaktor gemäß den Angaben in Beispiel 2 aktiviert und mit reinem Ethan katalytisch getestet. Die Zusammensetzung des Abstromes ist in Tab. 3 angegeben.

**Tabelle 3: Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Abstrom**

Reaktionszeit, h	1	5	10
Ethan, Ma.-%	83,7	96,3	99,2
Methan, Ma.-%	4,1	2,0	0,2
Ethen, Ma.-%	1,3	0,4	0,2
Propan, Ma.-%	0,1	—	—
Butane, Ma.-%	0,1	—	—
C <sub>5</sub> -KW, Ma.-%	1,4	0,1	—
Benzen, Ma.-%	6,4	0,8	0,2
Toluen, Ma.-%	2,0	0,2	0,1
C <sub>8</sub> -Aromaten, Ma.-%	0,1	—	—
Sonstige KW, Ma.-%	0,8	0,2	0,1