



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 736 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 / 272 272 4

(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 langzeitstabiler Ethen-Katalysatoren**

(57) Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Katalysatoren, die Methanol und/oder Dimethylether mit hoher Ethenselektivität umsetzen und über eine ausgesprochen lange Standzeit hinweg ihre ausgezeichnete Selektivität aufrechterhalten. Die Aufgabe, einen Katalysator mit geringen technologischen Aufwand zu entwickeln, der von Anfang an Methanol und/oder Dimethylether mit hoher Selektivität umsetzt, wird gelöst durch die Herstellung eines Katalysators unter Verwendung Mn-ausgetauschter, hochsiliciumreicher Zeolithe mit molaren Verhältnissen von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 25$ und/oder eines Erionits oder eines Zeoliths vom Typ A, ionenausgetauscht mit zweiwertigen Kationen sowie eines Bindemittels, indem der Ionenaustausch der Zeolithe in alkalischem Milieu durchgeführt wird.

Erfindungsanspruch:

1. Herstellung langzeitstabiler Ethen-Katalysatoren für die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethyläther zu Ethen unter Verwendung Mn-ausgetauschter, hochsiliciumreicher Zeolithe mit molaren Verhältnissen von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 25$ und/oder eines Erionits oder eines Zeoliths vom Typ A, ionenausgetauscht mit zweiwertigen Kationen sowie eines Bindemittels, bestehend aus SiO_2 und/oder Al_2O_3 , **gekennzeichnet dadurch**, daß der Ionenaustausch der Zeolithe in alkalischem Milieu durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Pkt. 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Ionenaustausch im pH-Bereich von 8 bis 12 durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Pkt. 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einstellung des alkalischen Milieus durch Hydroxide der Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems erfolgt.
4. Verfahren nach Pkt. 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Anteil des Bindemittels 20 bis 60 Ma.-% beträgt.
5. Verfahren nach Pkt. 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Ionenaustausch am Katalysatorformling erfolgt.
6. Verfahren nach Pkt. 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß als hochsiliciumreicher Zeolith ein solcher des Typs LZ 40 verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich zur selektiven Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether zu Ethen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether zu vorwiegend Ethen werden hauptsächlich Zeolithe vorgeschlagen, deren molares Verhältnis von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 4$ beträgt und damit ihre H^+ -Form stabil ist. Zu ihnen gehören solche Zeolithen, wie z. B. die Erionit-Offretit-Familie, Cha-basit, Zeolith T, Zeolith W und ZSM-34. Diese Zeolithe verfügen darüberhinaus noch über Poren, die aus 8er-Ringen des Gerüstsauerstoffs bestehen (US-PS 4062905). Obgleich sie in ihrer Brönstedt-aciden Form brauchbare Ethenselektivitäten aufweisen, ist ihre Standzeit so kurz, daß die gleiche Einreicherin zu einem späteren Zeitpunkt Modifizierung solcher Zeolithtypen mit anderen Kationen vorschlägt, wie Mn^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Mg}^{2+} + \text{Pt}^{2+}$, wobei das Mg unbedingt als MgO vorliegen muß, wozu der Ionenaustausch nicht ausreichend ist, sondern eine Imprägnierung des Zeoliths mit Mg-Verbindungen erfordert, die nach thermischer Behandlung MgO ergeben (EP 83160). Trotz aller dieser Maßnahmen werden Zykluszeiten bis herab zu einem 50%igen Methanolumsatz von nicht mehr als 9,8h erreicht, wobei zudem der Rohstoff aus einer nur 40%igen Lösung von Methanol in Wasser besteht. Ca-ausgetauschter Zeolith A (5A) soll sich überhaupt nicht eignen, trotz seiner vorhandenen Engporigkeit, da er weit mehr als 20 Ma.-% Methan liefert. Für die Zeolithen der übrigen ZSM-Familie werden Imprägnierungen mit Zn^{2+} -, Pd^{2+} - und Mg^{2+} -Salzlösungen in komplizierten Einzelschritten vorgeschlagen, wobei eine vorhergehende Absenkung des Alkaligehaltes des Zeoliths durch z. B. NH_4^+ -Austausch auf 0,1 Ma.-% gefordert wird und außerdem das Vorhandensein von MgO durch thermische Zersetzung der aufgetränkten Mg-Verbindung (US-PS 4148835). Trotz Edelmetallgehalt, komplizierter Herstellungstechnologie und nur 20%iger Methanol-Lösung in H_2O werden nur Maximalumsätze von ca. 70 Ma.-% erreicht, die nach 28h bereits auf ca. 22 Ma.-% absinken.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Katalysatoren, die Methanol und/oder Dimethylether mit hoher Ethenselektivität umsetzen und über eine ausgesprochen lange Standzeit hinweg ihre ausgezeichnete Selektivität aufrechterhalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren zu entwickeln, die Methanol und/oder Dimethylether mit hoher Selektivität gleich von Anfang an zu hauptsächlich Ethen umwandeln und diese hohe Selektivität über eine ausgesprochen lange Standzeit beibehalten, wobei das Herstellungsverfahren einen nur geringen technologischen Aufwand erfordert. Diese Aufgabe wird durch die Herstellung langzeitstabiler Katalysatoren für die Methanolumwandlung zu Ethen unter Verwendung Mn-ausgetauschter, hochsiliciumreicher Zeolithe mit molaren Verhältnissen von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 25$ und/oder eines Erionits oder eines Zeoliths vom Typ A, ionenausgetauscht mit zweiwertigen Kationen sowie eines Bindemittels, bestehend aus SiO_2 und/oder Al_2O_3 gelöst, indem erfindungsgemäß der Ionenaustausch der Zeolithe in alkalischem Milieu durchgeführt wird.

In vorteilhafter Weise wird dieser alkalische Ionenaustausch im pH-Bereich von 8 bis 12 durchgeführt, wobei die pH-Wert-Einstellung besonders günstig durch Wirkung der Hydroxide der Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems herbeigeführt wird. Eine erfindungsgemäß vorteilhafte Ausführungsform besteht darin, daß der Ionenaustausch in alkalischem Milieu am Katalysatorformling erfolgt.

Als Mn-Form-hochsiliciumreicher Zeolithe sind besonders geeignet solche vom Typ LZ 40 aber auch Gemische der Mn-Form

hochsiliciumreicher Zeolith mit natürlichem oder synthetischem Erionit, letzterer vorzugsweise ionenausgetauscht mit zweiwertigen Kationen.

Es ist von untergeordneter Bedeutung, ob der Ionenaustausch in alkalischem Milieu gefolgt wird von einer Abtrennung mit eventueller Entfernung der Gleichgewichtslösung oder ob er in der Folge einer Imprägnierung mit alkalisch wirkenden Lösungen von Verbindungen der Metalle abläuft, die zweiwertige Kationen enthalten.

Der Bindemittelanteil des fertigen Katalysators kann zwischen etwa 10 und 90 Ma.-% betragen, vorzugsweise sollte er jedoch im Bereich von 20 bis 60 Ma.-% liegen.

Solcherart erfindungsgemäß hergestellte Katalysatoren setzen Methanol und/oder Dimethylether bei hohen Umsatzgraden mit ausgezeichneter Selektivität über die gesamte, ausgesprochen lange Standzeit bevorzugt zu Ethen um. Der hierfür notwendige technologische sowie material- und energiemäßige Aufwand ist außerordentlich gering.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Katalysator A, Vergleichskatalysator)

Ein hochsiliciumreicher Zeolith vom Typ LZ 40 mit einem molaren Verhältnis von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (Modul)-57 wird in an sich bekannter Weise mit Mn^{2+} -Ionen ausgetauscht, indem er 2 h bei ca. 365 K mit einer wäßrigen $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung unter Rühren behandelt wird, die 0,5 Mol/l $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ enthält, wobei das Verhältnis Feststoff:Flüssigkeit ca. 1:5 beträgt. Nach beendetem Ionenaustausch wird der Zeolith von der Mutterlauge abgetrennt, salzfrei gewaschen und getrocknet. Im Masseverhältnis 1:1 (bezogen auf das wasserfreie Material) wird der Zeolith mit einem röntgenamorphen Alumosilikat (20 Ma.-% SiO_2 ; 80 Ma.-% Al_2O_3) in der Oxidhydratform gemischt, unter Verwendung von salzfreiem Wasser verknetet, plastifiziert (gegebenenfalls unter Verwendung eines Plastifikators, wie Polyvinylalkohol oder Äthoxose) und zu Strangformlingen mit einem Durchmesser von 3 mm mittels Schneckenstrangpresse geformt. Die Katalysatorformlinge werden bei ca. 390 K getrocknet und anschließend 5 h bei ca. 800 K an Luft geglüht.

Beispiel 2 (Katalysator B, Vergleichskatalysator)

Ein Zeolith vom Typ Erionit, durch einen zweistufigen, in bekannter Weise mit NH_4^+ -Ionen durchgeführten Ionenaustausch zu 81 Austausch-% in die NH_4^+ -Form überführt, wird wie in Beispiel 1 ausgetauscht, nur daß anstatt $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ Magnesiumnitrat eingesetzt wird. Der hierdurch mit Mg^{2+} -Ionen ausgetauschte Zeolith wird mit 30 Ma.-% (bezogen auf das wasserfreie Material) eines mittels Salpetersäure peptisierten Fällungsbohmits vermischt und anschließend in an sich bekannter Weise zu Tropfkugeln mit einem Durchmesser von 2 bis 3 mm verformt, die getrocknet und anschließend bei ca. 820 K 5 h an Luft geglüht werden.

Beispiel 3 (Katalysator C, erfindungsgemäß)

Der im Beispiel 1 erhaltene Katalysator A wird mit einer $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bei ca. 350 K ausgetauscht, deren pH-Wert durch Zugabe von Magnesiumoxid während des Austauschvorganges konstant bei 8,5 gehalten wird, indem man die Austauschlösung durch die Katalysatorschüttung zirkulieren läßt. Das Feststoff:Flüssigkeits-Verhältnis beträgt hierbei 1,2 v/v und der Gehalt an $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in der Austauschlösung 0,1 Mol/l.

Nach beendetem Ionenaustausch wird die Austauschlösung abgetrennt, der Katalysator getrocknet und anschließend ca. 2 h bei etwa 800 K an Luft geglüht.

Beispiel 4 (Katalysator D, erfindungsgemäß)

Ein synthetischer Erionit wird bei ca. 350 K mit einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ausgetauscht, deren pH-Wert während des Ionenaustausches durch Zugabe von Calciumhydroxid konstant bei 10 gehalten wird. Dabei enthält die Austauschlösung 0,5 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ /l und das Verhältnis Feststoff:Flüssigkeit beträgt 1:5 kg/l. Nach beendetem Ionenaustausch wird der Feststoff von der Mutterlauge abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l salzfreiem Wasser pro kg eingesetzten Zeoliths gewaschen, bei ca. 390 K getrocknet und anschließend mit 30 Ma.-% eines Fällungsbohmits vermischt, unter Zusatz eines Gleitmittels (z. B. Calciumstearat) in bekannter Weise verpillt zu Zylinderformlingen der Abmessungen 3 x 3 mm, und sodann 3 h bei ca. 800 K an Luft geglüht.

Beispiel 5 (Katalysator E, erfindungsgemäß)

Ein handelsüblicher Zeolith vom Typ 5A mit einem Zeolithanteil von ca. 80 Ma.-% und in Form von Stranggranulat mit einem Durchmesser von 3 mm wird einem alkalischen Ionenaustausch unterworfen, indem eine 0,5 molare $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, durch Zugabe von CaO auf pH 12 eingestellt, bei ca. 350 K im Kreislauf durch die Formlingsschüttung hindurchgepumpt wird, wobei das Flüssigkeitsvolumen etwa das 4-fache des Formlingschüttvolumens beträgt. Nach 3 h wird die Gleichgewichtslösung abgelassen und die Formlingsschüttung nur einmal mit einer Wassermenge gewaschen, die dem Schüttvolumen in etwa entspricht. Nach dem Trocknen bei ca. 390 K werden die Formlinge ca. 5 h bei 770 K an Luft geglüht.

Beispiel 6

Die Katalysatoren A bis E wurden jeweils unter folgenden Bedingungen katalytisch geprüft:

Druck: Normaldruck

Methanolbelastung: 1,0 v/v · h

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Ergebnisse der katalytischen Prüfung für die Katalysatoren A bis E

*) bezogen auf gebildete Kohlenwasserstoffe