



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

208 736

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 1/20

B 01 J 21/12

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C/ 2390 946

(22) 19.04.82

(45) 04.04.84

(71) siehe (72)

(72) JANOWSKI, FRANK, DR. SC. DIPL.-CHEM.; BERGK, KARL-HEINZ, DR. SC. DIPL.-CHEM.;
HEYER, WOLFGANG, DR. SC. DIPL.-CHEM.; WOLF, FRIEDRICH, PROF. DR. DIPL.-CHEM.; DD;
SCHUBERT, DETLEF, DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) MARTIN-LUTHER-UNIVERSITAET, BFNS, 4020 HALLE, DOMPLATZ 4

(54) VERFAHREN UND KATALYSATOR ZUR HERSTELLUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, wie Paraffine, Olefine und Aromaten, sowie Kohlenwasserstofffraktionen, deren Siedepunkte im Bereich der Siedegrenzen von Benzinen liegen, ausgehend von Methanol und/oder Dimethylether, die nach bekannten Verfahren aus potentiellen Kohlenstoffträgern über Synthesegas leicht wirtschaftlich zugänglich sind. Methanol und/oder Dimethylether werden bei Temperaturen oberhalb 523 K in Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise C₆- bis C₁₀-Aromaten, umgewandelt, wenn ein Katalysator, der ein neues poröses Glas mit zeolithischen Eigenschaften enthält, verwendet wird.

-1- 239094 6

Titel der Erfindung

Verfahren und Katalysator zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, wie Paraffine, Olefine und Aromaten, sowie Kohlenwasserstofffraktionen, deren Siedepunkte im Bereich der Siedegrenzen von Benzinen liegen, ausgehend von Methanol und/oder Dimethylether, die nach bekannten Verfahren aus potentiellen Kohlenstoffträgern über Synthesegas leicht wirtschaftlich zugänglich sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Methanol und/oder Dimethylether bei Temperaturen oberhalb von etwa 533 K und Gesamtdrücken von 0,05 bis etwa 10,0 MPa an zeolithischen Alumosilicaten zu Wasser und einem Gemisch verschiedener Alkane, Alkene und Aromaten umzuwandeln.

Dazu ist es erforderlich, spezielle alumosilicatische Zeolithe nach zahlreichen physikalischen und chemischen Kriterien auszuwählen. Während die hohe Acidität, verursacht durch den hohen Aluminiumgehalt, einiger Zeolithe, deren Einsatz durch zu rasche Inaktivierung durch Koksabscheidung begrenzt, sind andere Zeolithtypen wegen zu kleiner oder zu großer Poren, die die Selektivität der Bildung wirtschaftlich interessanter Kohlenwasserstoffe wesentlich beeinflussen bzw. einen Einfluß auf die Koksbildung ausüben, nicht für die Konversion von Methanol bzw. Dimethylether geeignet.

Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, z. B. nach DD-AP 123 446, kiesel-säurereiche kristalline Aluminosilicate, vorzugsweise des Typs ZSM, unter der besonderen Bevorzugung des Typs ZSM-5, zur Konversion von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen, vorzugsweise Methanol und/oder Dimethylether, in aromatenreiche Kohlenwasserstofffraktionen einzusetzen.

Kiesel-säurereiche zeolithische Aluminosilicate des Typs ZSM-5 sind zur Umwandlung von Alkoholen, wobei es klar ist, daß Methanol das höchste wirtschaftliche Interesse besitzt, besonders geeignet, da sie neben katalytisch wirksamen sauren Zentren, die nach allgemeiner Ansicht dem BRÖNSTEDT-Typ zugeordnet werden, d. h. solchen Zentren, die die katalytische Aktivität der Zeolithe bewirken, über uniforme Porengrößen im Bereich 0,5 bis 0,6 nm verfügen, die einen zwangsläufigen Zugang bzw. Ausgang von Substrat- bzw. Reaktionsproduktmolekülen aus dem Porensystem des Zeolithen verursachen.

Damit wird einerseits die hohe Selektivität der Bildung von C_6 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Aromaten, bei der Methanolkonversion ermöglicht sowie andererseits die Bildung höhermolekularer wasserstoffarmer Kohlenwasserstoffe, die die Vorstufen für die Bildung von Koksabscheidungen darstellen, behindert. Auf diese Weise resultieren Katalysatoren, die eine formselektive Umwandlung von z. B. Methanol zu Kohlenwasserstoffen mit begrenzter Koksbildung, die zu einer Inaktivierung entsprechender Katalysatoren führt, gestattet.

Die kiesel-säurereichen kristallinen Aluminosilicate, die die beschriebenen Eigenschaften aufweisen, gehören zur Klasse der Porotectosilicate bzw. der Pentasile (KOKOTAILO, G.T.; MEIER, W.M.: in: Proceedings of the Conference on the Properties and Applications of Zeolites. London: Heyden & Son, 1980). Aus der Vielfalt der möglichen Strukturvarianten

haben sich solche als besonders wirksam bei der Methanolkonversion erwiesen, die Kanalstrukturen mit Porengrößen um 0,6 nm aufweisen. Solche Strukturen weisen z. B. die in US-PS 3.702.886 beschriebenen ZSM-5-Zeolithe, die in DD-AP 144 404 beschriebenen kristallinen Kieselsäuren, die in GB-PS 1 563 345 beschriebenen FU-1-Zeolithe sowie die in DE-OS 2 830 787 beschriebenen zeolithischen Metallsilicate auf.

Obwohl auf unterschiedlichen Synthesewegen hergestellt, sind die entsprechenden kieselensäurereichen bzw. aluminiumarmen kristallinen Aluminosilicate strukturanaloge Zeolithe des ZSM-5-Typs. Da im allgemeinen davon ausgegangen wird, daß Netzwerk-Aluminium-Atome sowie die entsprechend assoziierten Kationen die aktiven Zentren für katalytische Reaktionen bzw. Kohlenwasserstoffumwandlungen an kristallinen Aluminosilicaten darstellen, war es überraschend, daß SiO_2 -reiche bzw. sehr wenig Al_2O_3 enthaltende Zeolithe eine hohe katalytische Aktivität zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffderivaten, wie z. B. Methanol, aufweisen.

Von besonderer wirtschaftlicher Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die vorgeschlagenen Verfahren, gemäß denen z. B. Methanol an kieselensäurereichen Aluminosilicaten des Typs ZSM-5 bzw. dessen Strukturanaloga bevorzugt zu Aromaten im Bereich C_6 bis C_{10} umgewandelt werden kann, deren Siedepunkte im Bereich der Siedegrenzen von Benzin liegen, so daß auf dieser Basis über aus potentiellen Kohlenstoffträgern nach bekannten Technologien leicht erhältliche Verbindungen, wie Methanol, Kohlenwasserstoffe hergestellt werden können, die für Verbrennungsmotoren geeignet sind.

So konnte ein neues Verfahren zur Benzinsynthese auf Kohlebasis, wie z. B. in den DE-OS 2 615 150 und 2 628 723 beschrieben, entwickelt werden.

Die hohe Aktivität und Selektivität der SiO_2 -reichen kristallinen Aluminosilicate des Typs ZSM-5 zur Umwandlung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, die leicht aus Synthesegas herzustellen sind, wie z. B. Methanol und/oder Dimethylether, bilden daher auch die Grundlage für zahlreiche vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung von Olefinen (z. B. DE-OS 2 615 150), Aromaten (z. B. DE-OS 2 321 743 und DE-OS 2 400 946) oder anderen, z. B. durch Alkylierungs- oder Isomerisierungsreaktionen zugänglich, technisch benötigte Kohlenwasserstoffe bzw. deren Derivate.

In Verbindung mit dem Einsatz von silicatischen Zeolithen des Typs ZSM-5 sind so zu den bekannten Verfahren neue alternative Lösungen entwickelt worden, die über Kohlenstoffträger-Synthesegas-Methanol neue Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Olefinen, Aromaten oder auch Benzinen, in effektiver Weise geeignet sind.

Die bekannten Katalysatoren auf der Basis kieselensäurereicher kristalliner Aluminosilicate weisen jedoch einige Nachteile auf, die ihre Anwendbarkeit bei den genannten Verfahren beeinträchtigen.

Diese Nachteile bestehen vor allem in der aufwendigen Herstellung besonders der siliziumdioxidreichen Zeolithe. In der Regel nimmt dabei der Aufwand mit steigendem SiO_2 -Anteil zu, so daß die Herstellung der kieselensäurereichen Zeolithe relativ kompliziert ist. Die Synthese solcher Zeolithe erfolgt in Gegenwart von Natriumionen mit Hilfe quarternärer organischer Stickstoffverbindungen oder von organischen Aminen, wie z. B. n-Propylamin. Zusätzlich zu dem breiten Spektrum organischer Verbindungen sowie unterschiedlicher Metalloxide, die innerhalb der variierten Synthesewege eingesetzt werden, sind hohe Temperaturen, im allgemeinen zwischen 373 bis 460 K, sowie die Anwendung höherer Drücke und längerer Kristallisationszeiten erforderlich.

Auch nach der auf diese Weise erfolgten Synthese können die erhaltenen Zeolithe noch nicht als Katalysatoren eingesetzt werden. Dazu muß über langwierige Ionenaustauschprozesse mit einem hohen Ammoniumionenüberschuß sowie damit verbundene Calcinierungen erst die synthetisierte Natriumform in die H-Form überführt werden. Diese Prozesse sind energieintensiv und umweltunfreundlich.

Da die Zeolithe nach ihrer Synthese als feine Pulver anfallen, ist eine Verformung mit Bindemitteln bzw. deren Einarbeitung in unterschiedliche Matrices erforderlich, um eine ausreichende Festigkeit für ihren technischen Einsatz als Katalysatoren zu erzielen. Dies verursacht einen zusätzlichen Aufwand.

Aus der EP-PS 39 996 ist bekannt, daß mikroporöse Gläser mit an der Oberfläche abgelagerten Al_2O_3 bzw. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ebenfalls als Katalysator zur Methanolkonversion eingesetzt werden. Diese Katalysatoren stellen lediglich Trägerkatalysatoren dar, bei denen die Porengröße durch ein aufwendiges Beschichtungsverfahren erzeugt wird. Die katalytische Wirkung solcher Katalysatoren resultiert aus der Oberflächenschicht von Al_2O_3 bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, die an sich schon katalytisch aktiv ist für die Methanolkonversion (KEESICKA et al.: Przemysl. Chem. 12 (1979) 653).

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Aromaten, deren Siedepunkte im Bereich der Siedegrenzen von Benzin liegen, aus Verbindungen, die leicht aus Kohlenstoffträgern über Synthesegas nach bekannten Technologien zugänglich sind, wie z. B. Methanol.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und einen Katalysator zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether zu Kohlenwasserstoffen mit hoher Aktivität und Selektivität für die Bildung von C_6 - bis C_{10} -Aromaten zu finden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Katalysator mit zeolithischen Eigenschaften zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Umsatz von Methanol und/oder Dimethylether bei Temperaturen oberhalb 523 K, bestehend aus aluminiummodifiziertem porösen Glas durch Nachbehandlung des porösen Glases mit wäßriger Aluminiumsalzlösung, vorzugsweise Aluminiumnitrat, bei 333 bis 373 K, vorzugsweise bei 363 K, hergestellt wird.

Es wurde überraschend gefunden, daß an amorphem SiO_2 , an porösen Gläsern, die mit Al_2O_3 modifiziert wurden, die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether allein oder im Gemisch mit hoher Aktivität und Selektivität zu Wasser und Kohlenwasserstoffen, insbesondere zu Aromaten, erfolgt. Dabei ist besonders überraschend, daß die Selektivität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren für die Aromatenfraktion C_6 bis C_{10} , deren Siedepunkte innerhalb des Bereiches der Siedegrenzen von Benzin liegen, hoch ist.

Es ist für das erfindungsgemäße Verfahren kennzeichnend, daß als Katalysatoren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether poröse Gläser mit spezifischen Oberflächen von 100 bis 400 m^2/g sowie Al_2O_3 -Gehalten von 1 bis 10 Ma.-%, vorzugsweise von 2 bis 6 Ma.-%, eingesetzt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß Methanol zu Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise zu C_6 - bis C_{10} -Aromaten, an einem Katalysator umgewandelt wird, der aus einem porösen Glas mit enger Po-

rengößenverteilung im Bereich von 0,4 bis 1,0 nm und hoher Acidität besteht. Dieses poröse Glas wurde hergestellt, indem eine Schmelze eines zur Phasentrennung fähigen Alkaliborosilicatglases der Zusammensetzung 50 bis 70 Ma.-% SiO_2 , 15 bis 40 Ma.-% B_2O_3 und 3 bis 10 Ma.-% Alkalioxid, vorzugsweise Natriumoxid (bevorzugte Zusammensetzung 60 bis 70 Ma.-% SiO_2 , 20 bis 25 Ma.-% B_2O_3 und 6 bis 10 Ma.-% Na_2O) in einer Flüssigkeit, bevorzugt Wasser, oder an Luft abgeschreckt, nachfolgend einer Wärmebehandlung von 5 bis 300 Minuten, vorzugsweise von 5 bis 30 Minuten, bei 773 bis 973 K, vorzugsweise bei 793 bis 853 K, unterworfen, danach in einen Extraktionsprozeß die entmischte lösliche Phase mit Mineralsäuren, vorzugsweise Salzsäure, bei Temperaturen zwischen 303 bis 373 K, vorzugsweise bei 363 K, entfernt und anschließend einer Behandlung mit wäßrigen Lösungen von Salzen des Aluminiums, vorzugsweise Aluminiumnitrat, bei 333 bis 373 K, vorzugsweise bei 363 K, für 1 bis 10 Stunden unterworfen wird.

An dieser Stelle wird kein Anspruch auf die Herstellung der neuen porösen Gläser mit zeolithischen Eigenschaften erhoben. Die Herstellung ist Gegenstand der Anmeldung WP B01J/239093/8.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß Methanol zu Kohlenwasserstoffen an einem Katalysator umgewandelt wird, der aus einem porösen Glas mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 400 m^2/g , vorzugsweise 200 bis 300 m^2/g , durch Imprägnierung mit wäßrigen Aluminiumsalzlösungen, besonders bevorzugt Aluminiumnitrat, und einer anschließenden Calcinierung bei Temperaturen zwischen 673 bis 973 K, vorzugsweise bei 773 K, für 2 bis 10 Stunden hergestellt wurde.

Die katalytische Reaktion zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in Wasser und Kohlenwasserstoffe, insbesondere zu Aromaten, wird bei Temperaturen zwischen 523

bis 973 K, vorzugsweise bei 623 bis 773 K, besonders bevorzugt bei 673 bis 723 K, und einer Raumgeschwindigkeit, ausgedrückt in Volumina Flüssigkeit pro Volumen Katalysator und Stunde (v/vh) zwischen 0,1 und 100, vorzugsweise bei 0,3 bis 4, mit oder ohne Verdünnungsmittel, bei Gesamtdrücken von 0,05 bis 10,0 MPa, durchgeführt.

Während die Katalysatoren gemäß EP-PS 39 996 bei 673 K nur 60 Ma.-% Dimethylether sowie Ethen und Propen bei der Methanolkonversion liefern, treten bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren folgende Produkte auf (673 K, 0,3 LHSV).

Reaktionsprodukte in Ma.-%	Katalysator nach		
	vorliegender Anmeldung	H-ZSM-5	EP 39 996
Umsatz	79,7	100	100
MeOH	20,3	0	0
Dimethylether	28,2	3,7	60
Gesamt-KWST	51,5	96,3	nur Ethen,
C ₁ -C ₆ -Aliphaten	19,7	19,9	Propen,
C ₆ -C ₁₀ -Aromaten	16,0	52,4	H ₂ O, keine
C ₁₁ -Aromaten	15,8	18,5	Aromaten

Die Aktivierung der Katalysatoren des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im Inertgasstrom, bevorzugt Stickstoff, bei Temperaturen zwischen 673 und 773 K, vorzugsweise bei 773 K, oder im Methanoldampfstrom bei Temperaturen zwischen 523 und 723 K.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Umwandlung des Methanols, allein oder im Gemisch mit Dimethylether, auch als ein 2-Stufenprozeß erfolgen, indem in einer ersten Stufe eine Dehydratisierung des Methanols zu Dimethylether an bekannten oder den erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt und in einer 2. Stufe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Dimethylether allein oder im Gemisch mit Methanol zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird.

Es ist eine besonders vorteilhafte Form des erfindungsgemäßen Verfahrens, solche Katalysatoren einzusetzen, die aus porösen Gläsern bestehen, die kugelförmig oder als andere Formkörper entweder durch Formgebung aus der Schmelze oder durch thermische Verformung von Ausgangsgranulaten nach bekannten Verfahren hergestellt wurden, und die anschließend einer Modifizierung mit Aluminiumverbindungen unterworfen wurden. Auf diese Weise ist eine Verformung bzw. Einarbeitung in irgend welche Matrices im Falle der erfindungsgemäß angewendeten Katalysatoren nicht erforderlich.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, aus Methanol und/oder Dimethylether Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine, Olefine und Aromaten, herzustellen, wobei vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe im Bereich C_6 bis C_{10} erhalten werden und wobei die unumgesetzten Einsatzprodukte Methanol und/oder Dimethylether wieder in den Reaktionskreislauf zurückgeführt werden.

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck und Raumgeschwindigkeit, werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Methanol als Paraffine mit der Kettenlänge C_1 bis C_6 , als Olefine vorzugsweise Ethen und Propen, und als Aromaten vorzugsweise solche im Bereich C_6 bis C_{10} erhalten.

Es ist daher naheliegend, daß auch mit Einsatzprodukten, die neben Methanol sowohl niedere Alkohole, wie z. B. Ethanol oder Propanol, sowie andere aliphatische sauerstofffunktionalisierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Ether, als auch niedere Olefine, wie z. B. Ethen oder Propen, sein können, entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens Kohlenwasserstoffe bzw. Aromaten hergestellt werden können.

Es liegt weiter auch im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether aluminiummodifizierte poröse Gläser einzusetzen, die mit Metallionen, wie z. B. Nickel, Zink, Kupfer, Platin, Eisen, Palladium, Cadmium oder Silber, oder deren Mischungen, ausgetauscht und/oder imprägniert werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren sind durch eine sehr geringe Bildung von Kohlenwasserstoffablagerungen gegenüber bekannten Katalysatoren zur Umwandlung von Methanol gekennzeichnet. Eine Regeneration kann nach bekannten Verfahren, z. B. durch das Überleiten von Luft oder sauerstoffhaltigen Gasströmen bei Temperaturen zwischen 773 bis 873 K, bevorzugt bei 823 K, erfolgen.

Ausführungsbeispiele

Die Beispiele 1 bis 6 zeigen die Herstellung erfindungsgemäß eingesetzter Katalysatoren auf der Basis neuer aluminiummodifizierter poröser Gläser.

Beispiel 1:

Die Schmelze eines Ausgangsglases der Zusammensetzung 70 Ma.-% SiO_2 , 23 Ma.-% B_2O_3 und 7 Ma.-% Na_2O wird in Wasser abgeschreckt. Das auf diese Weise erhaltene Glas wird mechanisch zerkleinert und durch Sieben klassiert. Eine Kornfraktion mit dem Durchmesser 0,3 bis 0,5 mm wird einer Wärmebehandlung von einer Stunde bei 803 K unterworfen. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Glas mit einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1 zu 10 mit 3n-Salzsäure bei 363 K durch Rühren in einem geeigneten Gefäß extrahiert. Nach 50 Stunden wird die heiße Salzsäure abdekantiert, und das erhaltene poröse Glas wird mit entionisiertem Wasser chloridfrei gewaschen. Danach wird das poröse Glas bei 363 K mit einer 1m-Aluminiumnitratlösung mit einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1 zu 10 für 6 Stunden gerührt. Anschließend wird die Aluminiumnitratlösung durch erneutes Dekantieren entfernt und das poröse

Glas mehrmals mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 383 K getrocknet. Das erhaltene poröse Glas weist einen Aluminiumgehalt von 2,3 Ma.-%, bezogen auf das eingesetzte lufttrockene poröse Glas, auf.

Beispiel 2:

Ein Ausgangsglas, nach Beispiel 1 hergestellt, wird mit einer Kornfraktion von 0,3 bis 0,5 mm einer Wärmebehandlung von 803 K für 1,5 Stunden unterworfen.

Danach wird gemäß Beispiel 1 verfahren. Es wird ein poröses Glas erhalten, das einen Aluminiumgehalt von 2,5 Ma.-% pro Gramm poröses Glas enthält und ein Porengrößenmaximum bei 0,6 bis 0,8 nm aufweist. Nur 34 % der Poren sind größer als 1,0 nm.

Beispiel 3:

Ein Ausgangsglas, nach Beispiel 1 hergestellt, wird in einer Kornfraktion von 0,3 bis 0,5 mm einer Wärmebehandlung von 813 K für 5 Minuten unterworfen.

Danach wird gemäß Beispiel 1 verfahren. Es wird ein saures poröses Glas mit einem Aluminiumgehalt von 1,3 Ma.-% und einem Porengrößenbereich von 0,4 bis 1,0 nm erhalten. Mehr als 60 % der Poren sind $< 1,0$ nm.

Beispiel 4:

Die Schmelze eines Ausgangsglases nach Beispiel 1 wird an Luft abgeschreckt, indem sie auf eine kalte Metallplatte gegossen wird. Die erhaltene Glasplatte von 1 bis 2 cm Dicke wird mechanisch zerkleinert, und das körnige Glas wird klassiert. Eine Kornfraktion der Größe 0,3 bis 0,5 mm wird nach Beispiel 1 für 10 Stunden mit 3n-Salzsäure extrahiert, chloridfrei gewaschen und bei 383 K getrocknet. Danach wird gemäß Beispiel 1 verfahren.

Es wird ein poröses Glas mit einem Porenradius von 1,0 nm und einem Aluminiumgehalt von 1,3 Ma.-% erhalten.

Beispiel 5:

Ein Ausgangsglas der Zusammensetzung nach Beispiel 1 wird aus der Schmelze in Wasser abgeschreckt, zerkleinert und klassiert; danach wird eine Kornfraktion von 0,3 bis 0,5 mm gemäß Beispiel 1 extrahiert und mit einer 1m-Aluminiumnitratlösung behandelt.

Das hergestellte poröse Glas enthält 1,5 Ma.-% Aluminium.

Beispiel 6:

In diesem Beispiel wird die Herstellung eines erfindungsgemäß eingesetzten Katalysators, der durch Imprägnierung mit Aluminiumsalzlösung modifiziert wurde, beschrieben.

Poröses Glas, hergestellt nach den Beispielen 2 und 4, wird nach der Extraktion mit Säuren und dem Waschprozeß bei 383 K getrocknet. Danach wird das poröse Glas mit Aluminiumnitratlösung getränkt, so daß das poröse Glas 2,1 bzw. 2,5 Ma.-% Aluminium enthält. Anschließend wird für 4 Stunden bei 773 K calciniert. Das poröse Glas, nach Beispiel 2 erhalten, enthält dann 2,1, nach Beispiel 4 2,5 Ma.-% Aluminium.

Beispiel 7:

In diesem Beispiel wird der erfindungsgemäße Einsatz der Katalysatoren zur Konversion von Methanol demonstriert.

In einem Durchflußreaktor wurden jeweils 5 cm³ der porösen Gläser eingebaut, und nach einer Aktivierung von einer Stunde im Stickstoffstrom (1,5 l/h) bei 773 K wurde bei 723 K Methanol mit einer Belastung von 0,1 bis 4,0 v/vh zudosiert. Als Reaktionsprodukte unter Ausschluß des gebildeten Wassers sowie der teilweise als Spuren auftretenden Gase H₂, CO und CO₂ wurden erhalten:

Katalysator nach Beispiel 1

Belastung in v/vh	0,1	0,5	0,75	2,2	3,9
Umsatz in %	96,2	94,0	89,1	88,7	87,0
Produktverteilung in Ma.-%:					
Methanol	3,8	6,0	10,9	11,2	13,0
Dimethylether	10,7	11,8	19,9	38,5	54,5
Gesamtkohlenwasserstoffe	85,5	82,2	69,6	50,2	32,5
Kohlenwasserstoffe in %, bezogen auf die Gesamtkohlenwasserstoffbildung					
C ₁ -C ₆ -Paraffine und Olefine	20,4	15,4	14,4	20,5	18,6
C ₆ -C ₁₀ -Aromaten	34,7	38,6	32,8	16,9	10,6
C ₁₁ + -Aromaten	30,3	28,2	22,2	12,9	3,1

Katalysator nach Beispiel 4

Belastung in v/vh	0,1	0,3	0,7
Umsatz in %	94,1	93,4	88,8
Produktverteilung in Ma.-%			
Methanol	5,9	6,6	11,2
Dimethylether	12,7	10,1	20,8
Gesamtkohlenwasserstoffe	81,4	83,3	68,0
Kohlenwasserstoffe in %, bezogen auf die Gesamtkohlenwasserstoffbildung			
C ₁ -C ₆ -Paraffine und Olefine	25,7	13,7	12,4
C ₆ -C ₁₀ -Aromaten	26,4	49,8	22,9
C ₁₁ + -Aromaten	29,4	19,7	32,9

Katalysator nach Beispiel 1

Imprägnierung mit 1 Ma.-% Zn

Temperatur in K	673	723
Belastung in v/vh: 0,1		

Umsatz in %	80,0	94,0
Produktverteilung in Ma.-%:		
Methanol	20,0	6,0
Dimethylether	41,5	9,0
Gesamtkohlenwasserstoffe	38,5	85,0

Kohlenwasserstoffe in %, bezogen auf die Gesamtkohlenwasserstoffbildung:

C ₁ -C ₆ -Paraffine und Olefine	22,6	24,1
C ₆ -C ₁₀ -Aromaten	31,3	15,9
C ₁₁₊ -Aromaten	46,2	67,2

E r f i n d u n g s a n s p r ü c h e

1. Katalysator mit zeolithischen Eigenschaften zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Umsatz von Methanol und/oder Dimethylether bei Temperaturen oberhalb 523 K, bestehend aus aluminiummodifiziertem porösen Glas,
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß der Katalysator durch Nachbehandlung des porösen Glases mit wäßriger Aluminiumsalzlösung, vorzugsweise Aluminiumnitrat, bei 333 bis 373 K, vorzugsweise bei 363 K, hergestellt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch den Umsatz von Methanol und/oder Dimethylether bei Temperaturen oberhalb 523 K,
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß ein Katalysator mit zeolithischen Eigenschaften verwendet wird, der durch Modifizierung von porösem Glas mit wäßriger Aluminiumsalzlösung, vorzugsweise Aluminiumnitrat, bei 333 bis 373 K, vorzugsweise 363 K, hergestellt wurde.
3. Verfahren nach Punkt 2.,
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß der verwendete Katalysator zusätzlich durch Ionenaustausch oder Imprägnierung aufgebraachte Metalle, wie z. B. Zink, enthält.