



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 733 A1**4(51) **B 01 J 37/30**
B 01 J 29/04
C 07 C 1/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 J / 272 273 2	(22)	29.12.84	(44)	03.09.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Weber, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter; Birke, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Kraak, Peter, Dr. Dipl.-Phys.; Kraft, Manfred, Dipl.-Chem.; Timm, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Striegler, Helmut, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Herstellung selektiver Olefinkatalysatoren**

(57) Ziel der Erfindung sind selektive Katalysatoren, die sich durch eine unkomplizierte Herstellungsweise auszeichnen. Die Aufgabe, Katalysatoren herzustellen, die Methanol und/oder Dimethylether mit hoher Selektivität in niedere Olefine des C-Zahlbereiches ≥ 3 umwandeln, wird gelöst unter Verwendung von hochsiliciumreichen Zeolithen mit molaren Verhältnissen von $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3 \geq 25$, die mit Kationen der Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems ausgetauscht wurden, sowie eines Bindemittels, bestehend aus SiO_2 und/oder Al_2O_3 , indem erfindungsgemäß der Ionenaustausch des Zeoliths in alkalischem Milieu durchgeführt wird.

Erfindungsanspruch:

1. Herstellung selektiver Olefinkatalysatoren für die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether zu Olefinen mit C-Zahlen ≥ 3 unter Verwendung von hochsiliciumreichen Zeolithen mit molaren Verhältnissen von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 25$, die mit Kationen der Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems ausgetauscht wurden, sowie eines Bindemittels, bestehend aus SiO_2 und/oder Al_2O_3 , **gekennzeichnet dadurch**, daß der Ionenaustausch des Zeoliths in alkanischem Milieu durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Ionenaustausch im pH-Bereich von 8 bis 12 erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einstellung des alkalischen Milieus durch Hydroxide der Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Ionenaustausch am Katalysatorformling erfolgt.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß als hochsiliciumreiche Zeolithe solche des Typs LZ 40 verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich zur Herstellung niederer Olefine aus Methanol und/oder Dimethylether.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Umsetzung von Methanol zu vorzugsweise niederen Olefinen speziell des C-Zahlenbereiches ≥ 3 wird besonders in neuerer Zeit an solchen Katalysatoren vorgeschlagen, deren Zeolithanteil molare Verhältnisse von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \geq \text{ca. } 12$ aufweist. Als Zeolithtypen werden insbesondere diejenigen der ZSM-Familie genannt. Die katalytisch aktive H^+ -Form der Zeolithe führt bei der Umsetzung von Methanol im wesentlichen zu Kohlenwasserstoffen des C_5 -Bereiches und hier wiederum mit einem hohen Aromatenanteil, während die Selektivität für niederer Olefine völlig unbefriedigend ist. Als Ausweg aus dieser Situation wurde deshalb vorgeschlagen, entweder mit Umsätzen $< 10\%$ zu arbeiten oder aber starke Verdünnungen des Methanols ($< 40\%$ ige wäßrige Lösungen) zu wählen. Etwas bessere Olefinselektivitäten werden erreicht, wenn zusätzlich andere Kationen eingetauscht werden, wie z. B. Mn^{2+} und/oder Mg^{2+} .

Gemäß eines Vorschlages (DE 2755229) kann bei Eintausch dieser Kationen sogar ein Faujasit mit niedrigem Modul (Zeolith 13X mit $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2,2$ bis 2,5) gute Selektivitäten für niedrige Olefine ergeben, vorausgesetzt, der Ionenaustausch wird bei pH-Werten $< 7,3$ durchgeführt.

Das Vorhandensein von Magnesiumoxid fordert ein anderer Vorschlag (DE 2912068) um hohe Olefinselektivitäten zu erreichen, wenn hochsiliciumreiche Zeolithe als katalytisch aktive Komponente eingesetzt werden. Als nachteilig für technische Anwendungen solcher Katalysatoren sind ihre umständliche mehrstufige und damit aufwendige Herstellung und dazu, wie im letzteren Vorschlag, der geforderte Edelmetallgehalt sowie deren geringe Belastbarkeit mit Methanol, der unvollständige Methanolumsatz und die nur wenige Stunden währende Aktivitätsperiode.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind selektive Katalysatoren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether zu niederen Olefinen mit C-Zahlen von vorzugsweise ≥ 3 , die sich durch eine unkomplizierte Herstellungsweise auszeichnen und bei gleichbleibender hoher Olefinselektivität eine ausgesprochen lange Standzeit aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es besteht die Aufgabe, Katalysatoren zu entwickeln, die Methanol und/oder Dimethylether mit hoher Selektivität in niedere Olefine des C-Zahlbereiches ≥ 3 umwandeln und trotzdem lange Standzeiten aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst, durch ein Verfahren zur Herstellung selektiver Katalysatoren für die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether zu vorzugsweise niederen Olefinen mit C-Zahlen ≥ 3 unter Verwendung von hochsiliciumreichen Zeolithen mit molaren Verhältnissen von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 25$, die mit Kationen der Elemente der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems ausgetauscht wurden, sowie eines Bindemittels, bestehend aus SiO_2 und/oder Al_2O_3 , indem erfindungsgemäß der Ionenaustausch des Zeoliths in alkanischem Milieu durchgeführt wird.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt der Ionenaustausch im Bereich pH 8 bis 12, wobei der pH-Wert günstigerweise durch die Hydroxide der Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems eingestellt wird. Als besonders wirksame Zeolithkomponente haben sich Zeolithe vom Typ LZ 40 erwiesen. Vorteilhafterweise erfolgt der Ionenaustausch am Katalysatorformling. Überraschend wurde gefunden, daß Katalysatoren, die solche Zeolithe enthalten, eine von Anfang an wesentlich höhere Selektivität für nieder Olefine des C-Zahl-Bereiches ≥ 3 aufweisen als solche Katalysatoren, die herkömmlich ausgetauschte Zeolithe enthalten. Überraschend war weiterhin, daß die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren bei abklingender katalytischer Aktivität durch eine sukzessive Temperatursteigerung ihre katalytische Aktivität vollständig wiederherstellen, ohne daß eine Veränderung der Selektivität erfolgt. Die damit erzielbare Standzeit beträgt ein Mehrfaches der der bisher bekanntgewordenen Katalysatoren, wobei letztere während ihrer Laufzeit eine deutliche Veränderung der Selektivität zeigen und auch durch Temperatursteigerung keinerlei Restaurierung der katalytischen Aktivität erkennen lassen.

Der erfindungsgemäß austauschbare Zeolith wird sodann mit einem Bindemittel vermischt, das aus SiO_2 und/oder Al_2O_3 (zweckmäßigerweise in Form der Oxidhydrate) besteht, wobei der Bindemittelanteil in Abhängigkeit von dem gewählten

Formgebungsverfahren vorzugsweise zwischen 20 und 60 Ma.-% betragen kann und anschließend zu Katalysatorformlingen verarbeitet. Bestimmte Formgebungsverfahren sind für alkanische ausgetauschte Zeolithe nicht zweckmäßig, weil entweder eine Störung durch chemische Reaktionen hervorgerufen wird (wie z. B. bei bestimmten Kugelherstellungsverfahren unter Verwendung säurepeptisierter Bindemittel) oder eine schlechte Verformbarkeit der Zeolith-Bindemittel-Gemische resultiert (wie z. B. bei der Verpillung hochsiliciumreicher Zeolithe). In solchen Fällen kann vorteilhafterweise der Ionenaustausch gemäß vorliegender Erfindung auch am fertigen Formling erfolgen.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Katalysator A (Vergleichskatalysator)

Ein Zeolith vom Typ LZ40 ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 72$) wird in an sich bekannter Weise unter Verwendung einer 0,5 n $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit Mg^{2+} -Ionen ausgetauscht, indem er 2 h bei ca. 350 K und einem Feststoff: Flüssigkeits-Verhältnis von 1:5 kg/1 intensiv gerührt wurde. Nach beendetem Ionenaustausch wird die Gleichgewichtslösung abgetrennt, der Filterkuchen saftfrei gewaschen, getrocknet und in gemahlener Form mit einem feinteiligen Fällungsbohmit gemischt, so daß der Zeolithanteil am Gemisch 60 Ma.-%, bezogen auf das wasserfreie Material, beträgt. Das Gemisch wird in bekannter Weise plastifiziert und mittels Schneckenstrangpresse zu zylinderförmigem Stranggranulat verformt. Die Stränge werden bei ca. 390 K getrocknet und 4 h bei 820 K an Luft geglüht.

Beispiel 2

Katalysator C (erfindungsgemäß)

Ein hochsiliciumreicher Zeolith vom Typ LZ40 mit einem Molverhältnis von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 72$ wird mit einem, mittels Salpetersäure peptisierten, feinteiligen Fällungsbohmit im Mengenverhältnis von 30 Masseteilen Böhmit:70 Masseteilen LZ40 (bezogen auf wasserfreies Material) vermischt und in an sich bekannter Weise zu Tropfkugeln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 2–3 mm verformt. Zur Verfestigung werden die Kugeln 4 h bei ca. 770 K an Luft geglüht. Anschließend werden die fertigen Formlinge ionenausgetauscht, indem 2 h lang eine Lösung von 0,5 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in salzfreiem Wasser bei 345 K im Kreislauf darübergepumpt wird, deren pH-Wert durch Zugabe von Calciumhydroxid bei ca. 11 gehalten wird.

Das Verhältnis von Flüssigkeit zu Feststoff beträgt mindestens 1 v/v. Nach beendetem Ionenaustausch wird die Austauschlösung abgelassen und die Formlinge werden mit insgesamt 2 v/v an salzfreiem Wasser gewaschen. Es schließen sich eine Trocknung bei ca. 390 K und eine Glühung an Luft bei ca. 750 bis 800 K für etwa 3 h an.

Beispiel 3

Katalysator B (erfindungsgemäß)

Ein hochsiliciumreicher Zeolith vom Typ LZ40 mit einem Molverhältnis von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 58$ wird zwei Sekunden lang bei 343 K mit einer 0,5 m $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ausgetauscht, wobei durch Zugabe von Magnesiumoxid der pH-Wert in der Suspension bei 8,5 bis 9 eingestellt wird. Das Verhältnis von Feststoff zu Flüssigkeit beträgt 1:4. Nach beendetem Austausch wird der Feststoff von der Flüssigkeit getrennt und der Filterkuchen mit der gleichen Flüssigkeitsmenge an salzfreiem Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird bei 393 K getrocknet, gemahlen und mit 60 Ma.-%, bezogen auf das wasserfreie Material, an feinteiligem Fällungsbohmit unter Zusatz von salzfreiem Wasser verknetet und nach Plastifizierung mittels Schneckenstrangpresse zu Strangformlingen mit 3 mm Durchmesser geformt. Nach dem Trocknen der Formlinge bei 393 K werden sie 3 h an Luft bei 773 K geglüht.

Beispiel 4

Die Katalysatoren A bis C wurden unter folgenden identischen Bedingungen katalytisch geprüft:

Druck: Normaldruck

Belastung: 1 Vol. Methanol/Vol. Katalysator

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der katalytischen Prüfung zusammengestellt.

Tabelle 1:

Katalytische Prüfung der Katalysatoren A bis C bei der Methanolumwandlung

	Katalysator A (Vergleichskatalysator)			Katalysator B (erfindungsgemäß)		
Betriebsstunden	92	192	240	80	240	360
Temperatur in K	625	625	625	625	693	723
Gesamtumsatz in Ma.-%	100	94,3	89,2	99,5	98,6	88,0
Dimethylether in Ma.-%	0,06	6,1	53,8	0,5	0,3	0,6
Methan in Ma.-%	1,3	1,1	1,8	1,0	1,1	2,0
Ethen in Ma.-% ^{*)}	1,5	7,9	5,1	13,0	15,1	17,3
C ₂ - bis C ₄ -Olefine in Ma.-% ^{*)}	8,4	25,2	17,7	72	73	73
C ₅ ⁺ -Anteil in Ma.-% ^{*)}	51,6	39,5	15,1	12,0	11,1	8,3

Katalysator C
(erfindungsgemäß)

Betriebsstunden	72	168	420
Temperatur in K	625	651	725
Gesamtumsatz in Ma.-%	100	99,1	85,3
Dimethylether in Ma.-%	0	0,2	0,4
Methan in Ma.-%	0,9	1,1	1,2
Ethen in Ma.-% ^{*)}	13,1	16,0	16,9
C ₂ - bis C ₄ -Olefine in Ma.-%	69	74	71
C ₅ ⁺ -Anteil in Ma.-%	10,5	11,6	7,5

^{*)}bezogen auf gebildete Kohlenwasserstoffe