



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 J / 293 315 6	(22)	31.07.86	(44)	25.11.87
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD				
(72)	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.; Anders, Klaus, Prof. Dr. sc. nat.; Birnschein, Rudolf; Nowak, Siegfried, Prof. Dr. sc. nat.; Anders, Gabriele, Dr. rer. nat.; Wilde, Michael, Dr. sc. nat., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch heterogenkatalytische Umwandlung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei erhöhten Temperaturen und Normaldruck oder leicht erhöhtem Druck. Ziel ist es, ein einfaches und technisch anwendbares Verfahren zu gestalten, bei dem die selektive Umwandlung von insbesondere C₂- bis C₅-Kohlenwasserstoffen zu Aromaten, wie Benzen, Toluol und Xylenen, an zeolithhaltigen Mehrkomponentenkatalysatoren mit gutem Aktivitäts-Zeitverhalten und bemerkenswerter Regenerationsstabilität gelingt. Erfindungsgemäß wird dies gelöst, indem Katalysatoren für die Aromatisierung eingesetzt werden, die Zeolithe des ZSM-5-Typs enthalten, in die Metalle der Gruppe IIb allein oder in Kombination mit Metallen der Gruppen VIb und/oder Ib des PSE in bestimmten Atomverhältnissen eingetauscht werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus kurzkettigen Kohlenwasserstoffen 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 ein Katalysator verwendet wird, der Zeolithe des ZSM-5-Typs mit einem Modul größer als 20, Metalle und/oder Metallverbindungen der Gruppe IIb allein oder in Kombination mit Metallen und/oder Metallverbindungen der Gruppen VIb und/oder Ib des PSE in einer Gesamtkonzentration bis zu 15 Ma.-%, bezogen auf das Gewicht des Zeoliths, und Siliciumdioxid und/oder Aluminiumoxid und/oder Tone in einer Menge von 1 bis 90 Ma.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthält.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Vertreter der Gruppe IIb Zink in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Ma.-%, bezogen auf die Zeolithmenge, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Vertreter der Gruppe IVb Chrom in einer Menge von 0,001 bis 5,0 Ma.-%, bezogen auf die Zeolithmenge, eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß Zink und Chrom in einem Atomverhältnis von 100:1 bis 1:1 eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Vertreter der Gruppe Ib Kupfer in einer Menge von 0,001 bis 5,0 Ma.-%, bezogen auf die Zeolithmenge, eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß Zink und Kupfer in einem Atomverhältnis von 100:1 bis 1:1 eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Zeolith des ZSM-5-Typs mit einem Modul von 20 bis 100 verwendet wird.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Anteil des methallhaltigen Zeoliths an der Gesamtkatalysatormenge zwischen 10 und 99 Ma.-% beträgt und die jeweilige Differenzmenge durch Aluminiumoxid und/oder Siliciumdioxid und/oder Tone ausgeglichen wird.
9. Verfahren nach Punkt 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umwandlung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von 380 bis 580°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.
10. Verfahren nach Punkt 1 bis 9, **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.
11. Verfahren nach Punkt 1 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Regeneration der zur Umwandlung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe eingesetzten Katalysatoren durch Abbrennen der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen mit einem Stickstoff-/Sauerstoffgemisch so erfolgt, daß Temperaturen von 550°C nicht überschritten werden und die Katalysatoren nach beendetem Abbrand für mindestens 1 Stunde im Luftstrom bei 550°C belassen werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Mit der zunehmend vertieften Erdölverarbeitung kommt es zu einem erhöhten Anfall an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, deren stoffwirtschaftliche Nutzung zu einer Notwendigkeit wird. Besondere Bemühungen gelten der katalytischen Aromatisierung kurzkettiger Paraffine, obgleich bislang kein großtechnisches Verfahren realisiert wurde. So erfordert die Umsetzung von n-Butan an Edelmetall-Trägerkatalysatoren hohe Reaktionstemperaturen mit dem Resultat eines unselektiven Reaktionsverlaufes — hohe Methan- und Kohlenstoffbildung und niedrige Aromatenausbeute- und einer schnellen Katalysatordesaktivierung (J. Catal. 17 (1970) 323). Besonderes Interesse als Katalysatoren finden amorphe und kristalline Alumosilicate, bevorzugt nach Imprägnierung mit bzw. nach Eintausch von Metallionen. So wird gemäß DE-OS 3009495 und DE-OS 3009497 die Umwandlung von Propan und Butanen an Silikaten beansprucht, die bis zu 20 Ma.-% Metallionen enthalten. Bei erhöhten Temperaturen und leicht erhöhtem Druck sollten Selektivitäten der Aromatenbildung bis zu maximal 40% möglich sein. Laut 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.-% gebildet werden.

Nach ihrer Entdeckung (US-PS 3702886) und technischen Herstellung werden die Zeolithe des ZSM-Typs in der H-Form oder nach Einbringung von Metallionen für die Umwandlung auch kurzkettiger Kohlenwasserstoffe empfohlen. Mit US-PS 3775501 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 und bei Temperaturen bis zu 515°C beschrieben, wobei bei der Paraffinwandlung maximale Ausbeuten von 30 Ma.-% erzielt werden. Besonders empfohlen wird der Einsatz von Zeolithen des ZSM-Typs, die nach Imprägnierung oder Ionenaustausch Metalle der Gruppe III und PSE enthalten. Gemäß US-PS 4350835 werden ZSM-Typen mit bevorzugtem Modul > 30 und constraint index bis 12, enthaltend 0,5 bis 5 Ma.-%, für die Aromatisierung kurzkettiger Paraffine eingesetzt. Bei 588°C wird ein Ethanumsatz von 21 % erzielt bei einer Aromatenselektivität von 56 %. Mit EP-PS 107875 und 107876 werden gleichfalls metallhaltige Zeolithe des ZSM-Typs vorgeschlagen, die vergleichsweise akzeptable Aromatenausbeute jedoch bei relativ hoher Methanbildung und begrenzter Laufzeit bewirken. Laut EP-PS 050021 wird schließlich die Umwandlung von Ethan an Zeolithen beansprucht, die Elemente der Gruppe III und PSE enthalten. Zusammenfassend lassen sich die Nachteile der bisher in Vorschlag gebrachten Verfahren zur katalytischen Aromatisierung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von C₂- bis C₅-Paraffinen, wie folgt charakterisieren:

- mäßige Aktivität und Selektivität hinsichtlich der Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe,
- unzureichendes Aktivitäts-Zeitverhalten der Katalysatoren, insbesondere bedingt durch zu hohe Koksbildung,
- nicht ausreichende Regenerationsstabilität der verwendeten Katalysatoren,
- zu geringe mechanische Stabilität der Katalysatoren, so daß der Einsatz in Bewegtbettprozessen nicht möglich ist.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein einfaches und technisch anwendbares Verfahren zu gestalten, bei dem die selektive Umwandlung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von C₂- bis C₅-Paraffinen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, an neuartigen zeolithhaltigen Mehrkomponentenkatalysatoren mit gutem Aktivitäts-Zeitverhalten und bemerkenswerter Regenerationsstabilität gelingt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel wird erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus kurzkettigen Kohlenwasserstoffen 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 ein Katalysator verwendet wird, der Zeolithe des ZSM-5-Typs mit einem Modul größer als 20, Metalle und/oder Metallverbindungen der Gruppe IIb allein oder in Kombination mit Metallen und/oder Metallverbindungen der Gruppen VIb und/oder Ib des PSE in einer Gesamtkonzentration bis zu 15 Ma.-%, bezogen auf das Gewicht des Zeoliths, und Siliciumdioxid und/oder Aluminiumoxid und/oder Tone in einer Menge von 1 bis 90 Ma.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthält.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung besteht darin, daß als bevorzugte Vertreter der Gruppe IIb Zink, der Gruppe VIb Chrom und der Gruppe Ib Kupfer in einem Mengenbereich von 0,001 bis 5,0 Ma.-% pro Metall und bezogen auf die eingesetzte Zeolithmenge zur Anwendung gebracht werden. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch den kombinierten Einsatz dieser Metalle synergistische Effekte, resultierend in einer erhöhten Aromatisierungsaktivität und -selektivität, bewirkt werden. Dabei haben sich die Kombinationen Zink/Chrom und Zink/Kupfer, jeweils im Atomverhältnis 100:1 bis 1:1 zum Einsatz gebracht, in besonderer Weise bewährt, wobei neben der hohen Aromatisierungsaktivität und -selektivität die ausgezeichnete Aktivitäts-Zeitstabilität der präparierten Katalysatoren ein besonderer Vorzug ist.

Ein weiteres erfindungsgemäßes Merkmal ist die Anwendung eines Zeoliths des ZSM-5-Typs mit einem Modul (charakterisiert das Mengenverhältnis von Siliciumoxid zu Aluminiumoxid) von 20 bis 100. Die bereits als wesentlich für die Entfaltung der katalytischen Aktivität gekennzeichneten Metalle können sowohl durch Imprägnierung mit wäßrigen Metallsalzlösungen als auch bevorzugt durch Ionenaustausch in den Zeolith gebracht werden. Ein weiteres erfindungsgemäßes Charakteristikum besteht in der Verformung des metallgetauschten Zeoliths mit Aluminiumoxid oder bevorzugt Kieselsool, wodurch die für den industriellen Einsatz erforderliche mechanische Stabilität, dokumentiert durch hohe Abriebfestigkeit, bewirkt wird.

Erfindungsgemäß entfalten die Katalysatoren bei der Aromatisierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe, wobei sowohl Paraffine als auch Olefine und Gemische derselben eingesetzt werden können, ihre Aktivität und Selektivität bei 380 bis 580°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. Dabei ist es im Sinne der Erfindung wesentlich, daß alle im Katalysator enthaltenen Komponenten in wirkungsvoller Weise zur angestrebten Aromatisierung beitragen.

Ein weiterer Vorzug des erfindungsgemäß gekennzeichneten Verfahrens ist die einfach handhabbare und wirkungsvolle Regeneration aktivitätsgeminderter Katalysatoren durch Abbrand der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen. Überraschend ist dabei die Tatsache, daß die erfindungsgemäß beanspruchten Katalysatoren auch nach einer Vielzahl von Regenerationszyklen praktisch aktivitäts- und selektivitätsstabil bleiben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Die nachfolgend verwendeten Zeolithe des ZSM-5-Typs werden gemäß DD-WP 205674 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 bei 20 °C und 0,08 kPa	= 5,2 %
Benzenadsorption bei 20 °C und 2,4 kPa	= 7,2 %

500 g des in der Na-Form vorliegenden Zeoliths werden durch Behandlung mit 5 l 0,5 n Salzsäure bei 20 °C unter Rühren über einen Zeitraum von 8 Stunden in die H-Form überführt. Der vorliegende pulverförmige ZSM-5-Zeolith wird im Mischgranulator durch Aufsprühen von 300 ml 15%iger Kieselollösung zu Granulaten von 1 bis 3 mm Durchmesser mit einem Kiesel säuregehalt von 10 Ma.-% gewandelt. Das Granulat wird 6 Stunden bei 120 °C getrocknet und 3 Stunden im Luftstrom bei 480 °C aktiviert.

Beispiel 2

30 g des Katalysators gemäß Beispiel 1 werden in einem Quarzglasreaktor, wie er auch in Chem. Techn. 34 (7) (1982) 367 beschrieben wurde, gegeben, über einen Zeitraum von 2 Stunden im Stickstoffstrom auf 500 °C aufgeheizt, 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen, dann auf die jeweilige Versuchstemperatur abgekühlt und mit der Dosierung des Kohlenwasserstoffs begonnen. Die Bestimmung des gasförmigen und flüssigen Reaktionsproduktes erfolgt durch gaschromatographische Analyse. Die nachfolgende Tabelle 1 enthält die bei der Umsetzung kurzketziger Paraffine erzielten Ergebnisse. Nach Beendigung der jeweiligen Reaktionsperiode wird im Stickstoffstrom auf 400 bis 450 °C aufgeheizt und durch Dosierung von Sauerstoff die Regeneration durch Abbrand der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen eingeleitet, wobei eine Maximaltemperatur von 550 °C nicht überschritten wird. Nach beendetem Kohlenstoffabbrand wird der Katalysator bei dieser Temperatur im Luftstrom für eine Stunde belassen.

Beispiel 3

1000 g bindemittelfreier pulverförmiger Zeolith gemäß Beispiel 1 werden unter Rühren in eine Lösung von 83 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 5,5 l 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 pulverförmige Zeolith wird gemäß Beispiel 1 mit 10 Ma.-% Kieselol verformt. 30 g des so hergestellten Katalysators, der 0,72 Ma.-% Zink enthält, werden in den Quarzglasreaktor eingebaut und gemäß Beispiel 2 behandelt. Die bei der Kohlenwasserstoffumsetzung erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Beispiel 4

Bindemittelfreier zinkhaltiger Zeolith gemäß Beispiel 3 wird unter Rühren in eine wäßrige 0,1 n 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 sowie Vorbereitung und Durchführung der katalytischen Testung erfolgen gemäß Beispiel 1 und 2. Der fertige Katalysator enthält 0,72 Ma.-% Zink und 0,035 Ma.-% Chrom. Tabelle 3 enthält die bei der Umsetzung unterschiedlicher Paraffine erzielten Ergebnisse. Tabelle 4 widerspiegelt die Resultate, die das Aktivitäts-Zeitverhalten des Katalysators charakterisieren.

Tabelle 1:

Einsatzprodukt	n-Butan	Isobuten	Isobuten	Propan
Reaktionstemperatur in °C	500	500	535	535
Belastung in g/g · h	← 1,0 →			
Ausbeute in Ma.-%				
Flüssigprodukt	21,8	25,3	33,5	12,9
Gasförmiges Produkt	77,5	74,1	65,7	86,6
Kohlenstoff	0,7	0,6	0,8	0,5
Wasserstoff	1,0	1,4	2,0	1,0
Methan	13,7	16,1	23,8	21,7
Ethen	2,3	2,7	4,8	4,4
Ethan	17,3	11,8	13,2	18,4
Propen	2,4	3,4	3,4	4,5
Propan	36,2	32,8	17,0	33,6
Butene	0,9	1,1	0,7	1,0
Butane	3,7	4,8	0,8	2,0
Σ Aromaten	20,9	24,4	33,0	12,5
Benzen	5,4	6,6	11,2	4,6
Toluen	8,6	10,1	14,0	5,3
Ethylbenzen	0,4	0,5	0,5	0,2
p-Xylen	0,9	1,0	1,1	0,4
m-Xylen	2,1	2,3	2,6	0,9
o-Xylen	1,0	1,1	1,2	0,4
Σ C ₉ -Aromaten	0,6	0,7	0,5	0,2
1,2,4-Trimethylbenzen	0,1	0,1	0,1	0,1
>C ₉ -Aromaten	1,9	2,1	1,9	0,7
Umwandlungsgrad des eingesetzten Kohlenwasserstoffs in %	96,1	95,0	99,0	66,2
Die jeweilige Versuchszeit betrug 1 Stunde.				
Katalysator: H-ZSM-5-Typ gemäß Beispiel 1				

Tabelle 2:

Einsatzprodukt	Propan	Isobutan	n-Pentan
Reaktionstemperatur in °C	505	500	495
Belastung in g/g · h	← 1,0 →		
Ausbeute in Ma.-%			
Flüssigprodukt	23,9	46,0	44,0
Gasförmiges Produkt	75,4	53,0	55,0
Kohlenstoff	0,7	1,0	1,0
Wasserstoff	2,7	5,0	2,5
Methan	16,7	16,8	8,9
Ethen	1,6	0,8	1,2
Ethan	13,5	15,9	18,0
Propen	1,4	0,8	0,9
Propan	38,2	12,6	22,4
Butene	0,3	< 0,1	< 0,1
Butane	1,0	1,0	1,0
Σ Aromaten	23,3	45,4	43,5
Benzen	6,6	12,1	11,4
Toluen	9,0	18,8	17,7
Ethylbenzen	0,3	0,4	0,3
p-Xylen	0,8	1,7	1,7
m-Xylen	1,9	3,8	3,8
o-Xylen	0,8	1,8	1,9
Σ C ₉ -Aromaten	0,5	0,7	0,7
> C ₉ -Aromaten	3,4	6,1	6,1
Umwandlungsgrad des eingesetzten Kohlenwasserstoffs in %	61,6	98,8	99,5
Die jeweilige Versuchszeit betrug 1 Stunde.			
Katalysator: Zn-ZSM-5-Typ gemäß Beispiel 3			

Tabelle 3:

Einsatzprodukt	Propan	n-Butan	Isobutan	n-Pentan
Reaktionstemperatur in °C	← 500 →			
Belastung in g/g · h	← 1,0 →			
Ausbeute in Ma.-%				
Flüssigprodukt	25,3	37,5	46,9	45,0
Gasförmiges Produkt	74,1	61,6	52,1	54,1
Kohlenstoff	0,6	0,9	1,0	0,9
Wasserstoff	2,6	3,4	5,2	2,4
Methan	16,3	14,4	16,9	8,5
Ethen	1,6	1,5	1,4	1,2
Ethan	13,1	18,1	12,2	17,8
Propen	1,4	1,1	1,0	0,9
Propan	37,9	21,3	14,4	22,3
Butene	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Butane	0,9	1,8	0,9	0,9
Σ Aromaten	24,7	37,0	46,4	44,5
Benzen	7,1	10,9	12,6	11,8
Toluen	9,7	15,3	19,2	18,1
Ethylbenzen	0,3	0,4	0,4	0,3
p-Xylen	0,9	1,4	1,8	1,7
m-Xylen	2,1	3,1	4,0	3,9
o-Xylen	0,8	1,3	1,8	1,9
Σ C ₉ -Aromaten	0,5	0,6	0,7	0,8
1,2,4-Trimethylbenzen	0,2	0,3	0,4	0,3
> C ₉ -Aromaten	3,3	4,0	5,9	6,0
Umwandlungsgrad des eingesetzten Kohlenwasserstoffs in %	61,9	98,0	99,0	99,9
Die jeweilige Versuchszeit betrug 1 Stunde.				
Katalysator: Zn/Cr-ZSM-5-Typ gemäß Beispiel 4				

Tabelle 4: Umwandlung von Isobutan bei 500°C und 1,0 g/g · h

Versuchszeit in Stunden	1.	2.	4.	6.
Ausbeute in Ma.-%				
Flüssigprodukt	46,9	47,2	47,4	50,0
Gasförmiges Produkt	52,4	52,2	52,1	49,5
Kohlenstoff	0,7	0,6	0,5	0,5
Wasserstoff	5,2	5,4	4,9	4,6
Methan	16,9	17,0	16,4	15,1
Ethen	1,4	1,6	1,7	1,7
Ethan	12,2	11,0	11,1	10,0
Propen	1,0	1,0	1,1	1,2
Propan	14,7	15,3	15,9	15,7
Butene	0,1	0,2	0,2	0,2
Butane	0,9	0,7	0,8	1,0
Σ Aromaten	46,4	46,7	47,0	49,6
Benzen	12,6	12,9	13,0	13,4
Toluen	19,2	19,4	19,7	21,0
Ethylbenzen	0,4	0,3	0,3	0,3
p-Xylen	1,8	1,7	1,7	2,0
m-Xylen	4,0	4,0	4,0	4,5
o-Xylen	1,8	1,9	1,9	2,1
Σ C ₉ -Aromaten	0,7	0,7	0,7	0,8
1,2,4-Trimethylbenzen	0,4	0,3	0,3	0,4
> C ₉ -Aromaten	5,9	5,8	5,7	5,5
Umwandlungsgrad des Isobutans in %	99,0	99,2	99,1	98,9

Katalysator: Zn/Cr-ZSM-5-Typ gemäß Beispiel 4

Beispiel 5

Es wird die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Anzahl der Reaktions-Regenerationszyklen bestimmt.

Dazu wird am zink- und chromhaltigen Zeolithkatalysator gemäß Beispiel 4 jeweils Isobutan bei 500°C und 1,0 g/g · h über den Zeitraum einer Stunde umgesetzt und anschließend gemäß den Angaben in Beispiel 4 regeneriert. Tabelle 5 widerspiegelt die erzielten Resultate.

Beispiel 6

Am zink- und chromhaltigen Katalysator gemäß Beispiel 4 wird unter den in Beispiel 2 genannten Bedingungen die Umwandlung kurzkettiger Paraffine im Gemisch mit kurzkettigen Olefinen (Massenverhältnis 10:1) untersucht. Tabelle 6 enthält die erzielten Ergebnisse.

Beispiel 7

Bindemittelfreier zinkhaltiger Zeolith gemäß Beispiel 3 wird unter Rühren in eine wäßrige 0,1 n Kupfer-II-chlorid-Lösung eingetragen und bei 40°C unter Rühren für 8 Stunden belassen. Anschließend wird intensiv gewaschen und 4 Stunden bei 120°C getrocknet. Der Zeolith enthält 0,8 Ma.-% Zink und 0,04 Ma.-% Kupfer. Die Verformung sowie Vorbereitung und Durchführung der katalytischen Tests erfolgen gemäß Beispiel 1 und 2.

Die bei der Umwandlung kurzkettiger Paraffine erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 7 enthalten. Der mit 10 Ma.-% Kieselöl verformte Katalysator enthält 0,72 Ma.-% Zink und 0,035 Ma.-% Kupfer.

Tabelle 5: Isobutanumwandlung bei 500°C und 1,0 g/g · h

Anzahl der Reaktions-Regenerationszyklen	1.	15.	30.
Ausbeute in Ma.-%			
Flüssigprodukt	46,9	45,7	45,3
Gasförmiges Produkt	52,1	53,4	53,9
Kohlenstoff	1,0	-0,9	0,8
Wasserstoff	5,2	5,0	4,9
Methan	16,9	16,9	16,8
Ethen	1,4	0,8	0,7
Ethan	12,2	14,1	13,8
Propen	1,0	0,9	1,0
Propan	14,4	14,5	15,5
Butene	< 0,1	0,1	0,1
Butane	0,9	1,1	1,1
Σ Aromaten	46,4	45,3	45,0
Benzen	12,6	12,3	12,2
Toluen	19,2	18,7	18,6
Ethylbenzen	0,4	0,4	0,4
p-Xylen	1,8	1,7	1,7
m-Xylen	4,0	3,9	3,9
o-Xylen	1,8	1,8	1,8
Σ C ₉ -Aromaten	0,7	0,6	0,6
> C ₉ -Aromaten	5,9	6,0	5,9

Katalysator: Zn/Cr-ZSM-5-Typ gemäß Beispiel 5

Tabelle 6:

Einsatzprodukt	Propen	Propan-Propen-Gemisch	Isobuten	Isobutan-Isobuten-Gemisch
Reaktionstemperatur in °C	← 500		→	
Belastung in g/g · h	← 1,0		→	
Ausbeute in Ma.-%				
Flüssigprodukt	61,4	27,8	62,2	48,0
Gasförmiges Produkt	37,3	71,4	36,5	51,0
Kohlenstoff	1,3	0,8	1,3	1,0
Wasserstoff	3,8	2,8	3,6	4,9
Methan	8,9	15,8	8,7	15,8
Ethen	0,6	1,5	0,8	0,8
Ethan	7,6	12,8	7,6	14,9
Propen	0,4	1,3	0,5	0,8
Propan	14,8	35,9	14,3	12,7
Butene	< 0,1	0,3	0,1	0,1
Butane	1,1	1,0	0,8	1,0
Σ Aromaten	60,7	27,4	61,7	46,9
Benzen	14,9	7,6	15,3	12,0
Toluen	24,4	10,7	25,0	19,6
Ethylbenzen	0,6	0,3	0,6	0,2
p-Xylen	2,5	1,0	2,8	1,9
m-Xylen	5,9	2,3	5,6	4,2
o-Xylen	2,6	1,0	2,8	2,1
Σ C ₉ -Aromaten	1,3	0,6	1,3	0,8
> C ₉ -Aromaten	8,4	3,9	8,4	6,1

Katalysator: Zn/Cr-ZSM-5-Typ gemäß Beispiel 6

Tabelle 7:

Einsatzprodukt	n-Butan	Isobutan	n-Pentan
Reaktionstemperatur in °C	← 500		→
Belastung in g/g · h	← 1,0		→
Ausbeute in Ma.-%			
Flüssigprodukt	36,4	45,7	44,1
Gasförmiges Produkt	62,8	53,4	55,0
Kohlenstoff	0,8	0,9	0,9
Wasserstoff	3,7	5,3	2,7
Methan	13,8	15,8	8,0
Ethen	1,6	1,5	1,2
Ethan	18,3	12,9	17,4
Propen	1,1	1,1	0,9
Propan	22,1	15,7	23,7
Butene	0,1	0,1	0,1
Butane	2,1	1,0	1,0
Σ Aromaten	36,0	45,3	43,6
Benzen	10,5	12,2	11,5
Toluen	15,1	18,9	17,9
Ethylbenzen	0,4	0,4	0,3
p-Xylen	1,3	1,8	1,8
m-Xylen	3,0	3,9	3,9
o-Xylen	1,3	1,7	1,7
Σ C ₉ -Aromaten	0,6	0,7	0,7
> C ₉ -Aromaten	3,8	5,7	5,8

Katalysator: Zn/Cu-ZSM-5-Typ gemäß Beispiel 7