



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 281 T2 2005.07.07**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 070 032 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 1/20**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 281.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/07311**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 915 233.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/051548**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.04.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **14.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.01.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.07.2005**

(30) Unionspriorität:

55486 06.04.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

ExxonMobil Oil Corp., Fairfax, Va., US

(72) Erfinder:

BROWN, Harold, Stephen, Princeton, US; GREEN, Arthur, Larry, Mickleton, US; MATHIAS, Fischer, Mark, Pittsford, US; OLSON, Harold, David, Pennington, US; SHINNAR, Reuel, Great Neck, US; WARE, Adams, Robert, Wyndmoor, US; WEBER, Alois, William, Marlton, US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LEICHTBENZIN**

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 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von leichten Olefinen, die reich an Ethylen sind, aus Methanol und Dimethylether.

[0002] In den letzten Jahrzehnten hat bei der Herstellung von synthetischen Fasern, Kunststoffen und Kautschuk ein beachtliches Wachstum stattgefunden. Dieses Wachstum beruht zu einem sehr großen Maße und wird gefördert durch das sich vergrößernde Angebot an billigen petrochemischen Rohmaterialien wie Ethylen, Propylen und anderen Olefinen mit 4 und 5 Kohlenstoffatomen. Mit diesem Wachstum geht ein steigender Bedarf an Alkylat einher, das durch Umsetzung von Olefinen mit Isobutan hergestellt wird, zur Verwendung als Komponente von Benzin mit hoher Oktanzahl.

[0003] Der aufkeimende Bedarf an Olefinen, insbesondere Ethylen, Propylen und Butenen, hat natürlich zu Zeiträumen der Verknappung geführt, was zu wesentlichen Preiserhöhungen bei den Einsatzmaterialien für die kommerzialisierten Technologien geführt hat. Diese Einsatzmaterialien sind vornehmlich C₂- bis C₄-Paraffine, die zusammen mit Erdgas und/oder paraffinischem Straight Run-Naphtha hergestellt werden. Diese Einsatzmaterialien können wesentlich teurer als Methan sein, was es wünschenswert macht, wirksame Mittel zur Umsetzung von Methan in Olefine bereitzustellen.

[0004] Die Umsetzung von Methan zu Methanol gefolgt von der Umsetzung von Methanol zu leichten Olefinen gehört zu den ökonomischsten Wegen zur Herstellung von leichten Olefinen aus Methan. Dabei ist bekannt, dass Methanol oder Methylether durch Kontakt bei bestimmten Bedingungen mit bestimmten Typen von kristallinen Zeolithmaterialien katalytisch zu olefinhaltigen Kohlenwasserstoffmischungen umgesetzt werden können. Die US-A-4 025 575 und US-A-4 038 889 offenbaren z.B. Verfahren, durch die Methanol und/oder Methylether über einem Zeolithkatalysator mit einem Einschränkungssindex (Constraint Index) 1-12, insbesondere ZSM-5, zu einem olefinhaltigen Produkt umgesetzt werden können. Tatsächlich setzt ZSM-5 mit einer verlängerten Katalysatorlebensdauer, bevor eine Katalysatorregenerierung notwendig wird, Methanol und/oder Methylether zu Kohlenwasserstoffen um, die eine relativ hohe Konzentration an leichten Olefinen enthalten.

[0005] Es ist auch berichtet worden, dass andere Typen von Zeolithkatalysatoren verwendet werden können, um Methanol und/oder Methylether zu olefinhaltigen Kohlenwasserstoffprodukten umzusetzen, die noch höhere Anteile an leichten Olefinen enthalten, als sie bereits mit ZSM-5 erhalten wurden. Zum Beispiel offenbart die US-A-4 079 095, dass Zeolithe des Erionit-Offretit-Chabazit-Typs und insbesondere ZSM-34 brauchbar eingesetzt werden können, um die Umsetzung von Methanol und/oder Methylether zu Produkten zu fördern, die eine größere Menge von Ethylen und Propylen umfassen. Obwohl Katalysatoren vom Typ Erionit-Offretit-Chabazit für die Herstellung von leichten Olefinen hoch selektiv sind, neigen Zeolithe mit kleineren Poren dazu, im Vergleich mit ZSM-5 schnell zu altern, wenn sie für die Methanol/Methylether-Umsetzung verwendet werden.

[0006] Die US-A-4 677 242 und die US-A-4 752 651 offenbaren die Umsetzung von Methanol zu C₂- bis C₄-Olefinen über verschiedenen Silicoaluminophosphaten und "nicht-zeolithischen Molekularsieben" (wie Metallaluminophosphaten) und lehren, dass die Zugabe von Verdünnungsmitteln, wie aromatischen Materialien, die eine kinetischen Durchmesser größer die Porengröße des Molekularsiebs haben, das Ethylen-zu-Propylen-Verhältnis in dem Produkt erhöht.

[0007] T. Mole, G. Bett und D.J. Seddon, Journal of Catalysis 84, 435 (1983) offenbaren, dass die Gegenwart von aromatischen Verbindungen die Zeolith-katalysierte Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen beschleunigen kann. Der Artikel berichtet von Ethylenausbeuten von 5 bis 22 %, wenn Methanol katalytisch in der Gegenwart von Benzol oder Toluol über ZSM-5 bei Subatmosphärendruck, 279 bis 350 °C und 100%igem Methanolumsatz umgesetzt wird.

[0008] Die US-A-4 499 314 offenbart, dass die Zugabe von verschiedenen Promotoren, einschließlich aromatischen Verbindungen wie Toluol, die Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen über Zeolithen wie ZSM-5, die eine ausreichende Porengröße haben, um die Sorption und Diffusion des Promotors zu ermöglichen, beschleunigt. Insbesondere lehrt die US-A-4 499 314, dass der erhöhte Umsatz, der sich aus der Zugabe des Promotors ergibt, die Verwendung von weniger strengen Bedingungen ermöglicht, insbesondere niedrigeren Temperaturen, die die Ausbeute an niederen Olefinen erhöhen (Spalte 4, Zeilen 17 bis 22). Somit vermindert in Beispiel 1 der Patentschrift die Zugabe von Toluol als Promotor die Temperatur, die notwendig ist, um einen vollständigen Umsatz von Methanol zu erreichen, von 295 auf 288 °C, während die Ethylenausbeute von 11 auf 18 Gew.-% erhöht wird. In den Beispielen der US-A-4 499 314 wird das Methanoleinsatzmaterial mit Wasser und Stickstoff so verdünnt, dass der Methanolpartialdruck kleiner als 2 psia (13,8 kPa) ist.

[0009] Trotz der Kenntnis von Methanolumsetzungsverfahren, die eine Vielzahl von Zeolithkatalysatoren und Verfahrensbedingungen einsetzen, besteht ein anhaltender Bedarf an der Entwicklung neuer Verfahren, die zur selektiven Umsetzung einer organischen Charge, die Methanol und/oder Dimethylether umfasst, zu Leichtolefinprodukten und insbesondere Ethylen geeignet sind. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, diesen Bedarf zu befriedigen.

[0010] Die vorliegende Erfindung besteht in einem Verfahren zur Umsetzung von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu einem Produkt, das C_2 - bis C_4 -Olefine enthält, das den Schritt umfasst, bei dem Einsatzmaterial, das Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol umfasst, mit Katalysator in Kontakt gebracht wird, der poröses kristallines Material umfasst, wobei der Kontaktierschritt in Anwesenheit von co-zugeführter aromatischer Verbindung bei Umsetzungsbedingungen durchgeführt wird, die eine Temperatur von 350 bis 480 °C und einen Methanolpartialdruck über 10 psia (70 kPa) einschließen, das poröse kristalline Material eine Porengröße größer als der kritische Durchmesser der aromatischen Verbindung hat und die aromatische Verbindung der Alkylierung durch Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol bei den Umsetzungsbedingungen zugänglich ist.

[0011] Vorzugsweise ist das molare Verhältnis von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu aromatischer Verbindung größer als 5 : 1 und kleiner als 300 : 1. Bevorzugter ist das molare Verhältnis von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu aromatischer Verbindung von 5 : 1 bis 250 : 1. Insbesondere ist das molare Verhältnis von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu aromatischer Verbindung von 10 : 1 bis 150 : 1.

[0012] Vorzugsweise schließen die Umsetzungsbedingungen eine Temperatur von 400 bis 480 °C ein.

[0013] Vorzugsweise sind die Umsetzungsbedingungen so, dass die Methanolumsatzrate kleiner als 90 % und bevorzugter kleiner als 80 % ist.

[0014] Vorzugsweise weist das poröse kristalline Material eine Porengröße von 5 bis 7 Å auf.

[0015] Vorzugsweise ist das poröse kristalline Material ein Alumosilikatzeolith und insbesondere ZSM-5. Vorzugsweise hat der Katalysator einen α -Wert von weniger als 10 und bevorzugter weniger als 2.

[0016] Vorzugsweise hat das poröse kristalline Material einen Diffusionsparameter für 2,2-Dimethylbutan von 0,1 bis 20 s⁻¹, bestimmt bei einer Temperatur von 120 °C und einem 2,2-Dimethylbutandruck von 60 Torr (8 kPa).

[0017] Vorzugsweise hat das poröse kristalline Material einen Diffusionsparameter von 0,2 bis 5 s⁻¹.

[0018] Vorzugsweise enthält der Katalysator Koks oder Oxidmodifizierungsmittel ausgewählt aus Oxiden von Bor, Magnesium, Silicium und insbesondere Phosphor.

[0019] Vorzugsweise enthält der Katalysator 0,05 bis 20 Gew.-% und bevorzugter 1 bis 10 Gew.-% des Koks oder des Oxidmodifizierungsmittels auf elementarer Basis.

[0020] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur selektiven Umsetzung von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu C_2 - bis C_4 -Olefinen, insbesondere Ethylen, über porösem kristallinem Katalysator und in Anwesenheit von co-zugeführter aromatischer Verbindung, die einen kritischen Durchmesser kleiner als die Porengröße des Katalysators hat und die der Alkylierung durch das Methanol oder den Dimethylether im Gemisch mit Methanol bei den Umsetzungsbedingungen zugänglich ist, als Co-Einsatzmaterial. Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von dem in der US-A-4 499 314 oben diskutierten dadurch, dass ein im Wesentlichen wasserfreies Methanoleinsatzmaterial mit einem Zeolithkatalysator wie ZSM-5 in Anwesenheit von reaktiver aromatischer Verbindung bei einer relativ hohen Temperatur von 350 bis 480 °C und einem relativ hohen Methanolpartialdruck über 10 psia (70 kPa) in Kontakt gebracht wird. Das Methanol kann verschiedene Mengen Wasser enthalten, im Gegensatz zu anderen Verfahren ist aber Dampf als Co-Einsatzmaterial nicht notwendig und hat keine schädliche Wirkung. Außerdem werden die Verfahrensbedingungen vorzugsweise so eingestellt, dass der Methanolumsatz kleiner als 90 % und bevorzugter kleiner als 80 ist. Auf diese Weise ist gefunden worden, dass Ethylenselektivitäten über 30 Gew.-% erreicht werden können, im Vergleich mit den in der US-A-4 499 314 beschriebenen Ethylenselektivitäten von 18 bis 25 Gew.-%.

[0021] Ohne an eine beliebige Theorie der Betriebsweise gebunden sein zu wollen, scheint sich die Ethylens-

elektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß unserer Beobachtung dadurch zu ergeben, dass praktisch das gesamte Ethylen, das über den katalytischen partiellen Umsatz von Methanol zu leichten Olefinen unter Verwendung von Zeolithkatalysatoren hergestellt wird, durch Backcracking von ethylaromatischen Intermediaten abgeleitet ist. Es wird angenommen, dass die Bildung von solchen ethylaromatischen Intermediaten bei dem vorliegenden Verfahren durch einen Mechanismus gefördert wird, bei dem die aromatische Verbindung quasi als Katalysator bei der Umsetzung von zwei Molekülen Methanol in ein Molekül Ethylen wirkt. Somit ist die Methylierung von Aromaten mit Methanol in Zeolithen wie ZSM-5 eine gut bekannte, schnelle Reaktion. Die Produktpolymethylbenzole sind stabil, jedoch zu groß, um die Poren des Katalysators leicht zu verlassen. Obwohl sie relativ langsam ist, ist die nächste erwartete Reaktion eines Polymethylaromaten die Skelettisomerisierung zu einem gemischten Methyl-Ethyl-Aromaten. Sobald sie gebildet sind, unterliegen Ethylaromaten einer schnellen Crackreaktion unter Bildung von Ethylen und dem co-katalytischen aromatischen Ring.

[0022] In dem in der US-A-4 499 314 beschriebenen Verfahren ist das Toluol-Co-Einsatzmaterial lediglich ein Promotor, um die Reaktion zu starten. Wenn Methanol über dem gleichen Katalysator bei 288 °C in Anwesenheit oder in Abwesenheit von Toluol umgesetzt wird, gibt es wenig Unterschied in der erhaltenen Ethylenselektivität. Außerdem ergibt ein Verfahren, das den gleichen Katalysator, wie er in der US-A-4 499 314 verwendet wird, bei der gleichen Temperatur (288 bis 295 °C), bei hohem Druck (90 psia, 620 kPa) und größer 50 % Methanolumsatz verwendet, wenig oder keine Olefine. Im Gegensatz dazu hält das erfindungsgemäße Verfahren infolge Reaktordrücken nahe 100 psia (690 kPa) unerwarteterweise eine fast konstante Ethylenselektivität bei 80 % Methanolumsatz aufrecht.

[0023] Zusätzlich zeigt die hier beschriebene Erfindung unerwarteterweise, dass Co-Zufuhrmaterialaromaten als neuartige Kontrollmechanismen für die Ethylenausbeute verwendet werden können. Eine Erhöhung der Menge von Co-Zufuhrmaterialaromaten von 0 auf 5 Gew.-% erhöht die Selektivität zu Ethylen bei konstanten Bedingungen und konstantem Umsatz. Weil nur eine geringe Menge notwendig ist, wird mit geringen Kosten für den Betreiber die Verwendung eines aromatischen Co-Einsatzmaterials als Kontrollmechanismus einfach erreicht.

[0024] Jedes beliebige Methanoleinsatzmaterial, das mindestens 60 Gew.-% Methanol enthält, kann verwendet werden, um Methanol zur erfindungsgemäßen Verwendung bereitzustellen. Im Wesentlichen reines Methanol, wie wasserfreies Methanol mit Industriereinheit, ist in hohem Grade geeignet. Rohmethanol, das üblicherweise 12 bis 20 Gew.-% Wasser enthält, oder eine noch verdünntere Lösung, könnte ebenfalls verwendet werden. Die Anwesenheit von Wasser als Verdünnungsmittel, um den Methanolpartialdruck zu vermindern, ist jedoch nicht notwendig. Spuren Mengen (< 1 Gew.-%) von nicht-aromatischen organischen Verunreinigungen, wie höheren Alkoholen, Aldehyden oder anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen haben eine geringe Wirkung auf die erfindungsgemäße Umsetzungsreaktion und können in dem Methanoleinsatzmaterial enthalten sein.

[0025] Neben Methanol kann das nicht-aromatische Reaktanteinsatzmaterial Dimethylether umfassen. Wenn diese Komponente anwesend ist, kann sie bis 100% des nicht-aromatischen organischen Reaktanteinsatzmaterials ausmachen, oder Dimethylether kann mit Methanol gemischt werden, um das nicht-aromatische Reaktanteinsatzmaterial zu bilden. Für die Zwecke dieser Erfindung ist vorgesehen, Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol in dem Einsatzmaterial direkt zu einer Kohlenwasserstoffmischung umzusetzen, die durch einen hohen Gehalt an leichten Olefinen, insbesondere Ethylen, gekennzeichnet ist. Mengen von Dimethylether, die bei der Umsetzungsreaktion gebildet werden, können jedoch auch gewonnen und mit frischem organischen Reaktanteinsatzmaterial zurückgeführt werden.

[0026] Das aromatische Co-Einsatzmaterial kann aus einer Vielzahl von Quellen stammen, und selbst wesentliche Mengen von nicht-aromatischen organischen Komponenten haben einen geringen Einfluss auf die katalytische Rolle des aromatischen Co-Einsatzmaterials. Aus diesem Grunde ist jeder beliebige organische Einsatzmaterialstrom, der > 10 Gew.-% Aromaten enthält, die einen kritischen Durchmesser kleiner als die Porengröße des Katalysators haben, um so in der Lage zu sein, leicht in die Katalysatorporen zu diffundieren, zur Verwendung als das aromatische Co-Einsatzmaterial bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet. Diese schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf, Benzol, Toluol, Xylol, C₉⁺-Reformatströme, leichte Reformate, Vollbereichsreformate oder jede beliebige destillierte Fraktion derselben, Coker-Naphtha oder jede beliebige destillierte Fraktion desselben, FCC-Naphtha oder jede beliebige destillierte Fraktion desselben, und von Kohle abgeleitete Aromaten. Ein Teil der notwendigen aromatischen Verbindung kann auch in-situ durch Aromatisierung des Methanol-Einsatzmaterials hergestellt werden. Die Gegenwart von Verunreinigungen, wie Stickstoff- und Schwefelverbindungen, Dienen und Styrolen in der aromatischen Komponente kann mit geringem Einfluss toleriert werden, wenn Wirbel- oder Bewegtbettausführungen der Erfindung eingesetzt werden.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform macht Toluol etwas von dem oder den gesamten aromatischen Anteil des Einsatzmaterials aus.

[0028] Das molare Verhältnis von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu aromatischer Verbindung ist normalerweise größer als 5 : 1, weil höhere Konzentrationen an aromatischer Verbindung zu übermäßigem Verkoken, erhöhten Volumina der Abtrenn- und Rückführströme und minimalem Gewinn der chemischen Gesamtselektivitäten führen. Darüber hinaus wird das molare Verhältnis von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu aromatischer Verbindung normalerweise unter 300 : 1 gehalten, weil geringere Konzentrationen von aromatischer Verbindung zu einer sehr geringen oder keiner spürbaren Verbesserung der Ethylenselektivität des Verfahrens führen. Die notwendige Menge von aromatischer Verbindung verringert sich jedoch mit höherem Druck, sodass es bei hohem Druck möglich ist, eine signifikante Verbesserung der Ethylenselektivität mit molaren Verhältnissen von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu aromatischer Verbindung oberhalb von 300 : 1 zu erreichen. Vorzugsweise ist das molare Verhältnis von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu aromatischer Verbindung von 5 : 1 bis 250 : 1, bevorzugter von 10 : 1 bis 150 : 1.

[0029] Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysator ist ein porösen kristallines Material, das eine Porengröße größer als der der kritische Durchmesser der aromatischen Verbindung als Co-Einsatzmaterial hat. Bevorzugte Katalysatoren sind poröse kristalline Materialien mit einer Porengröße von 5 bis 7 Å, und insbesondere Aluminosilikatzeolithe mit mittlerer Porengröße. Eine übliche Definition für Zeolithe mit mittlerer Porengröße ist der Constraint Index-Test, der in der US-A-4 016 218 beschrieben ist. Dabei haben Zeolithe mit mittleren Poren eine Constraint Index von 1 bis 12, bestimmt bei dem Zeolithen allein ohne die Einführung von Modifizierungsmitteln und vor jedweder Behandlung, um die Diffusionsfähigkeit des Katalysators einzustellen. Neben Aluminosilikaten mit mittlerer Porengröße können andere saure Metallosilikate mit mittlerer Porengröße, wie Silicoaluminophosphate (SAPOs) bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

[0030] Besondere Beispiele für geeignete Zeolithe mit mittlerer Porengröße schließen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48 und MCM-22 ein, wobei ZSM-5 und ZSM-11 besonders bevorzugt sind.

[0031] Der Zeolith ZSM-5 und dessen konventionelle Herstellung sind in der US-A-3 702 886 beschrieben. Zeolith ZSM-11 und dessen konventionelle Herstellung sind in der US-A-3 709 979 beschrieben. Zeolith ZSM-12 und dessen konventionelle Herstellung sind in der US-A-3 832 449 beschrieben. Zeolith ZSM-23 und dessen konventionelle Herstellung sind in der US-A-4 076 842 beschrieben. Zeolith ZSM-35 und dessen konventionelle Herstellung sind in der US-A-4 016 245 beschrieben. ZSM-48 und dessen konventionelle Herstellung werden in der US-A-4 375 573 gelehrt. MCM-22 ist in den US-A-5 304 698, US-A-5 250 277, US-A-5 095 167 und US-A-5 043 503 offenbart.

[0032] Um die Konzentration von Aromaten in den Katalysatorporen ohne eine Erhöhung des molaren Verhältnisses von Aromat zu Methanol zu erhöhen, kann es gewünscht sein, einen Katalysator mit erhöhtem Diffusionswiderstand zu verwenden. Insbesondere kann es gewünscht sein, einen Katalysator einzusetzen, der ein poröses kristallines Material mit einem Diffusionsparameter für 2,2-Dimethylbutan von 0,1 bis 20 s⁻¹ hat, vorzugsweise 0,1 bis 15 s⁻¹ und insbesondere 0, 2 bis 5 s⁻¹, bestimmt bei einer Temperatur von 120 °C und einem 2,2-Dimethylbutan-Druck von 60 Torr (8 kPa).

[0033] Der Diffusionsparameter des bestimmten porösen kristallinen Materials ist hier definiert als $D/r^2 \times 10^6$, wobei D der Diffusionskoeffizient (cm²/sec) ist und r der Kristallradius (cm) ist. Die notwendigen Diffusionsparameter können durch Sorptionsmessungen abgeleitet werden, wenn man von der Annahme ausgeht, dass das Glattlagenmodell das Diffusionsverfahren beschreibt. Das heißt für eine angegebene Sorbatbeladung Q der Wert Q/Q_{∞} , wobei Q_{∞} die Gleichgewichtssorbatbeladung ist und mathematisch mit $(Dt/r^2)^{1/2}$ in Beziehung steht, wobei t die Zeit (sec) ist, die notwendig ist, um die Sorbatbeladung Q zu erreichen. Graphische Lösungen für das Glattlagenmodell werden von J. Crank in "Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, Ely House, London, 1967 angegeben.

[0034] Die oben als für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt beschriebenen Zeolithe mit mittlerer Porengröße können Diffusionsparameterwerte über dem notwendigen Bereich von 0,1 bis 20 sec⁻¹ haben. Der Diffusionsparameter kann jedoch durch eine Vielzahl von Methoden auf den notwendigen Wert eingestellt oder modifiziert werden. Zum Beispiel kann der notwendige Diffusionskoeffizient durch Verwendung von großen Kristallformen (größer als 1 µm) des porösen kristallinen Materials erreicht werden, indem vor der Verwendung

in dem Verfahren Koks auf dem Material abgelagert wird (wie in der US-A-4 097 543 beschrieben) und/oder indem das Material mit mindestens einem Oxidmodifizierungsmittel kombiniert wird, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden von Bor, Magnesium, Calcium, Silicium, Lanthan und insbesondere Phosphor. Die Gesamtmenge an Koks oder Oxidmodifizierungsmittel, bestimmt auf elementarer Basis, kann bei 0,5 bis 20 Gew.-% liegen, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Endkatalysators.

[0035] Alternativ kann die notwendige Diffusionsgrenze erreicht werden, indem der Katalysator so stark dampfbehandelt wird, dass eine kontrollierte Verminderung des Mikroporenvolumens des Katalysators auf nicht weniger als 50 % und vorzugsweise 50 bis 90% desjenigen des nicht dampfbehandelten Katalysators bewirkt wird. Die Verminderung des Mikroporenvolumens wird bestimmt, indem die n-Hexan-Adsorptionskapazität des Katalysators vor und nach Dampfbehandlung bei 90 °C und 75 Torr (10 kPa) n-Hexan-Druck gemessen wird. Die Dampfbehandlung des porösen kristallinen Materials wird bei einer Temperatur von mindestens 850 °C, vorzugsweise 950 °C bis 1075 °C und insbesondere 1000 bis 1050 °C für 10 Minuten bis 10 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 5 Stunden bewirkt. Um die gewünschte kontrollierte Verminderung des Diffusionskoeffizienten und des Mikroporenvolumens zu bewirken, kann es gewünscht sein, das poröse kristalline Material vor der Dampfbehandlung mit Phosphormodifizierungsmittel zu kombinieren. Die Gesamtmenge von Phosphormodifizierungsmittel, die normalerweise in dem Katalysator in Oxidform vorhanden ist, bestimmt auf elementarer Basis, kann von 0,05 bis 20 Gew.-% betragen, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Endkatalysators.

[0036] Wenn das Modifizierungsmittel Phosphor ist, wird ein Einschluss des Modifizierungsmittels in den erfindungsgemäßen Katalysator einfach durch die in den US-A-4 356 338, US-A-5 110 776 und US-A-5 231 064 beschriebenen Methoden erreicht. Ähnliche in der Technik bekannte Verfahren können verwendet werden, um andere modifizierende Oxide in den erfindungsgemäßen Katalysator einzuschließen.

[0037] Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte poröse kristalline Material kann mit einer Vielzahl von Bindemittel- oder Matrixmaterialien kombiniert werden, die gegenüber den bei dem Verfahren eingesetzten Temperaturen und anderen Bedingungen beständig sind. Solche Materialien schließen aktive und inaktive Materialien ein, wie Tone, Siliciumdioxid und/oder Metalloxide wie Aluminiumoxid. Die Letztgenannten können entweder natürlich vorkommend oder in Form von gallertartigen Niederschlägen oder Gelen sein, einschließlich Mischungen von Siliciumdioxid und Metalloxiden. Die Verwendung eines Materials, das aktiv ist, neigt dazu, den Umsatz und/oder die Selektivität des Katalysators zu verändern und ist demzufolge im Allgemeinen nicht bevorzugt. Inaktive Materialien dienen geeigneterweise als Verdünnungsmittel, um das Ausmaß der Umsetzung bei einem bestimmten Verfahren so zu steuern, dass Produkte ökonomisch und gleichmäßig erhalten werden können, ohne andere Mittel zur Steuerung der Geschwindigkeit der Reaktion einzusetzen. Diese Materialien können in natürlich vorkommende Tone, z.B. Bentonit und Kaolin, eingeschlossen werden, um die Druckfestigkeit des Katalysators bei kommerziellen Betriebsbedingungen zu verbessern. Diese Materialien, d.h. Tone, Oxide etc., wirken als Bindemittel für den Katalysator. Es ist bevorzugt, einen Katalysator mit guter Druckfestigkeit bereitzustellen, weil es bei der kommerziellen Verwendung verhindert werden soll, dass der Katalysator zu pulverartigen Materialien zerbricht. Diese Ton- und/oder Oxidbindemittel sind normalerweise nur zum Zwecke der Verbesserung der Druckfestigkeit des Katalysators eingesetzt worden.

[0038] Natürlich vorkommende Tone, die mit dem porösen kristallinen Material in Verbund gebracht werden können, schließen die Familie Montmorillonit und Kaolin ein, wobei diese Familien die Subbentonite einschließen, und die Kaoline, die üblicherweise als Dixie-, McNamee-, Georgia- und Florida-Tone bekannt sind, oder andere, bei denen der Hauptmineralbestandteil Halloysit, Kaolinit, Dickit, Nakrit oder Anauxit ist. Solche Tone können im Rohzustand wie ursprünglich bergmännisch gewonnen verwendet werden oder eingangs Calciniert, Säurebehandlung oder chemischer Modifizierung unterworfen werden.

[0039] Neben den genannten Materialien kann das poröse kristalline Material in Verbund mit porösem Matrixmaterial wie Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid, Siliciumdioxid-Zirkondioxid, Siliciumdioxid-Thoriumoxid, Siliciumdioxid-Berylloxid, Siliciumdioxid-Titandioxid als auch ternären Zusammensetzungen wie Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Thoriumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Zirkondioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Magnesiumoxid und Siliciumdioxid-Magnesiumoxid-Zirkondioxid gebracht werden.

[0040] Die relativen Anteile von porösem kristallinen Material und anorganischer Oxidmatrix variieren breit, wobei der Gehalt an dem Erstgenannten im Bereich von 1 bis 90 Gew.-% und mehr liegt, und normalerweise, insbesondere wenn der Verbund in Form von Perlen hergestellt wird, im Bereich von 2 bis 80 Gew.-% des Verbunds.

[0041] Vorzugsweise umfasst das Bindemittelmaterial Siliciumdioxid oder Kaolinton.

[0042] Verfahren zur Herstellung von Siliciumdioxid-gebundenen Zeolithen wie ZSM-5 sind in den US-A-4 582 815, US-A-5 053 374 und US-A-5 182 242 beschrieben. Ein besonderes Verfahren zur Verbindung von ZSM-5 mit Siliciumdioxidbindemittel schließt ein Extrudierverfahren ein.

[0043] Das porösen kristalline Material kann mit Bindemittel in Form eines Wirbelbettkatalysators kombiniert werden. Dieser Wirbelbettkatalysator kann Ton in dessen Bindemittel umfassen und kann durch ein Sprühtrocknungsverfahren gebildet werden, um Katalysatorteilchen mit einer Teilchengröße von 20 bis 200 μm zu bilden.

[0044] Der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator hat vorzugsweise eine sehr niedrige Säureaktivität. Unter Verwendung des in Journal of Catalysis, Band 61, Seite 395 (1980) offenbarten α -Tests für die Säureaktivität hat der erfindungsgemäße Katalysator einen α -Wert von weniger als 10, vorzugsweise weniger als 2.

[0045] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in einem Bewegt- oder Wirbelkatalysatorbett mit kontinuierlicher oxidativer Regenerierung durchgeführt. Das Ausmaß der Koksbeladung kann dann kontinuierlich gesteuert werden, indem die Schärfe und/oder die Häufigkeit der Regenerierung variiert werden.

[0046] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einer relativ hohen Temperatur von 350 bis 500 $^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, vorzugsweise 400 bis 480 $^{\circ}\text{C}$, weil, wie in den nachfolgenden Beispielen entgegen der Lehre der US-A-4 499 314 gezeigt ist, gefunden wurde, dass ein solcher Temperaturbereich für die selektive Herstellung von niederen Olefinen entscheidend ist. Ohne an eine beliebige Theorie der Wirkweise gebunden sein zu wollen, glauben wir, dass eine relativ hohe Temperatur für die Skelettisomerisierung und das Cracken des hergestellten Polymethylbenzolintermediats wichtig ist, während höhere Temperaturen zu übermäßigem Verkoken führen.

[0047] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch vorteilhaft, dass gefunden wurde, dass die Selektivität zu niederem Olefin des Produkts im Allgemeinen vom Methanolpartialdruck unabhängig ist, sodass die Notwendigkeit von Verfahren des Standes der Technik, den Methanoldruck durch die Zugabe von Verdünnungsmittel oder durch einen Betrieb bei vermindertem Druck zu vermindern, vermieden werden kann. Die Möglichkeit, bei höherem Methanolpartialdruck vorzugehen, ermöglicht auch, dass die absolute Ausbeute pro Durchgang des Olefinprodukts erhöht werden kann. Ein geeigneter Methanolpartialdruck zum Einsetzen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt über 10 psia (70 kPa), vorzugsweise 15 bis 150 psia (103 kPa bis 1030 kPa).

[0048] Außerdem ist gewünscht, dass die Umsetzungsbedingungen so gesteuert werden, dass das Methanolumsatzniveau niedriger als 90 % und vorzugsweise niedriger als 80 % ist, weil bei höheren Umsatzniveaus Konkurrenzreaktionen zur Aromatenmethylierung, wie Olefinalkylierung und/oder Oligomerisierung unter Herstellung von C_5 -Isoolefinen und/oder Olefinumsatz zu Aromaten und Paraffinen die Selektivität zu Ethylen und Propylen vermindert. Eine geeignete Steuerung des Methanolumsatzes kann natürlich durch Variation des stündlichen Massendurchsatzes erreicht werden, der typischerweise von 0,1 bis 100, vorzugsweise 0,1 bis 10 variiert werden kann.

[0049] Das erfindungsgemäße Verfahren setzt Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu einem Leichtolefinstrom um, in dem Ethylen über 40 Gew.-% und typischerweise über 50 Gew.-% der C_2 - bis C_4 -Olefine ausmacht und in dem Ethylen mehr als 90 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 95 Gew.-% der C_2 -Komponente ausmacht. Neben den Leichtolefinen ist ein Produkt des Verfahrens Xylole, die einen hohen Anteil des p-Isomers umfassen, insbesondere wenn ein diffusionsbeschränkter Katalysator wie oben beschrieben eingesetzt wird.

[0050] Die Erfindung wird nun genauer in den folgenden Beispielen und den angefügten Zeichnungen beschrieben, wobei:

[0051] [Fig. 1](#) eine graphische Darstellung ist, in der Ethylenselektivität gegen Methanolumsatz für den Katalysator von Beispiel 1 bei der Verwendung zur Umsetzung von Methanol in Anwesenheit von variierenden Mengen Wasser und Toluol aufgetragen ist,

[0052] [Fig. 2](#) eine graphische Darstellung ist, die die Ethylenselektivität mit der Temperatur für den Katalysator von Beispiel 1 bei der Verwendung zur Umsetzung von Methanol in Anwesenheit von Toluol bei molaren Verhältnissen von Methanol zu Toluol von 10 : 1 und 155 : 1 vergleicht,

[0053] [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) graphische Darstellungen ähnlich [Fig. 2](#) sind, die jedoch den Toluolumsatz bzw. Gew.-% Ethylen/p-Xylol mit der Temperatur unter Verwendung des gleichen Katalysators und der gleichen molaren Verhältnisse von Methanol zu Toluol vergleichen und

[0054] [Fig. 5](#) eine graphische Darstellung ist, die Ethylenselektivität mit Methanolumsatz für den Katalysator von Beispiel 1 bei einem molaren Verhältnis von Methanol zu Toluol von 55 : 1 mit der des Katalysators von Beispiel 4 bei einem molaren Verhältnis von Methanol zu Toluol von 26 : 1 vergleicht.

[0055] [Fig. 6](#) ist eine graphische Darstellung, die Olefinselektivität mit der Temperatur bei Methanolpartialdrücken von 15 und 90 psia (103 kPa und 620 kPa) für den Katalysator von Beispiel 5 vergleicht.

[0056] [Fig. 7](#) ist eine graphische Darstellung, die die Wirkungen von Methanolpartialdruck auf Olefinselektivität bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung des Katalysators von Beispiel 5 vergleicht.

[0057] In den Beispielen wurden Mikroporenvolumen (n-Hexan)-Messungen auf einem Computer-gesteuerten (Vista/Fortran) thermogravimetrischen Analysegerät duPont 951 durchgeführt. Isothermen wurden bei 90 °C gemessen und Adsorptionswerte bei 75 Torr (10 kPa) n-Hexan genommen. Die Diffusionsmessungen wurden auf einem thermogravimetrischen Analysegerät TA Instruments 2950 durchgeführt, das mit einer Thermal Analysis 2000-Steuerung, einer Gasumschaltvorrichtung und einem automatischen Probenwechsler ausgerüstet war. Diffusionsmessungen wurden bei 120 °C und 60 Torr (8 kPa) 2,2-Dimethylbutan durchgeführt. Die Daten wurden als die Aufnahme gegen die Quadratwurzel der Zeit aufgetragen. Das Testen mit Festbettkatalyse wurde unter Verwendung eines Reaktors mit Strömung nach unten und 3/8" (0,95 cm) Außendurchmesser durchgeführt, der mit einem Thermoelement ausgerüstet war. Methanol, Wasser und Aromaten wurden mittels eines Verdampfers, der mit einem statischen Mischer ausgerüstet war, um die Einsatzmaterialien stromaufwärts von dem Reaktor sorgfältig zu vergasen und zu mischen, zu dem Reaktor gepumpt. Der Reaktor war mit einem Gegendruckregler ausgerüstet, um eine Untersuchung der Produkte bei einer breiten Vielzahl von Temperaturen, Drücken und WHSVs zu ermöglichen. Der Gesamtreaktorausfluss wurde online durch Gaschromatographie analysiert. Der Methanolumsatz wurde nur auf der Basis von Kohlenwasserstoffbildung berechnet. Selektivitäten zu Kohlenwasserstoffprodukt wurden auf "wasserfreier" Basis berechnet.

Beispiel 1

[0058] Phosphorsäure, Kaolinton und 450 : 1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZSM-5 wurden in Wasser aufgeschlämmt und sprühtrocknet, um einen typischen wirbelbettkatalysator herzustellen. Der Katalysator wurde in Luft bei 510 °C calciniert. Der fertige Katalysator enthielt 40 Gew.-% ZSM-5 und 4,5 Gew.-% Phosphor. Dieses Material hatte eine n-Hexan-Sorption von 33,5, eine Diffusionsparameter von 27 und einen α -Wert von 7. Der Katalysator wurde dann bei 1050 °C 0,75 Stunden lang in 1 Atmosphäre (101,3 kPa) Dampf mit Dampf behandelt, um einen Endkatalysator mit einem Diffusionsparameter von $0,46 \text{ s}^{-1}$ und einer n-Hexan-Sorption von 30,6 mg/g herzustellen.

Beispiel 2

[0059] Eine erste Probe (0,5 g) des mit Dampf behandelten Katalysators von Beispiel 1 wurde verwendet, um ein reines Methanoleinsatzmaterial bei 0,5 bis 10 WHSV, 430 °C und 1 atm (101,3 kPa) Druck umzusetzen. Ein breiter Bereich von Methanolumsätzen wurde erhalten. Kohlenwasserstoffproduktethylenselektivität ist in [Fig. 1](#) gegen Methanolumsatz aufgetragen.

[0060] Eine zweite Probe (0,5 g) des mit Dampf behandelten Katalysators von Beispiel 1 wurde zur Umsetzung eines Einsatzmaterials mit 3 : 1 mol Methanol zu Wasser bei 0,5 bis 10 WHSV, 430 °C und 1 atm (101,3 kPa) Druck verwendet. Ein breiter Bereich von Methanolumsätzen wurde erhalten. Kohlenwasserstoffproduktethylenselektivität ist in [Fig. 1](#) gegen Methanolumsatz aufgetragen.

[0061] Eine dritte Probe (0,5 g) des mit Dampf behandelten Katalysators von Beispiel 1 wurde verwendet, um ein Einsatzmaterial mit 26 : 1 mol Methanol zu Toluol bei 0,5 bis 5 WHSV, 430 °C und 1 atm (101,3 kPa) Druck umzusetzen. Ein breiter Bereich von Methanolumsätzen wurde erhalten. Kohlenwasserstoffproduktethylenselektivität ist in [Fig. 1](#) gegen Methanolumsatz aufgetragen.

[0062] Eine vierte Probe (0,5 g) des mit Dampf behandelten Katalysators von Beispiel 1 wurde verwendet, um ein Einsatzmaterial mit 3 : 1 mol Methanol zu Toluol bei 0,5 bis 5 WHSV, 430 °C und 1 atm (101,3 kPa) Druck umzusetzen. Ein breiter Bereich von Methanolumsätzen wurde erhalten. Kohlenwasserstoffproduktethylenselektivität ist in [Fig. 1](#) gegen Methanolumsatz aufgetragen.

lenselektivität ist in [Fig. 1](#) gegen Methanolumsatz aufgetragen.

[0063] [Fig. 1](#) zeigt deutlich, dass die Zugabe von 1 mol Dampf je 3 mol Methanol zu dem Einsatzmaterial zu einer vernachlässigbaren Änderung der Ethylenselektivität führt. Demgegenüber führt die Zugabe von Toluol in einer Menge von nur 1 mol Toluol je 26 mol Methanol zu einer starken Verbesserung der Ethylenselektivität, insbesondere wenn der Methanolumsatz unter 90% gehalten wird.

Beispiel 3

[0064] Eine weitere Probe (0,5 g) des mit Dampf behandelten Katalysators von Beispiel 1 wurde verwendet, um ein Einsatzmaterial mit 12 : 1 mol Methanol zu Toluol bei 1 atm (101,3 kPa) Druck, 0,5 bis 5 WHSV und unterschiedlichen Temperaturen von 380 bis 480 °C umzusetzen. Ein breiter Bereich von Methanolumsätzen wurde erhalten. Aus diesen Daten wurden Ethylenselektivität, Toluolumsatz und Gew.-% Ethylen/p-Xylol bei 70 % Methanolumsatz bei jeder Temperatur berechnet, und die Ergebnisse sind in den [Fig. 2](#) bis [Fig. 4](#) aufgetragen. Der Test wurde dann mit einem Einsatzmaterial mit einem molaren Verhältnis Methanol:Toluol 155 : 1 wiederholt und die Daten wiederum in [Fig. 2](#) bis [Fig. 4](#) aufgetragen.

[0065] Die [Fig. 2](#) bis [Fig. 4](#) belegen, dass das Einsatzmaterial mit Methanol:Toluol 155 : 1 nicht genug aromatisches Co-Einsatzmaterial bei jeder beliebigen Temperatur hat, um so viel Ethylen wie das Einsatzmaterial mit Methanol zu Toluol 12 : 1 herzustellen. Ferner fällt mit steigender Temperatur die Ethylenselektivität mit dem Einsatzmaterial mit Methanol:Toluol 155 : 1 rasch ab. Die [Fig. 2](#) bis [Fig. 4](#) zeigen auch, dass für das Einsatzmaterial mit Methanol:Toluol 12 : 1 die Ethylenselektivität mit der Temperatur konstant ist, das Verhältnis Ethylen:p-Xylol in dem Produkt aber mit steigender Temperatur rasch abfällt. Deshalb ermöglicht es eine Steuerung von Katalysator, Einsatzmaterial und Temperaturen einem Hersteller, aus einem breiten Bereich von Ethylen:p-Xylol-Verhältnissen im Produkt auszuwählen.

Beispiel 4

[0066] Eine Probe des Phosphor-behandelten, nicht mit Dampf behandelten Katalysators von Beispiel 1 wurde bei 870 °C 6 Stunden lang in 1 atm (101,3 kPa) Dampf mit Dampf behandelt, um einen Katalysator mit einem Diffusionsparameter von 31 s^{-1} und einer n-Hexan-Sorption von 34,9 mg/g herzustellen. 0,5 g dieses Katalysators wurden zur Umsetzung eines Einsatzmaterials mit 26 : 1 mol Methanol zu Toluol bei 0,5 bis 10 WHSV, 430 °C und 1 atm (101,3 kPa) Druck verwendet. Ein breiter Bereich von Methanolumsätzen wurde erhalten, und Ethylenselektivität des Kohlenwasserstoffprodukts ist in [Fig. 5](#) gegen Methanolumsatz aufgetragen.

[0067] Zum Vergleich wurde eine weitere Probe des mit Dampf behandelten Katalysators von Beispiel 1 verwendet, um ein Einsatzmaterial mit 55 : 1 mol Methanol zu Toluol bei den gleichen Bedingungen umzusetzen, und wiederum ist die in [Fig. 5](#) die Ethylenselektivität gegen den Methanolumsatz aufgetragen.

[0068] [Fig. 5](#) belegt die Beziehung zwischen der Menge von aromatischem Co-Einsatzmaterial und dem Diffusionskoeffizienten des Katalysators. Die Daten mit 55 : 1-Einsatzmaterial mit dem diffusionsbegrenzten Katalysator von Beispiel 1 sind im Wesentlichen die Gleichen wie die Daten mit dem Einsatzmaterial mit 26 : 1 molar mit dem weniger diffusionsbeschränkten Katalysator von Beispiel 4. Dies zeigt, dass weniger aromatisches Co-Einsatzmaterial notwendig ist, um eine bestimmte Produktverteilung mit einem stärker diffusionsbeschränkten Katalysator zu erreichen, als mit einem weniger diffusionsbeschränkten Katalysator notwendig ist.

Beispiel 5

[0069] Ein kommerziell erhältlicher FCC-Additivkatalysator, der 25 Gew.-% ZSM-5 mit einem Silicium-zu-Aluminium-Molverhältnis von 26 : 1 und 3 Gew.-% Phosphor enthielt, wurde bei diesem Beispiel verwendet. Der Katalysator war bei 1450 °F (790 °C) 4 Stunden lang mit Dampf vorbehandelt worden und besaß einen α -Wert von 3, einen Diffusionsparameter von 25 und eine n-Hexan-Sorption von 25 mg/g. Der Katalysator wurde verwendet, um eine Mischung von 90 Gew.-% Methanol und 10 Gew.-% Toluol (Methanol zu Toluol-Molverhältnis von 26 : 1) bei Methanolpartialdrücken von 15 psia (103 kPa) und 90 psia (620 kPa) und bei einem Methanolumsatzniveau von 80 % umzusetzen. Verschiedene Temperaturen von 210 bis 490 °C wurden verwendet, und die Ergebnisse sind in [Fig. 6](#) aufgetragen. Aus [Fig. 6](#) ist ersichtlich, dass die Umsetzung von Methanol in Anwesenheit von Toluol bei Temperaturen von 350 bis 480 °C hochselektiv zu Olefinen ist, und dass die Olefinsselektivität im Allgemeinen vom Methanolpartialdruck unabhängig ist, insbesondere bei Temperaturen von 400 und 450 °C.

Beispiel 6 (Vergleich)

[0070] Bei diesem Beispiel wurde ein Aluminiumoxid-gebundener ZSM-5-Katalysator verwendet, der 65 Gew.-% ZSM-5 mit einem Siliciumdioxid-zu-Aluminiumoxid-Molverhältnis von 26 : 1 enthielt, der bei 515 °C 1 Stunde lang dampfbehandelt worden war. Der Katalysator besaß einen α -Wert von 100, einen Diffusionsparameter von 1000 und eine n-Hexan-Sorption von 77 mg/g. Der Katalysator wurde verwendet, um (a) eine Mischung von 90 Gew.-% Methanol und 10 Gew.-% Toluol (Methanol:Toluol-Molverhältnis von 26 : 1) und (b) reines Methanol bei einer Temperatur von 270 °C und einem Methanolumsatzniveau von 50% umzusetzen, und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Leichtolefinausbeute bei dieser niedrigen Temperatur mit dem Toluol-Co-Einsatzmaterial nur wenig geringer ist als mit dem reinen Methanoleinsatzmaterial.

Tabelle 1

	Versuch (a)	Versuch (b)
Betttemperatur, °C	263	262
Ofentemperatur	260	265
WHSV	0,3	0,7
TOS, min	120	63
Einsatzmaterialzusammensetzung, Gew.-%		
Methanol/DME	90,000	100,000
Toluol	10,000	0,000
	100,000	100,000
Produktzusammensetzung, Gew.-%		
Methan	0,275	0,330
Ethylen	3,167	4,170
Ethan	0,081	0,056
Propylen	1,929	2,483
Propan	1,362	1,730
Methanol/DME	43,438	42,644
Butene	1,211	1,473
Butane	1,388	1,956
C ₅ - bis C ₉ -Nicht-Aromaten	4,014	5,503
Isopentan	1,504	2,309
Benzol	0,000	0,000
Heptan	0,000	0,000
Toluol	4,538	0,106
EB	0,023	0,029
m+p-Xylol	2,141	1,220
o-Xylol	1,823	0,159
p-Ethyltoluol	0,313	0,334
1,2,4-TMB	2,543	1,382
C ₁₀ +	3,951	1,748
Wasser	26,300	32,369

	100,000	100,000
Methanolumsatz	51,7	57,4
Methanol zu:		
Ethylen	14,2 %	15,5 %
Propylen	8,7 %	9,3 %
Butene	5,4 %	5,5 %
C ₅ - bis C ₉ -Nicht-Aromaten	24,8 %	29,1 %
C ₁ - bis C ₄ -Paraffine	14,0 %	15,2 %
Einsatzmaterial	10,9 %	0,0 %
Neue Ringe	21,9 %	25,4 %
Gesamtolefine	28,4 %	30,3 %

Beispiel 7

[0071] Der Katalysator von Beispiel 5 wurde verwendet, um eine Mischung von 90 Gew.-% Methanol und 10 Gew.-% Toluol (Methanol:Toluol-Molverhältnis von 26 : 1) bei verschiedenen Temperaturen und Drücken umzusetzen. Die Gesamtolefinselektivität bei jeder Bedingung bei einem Methanolumsatzniveau von 80 % ist in [Fig. 7](#) gezeigt. Die Figur zeigt klar, dass bei niedrigeren Temperaturen die Wirkung des Drucks auf die Gesamtolefinselektivität mehr und mehr ausgeprägt ist. Zusätzlich heben diese Ergebnisse wiederum hervor, dass die Gesamtolefinselektivität eine deutliche Funktion der Temperatur ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umsetzung von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu einem Produkt, das C₂- bis C₄-Olefine enthält, das den Schritt umfasst, bei dem Einsatzmaterial, das Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol enthält, mit Katalysator in Kontakt gebracht wird, der poröses kristallines Material umfasst, wobei der Kontaktierschritt in Anwesenheit von co-zugeführter aromatischer Verbindung bei Umsetzungsbedingungen durchgeführt wird, die eine Temperatur von 350 bis 480°C und einen Methanolpartialdruck über 10 psia (70 kPa) einschließen, das poröse kristalline Material eine Porengröße größer als der kritische Durchmesser der aromatischen Verbindung hat und die aromatische Verbindung der Alkylierung durch Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol bei den Umsetzungsbedingungen zugänglich ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das molare Verhältnis von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu aromatischer Verbindung größer als 5:1 und kleiner als 300:1 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das molare Verhältnis von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu aromatischer Verbindung 5:1 bis 250:1 beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das molare Verhältnis von Methanol oder Dimethylether im Gemisch mit Methanol zu aromatischer Verbindung 10:1 bis 150:1 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die aromatische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Toluol, Xylole, C₉⁺-Reformatströmen, leichten Reformaten, Vollbereichsreformaten oder beliebiger destillierter Fraktion derselben und von Kohle abgeleiteten Aromaten.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Umsetzungsbedingungen eine Temperatur von 400 bis 480°C einschließen.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das poröse kristalline Material eine Porengröße von 5 bis 7 Å aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das poröse kristalline Material ZSM-5 ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das poröse kristalline Material einen Diffusionsparameter für 2,2-Dimethylbutan von 0,1 bis 20 sec^{-1} hat, bestimmt bei einer Temperatur von 120°C und einem 2,2-Dimethylbutan-Druck von 60 Torr (8 kPa).

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Katalysator einen α -Wert von weniger als 10 hat.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das poröse kristalline Material saures Metallosilikat mit mittleren Poren ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem das poröse kristalline Material Silicoaluminophosphat ist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

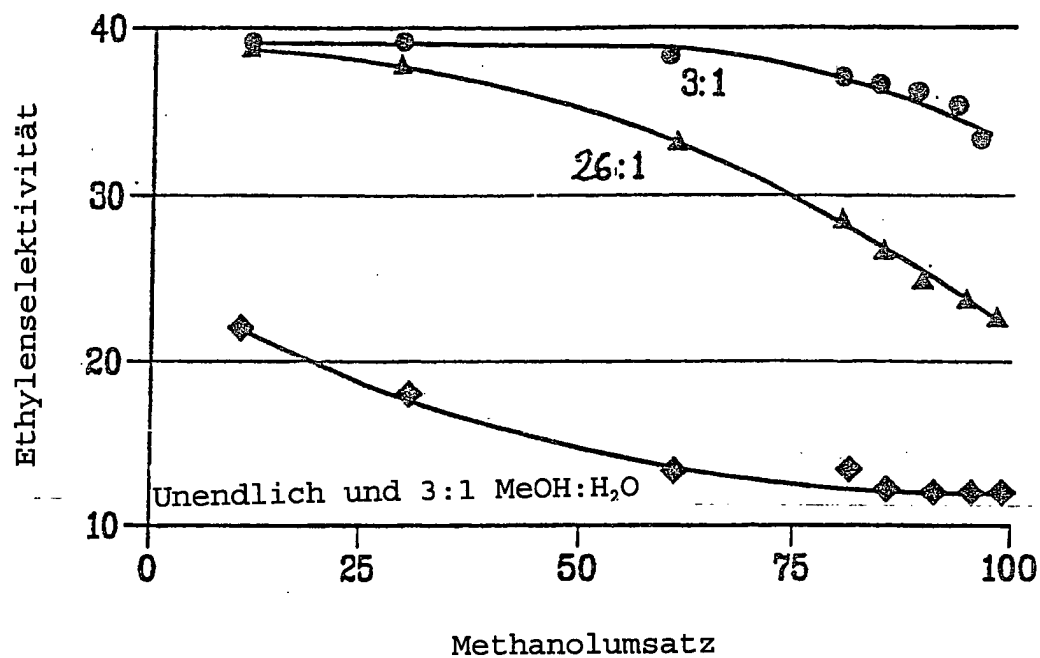


FIG. 2

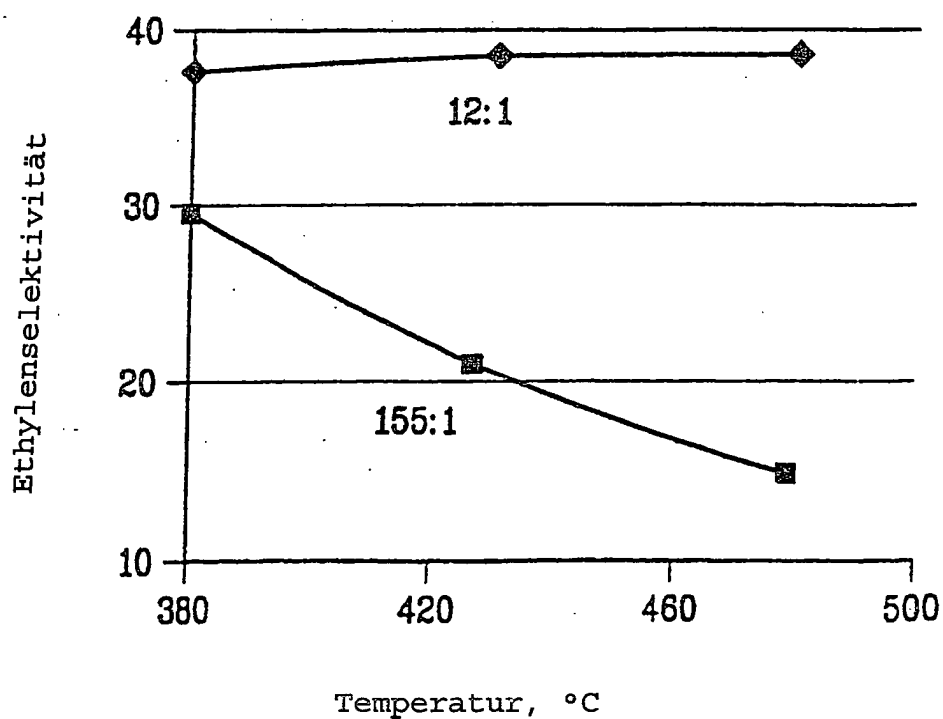


FIG. 3

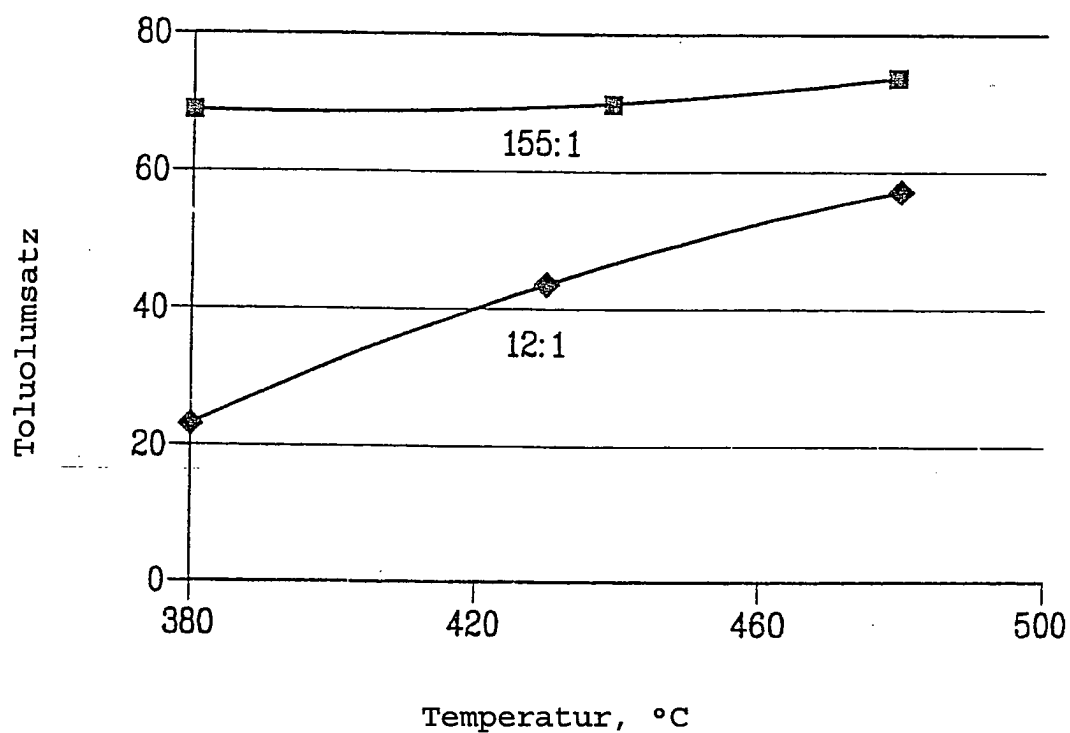


FIG. 4

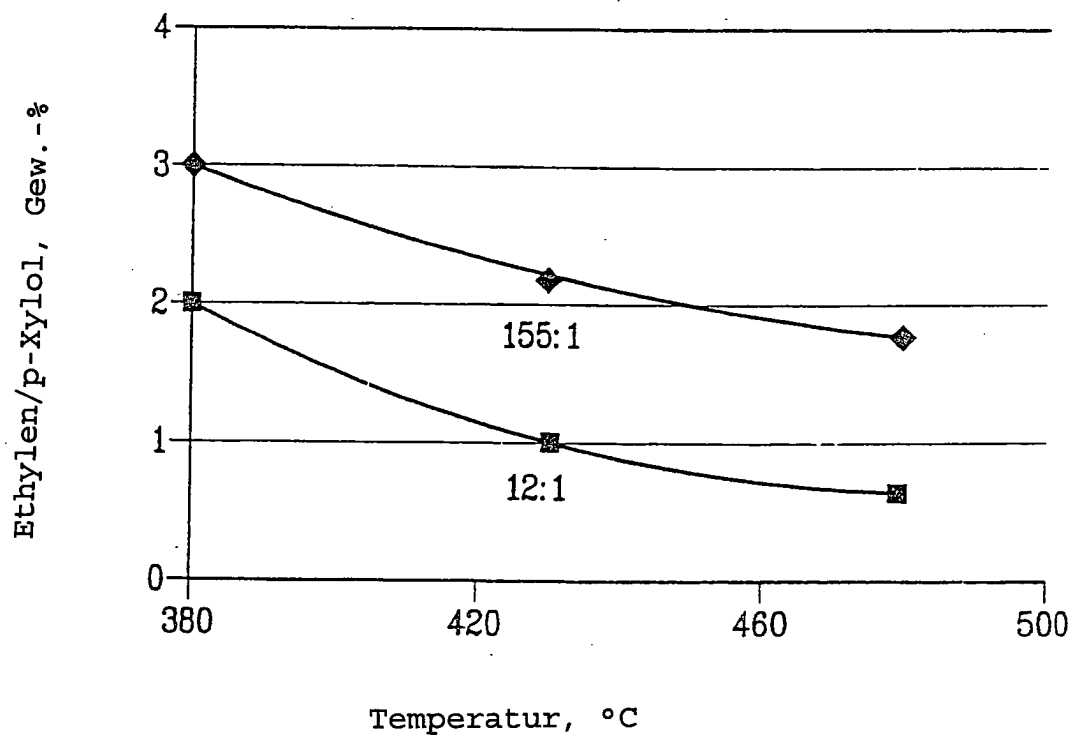


FIG. 5

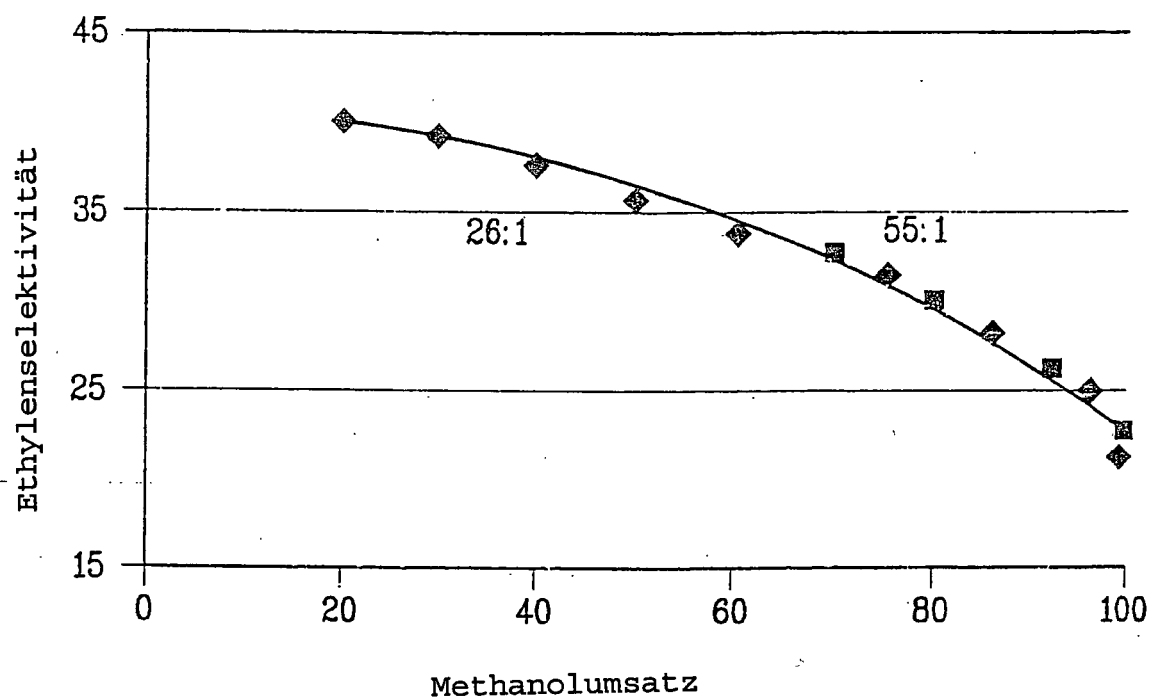


FIG. 6

Auswirkung der Temperatur auf die Olefinselektivität

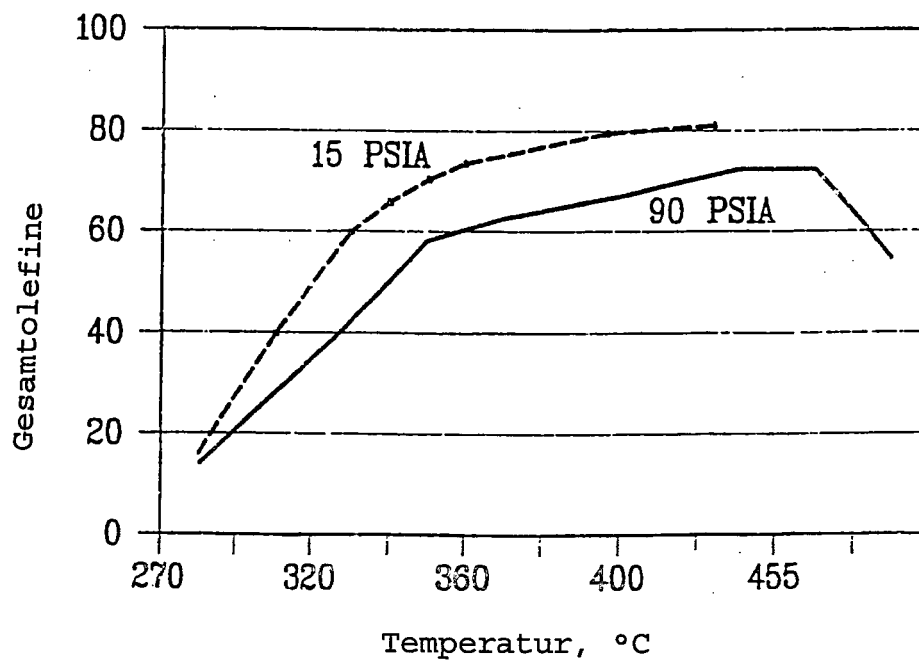


FIG. 7

Auswirkung des Drucks auf die Gesamtolefinselektivität
deutlicher bei geringer Temperatur

