



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

211 037

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 07 C 15/02  
C 07 C 1/00  
B 01 J 29/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C/ 2376 103

(22) 23.02.82

(45) 27.06.84

(71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA, DD  
(72) BECKER, KARL, DR. DIPL.-CHEM.; NITZSCHE, REINHARD, DR. DIPL.-CHEM.;  
BAETZ, ROBERT, DR. DIPL.-CHEM.;  
HEGENBARTH, WALTER, DIPL.-CHEM.; ONDERKA, ERIKA, DIPL.-ING.; PRAG, MANFRED, DR. DIPL.-CHEM.;  
SCHNEIDER, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM.; DD;  
SCHOENFELDER, DIETER, DIPL.-CHEM.; VOGT, FRITZ, DR. DIPL.-CHEM.;  
WEBER, MANFRED, DR. DIPL.-CHEM.; WEHNER, KLAUS, DR. DIPL.-CHEM.; DD;  
WEISS, WOLFGANG, DIPL.-CHEM., DD

(54) HERSTELLUNGSVERFAHREN FUER AROMATENREICHE KOHLENWASSERSTOFFFRAKTIONEN AUS METHANOL  
UND/ODER DIMETHYLÄETHER

(57) Ziel der Erfindung ist ein kostengünstiges Verfahren zur katalytischen Herstellung aromatenreicher Kohlenwasserstofffraktionen, die sich durch einen relativ kleinen Anteil an  $C_{10}^+$ -Aromaten auszeichnen. Die Aufgabe ein solches Verfahren zu entwickeln, das bei hohen Gesamtumsätzen eine hohe Selektivität bezüglich Flüssigausbeute und  $C_9^-$ -Aromaten aufweist und bei dem der Katalysator möglichst lange Betriebsperioden zwischen den notwendigen oxydativen Regenerierungen zeigt, wird gelöst, indem die Reaktion im Druckbereich von 1,0 bis 5,0 MPa, einer Belastung von 0,3 bis 3,0 v/v.h und einem Begleitgas-Produkt-Verhältnis von 300 bis 1500  $Nm^3/m^3$  bei 623 bis 723 K an einem Katalysator durchgeführt wird, der im wesentlichen aus einem kristallinen Silicat (LZ 40) besteht, das hergestellt wurde durch hydrothermale Kristallisation einer Mischung aus Wasserglas, Aluminiumnitrat, Salpetersäure und Ammoniak in wäßriger Lösung und in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz vom anionischen und/oder nichtionischen Typ. Die Erfindung dient der Gewinnung aromatenreicher Kohlenwasserstofffraktionen, die zur Aromatengewinnung oder als Kraftstoffkomponente eingesetzt werden können.

-1-

237610 3

VEB Leuna-Werke  
"Walter Ulbricht"

Leuna,

LP 8215

**Titel der Erfindung**

Herstellungsverfahren für aromatenreiche Kohlenwasserstofffraktionen aus Methanol und/oder Dimethyläther

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung dient zur Gewinnung von aromatenreichen Kohlenwasserstofffraktionen aus Folgeprodukten der Umsetzung von Kohlenmonoxid, wie Methanol oder Dimethyläther, die zur Aromatengewinnung oder als Kraftstoffkomponenten eingesetzt werden können.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Verfahren zur Herstellung aromatischer Verbindungen aus sauerstoffhaltigen organischen Substanzen sind bekannt. Als Katalysatoren für solche Reaktionen werden bislang siliciumreiche Zeolithe aus der ZSM-Familie empfohlen, die aufgrund ihrer Struktur besonders effektiv sein sollen. Die Kristall- und Porenstruktur dieser Zeolithe wird entsprechend der derzeit gültigen Ansicht der Fachleute dadurch hervorgerufen, daß

23.FEB.1982\*992233

die hydrothermale Kristallisation solcher Zeolithe in Gegenwart von quarternären organischen Ammoniumverbindungen durchgeführt wird bzw. in Gegenwart von Vorläufern solcher Verbindungen. Besonders typisch sind die Darlegungen, wie sie in der DE-OS 2 438 252 veröffentlicht sind, Aus der ZSM-Familie wird hier der Zeolith ZSM-5 als wirksamster Typ dargestellt. In Form unterschiedlichster Ionenaustauschtypen ist er in der Lage, heteroatomhaltige, hauptsächlich jedoch sauerstoffhaltige kurzkettige aliphatische Verbindungen zu aromatenreichen Fraktionen umzusetzen. Als besonders auffällig ist dabei zu bezeichnen, daß speziell bei der Verwendung von Methanol bzw. Dimethyläther ein hoher Prozentsatz an  $C_{10}^+$ -Aromaten entsteht, der auch noch mit zunehmenden Druck beträchtlich ansteigt. Das ist als großer Nachteil insbesondere dann zu werten, wenn das Kohlenwasserstoffgemisch als Vergaserkraftstoffkomponente eingesetzt werden soll, da  $C_{10}^+$ -Aromaten bereits zu hohe Siedepunkte aufweisen. Ebenso ungünstig verhält es sich, wenn das Hauptinteresse des Anwenders nicht z.B. bei Durol liegt, sondern, wie in den weitaus überwiegenden Fällen, bei  $C_9^-$ -Aromaten. Abtrenn- oder Nachverarbeitungsstufen für  $C_{10}^+$ -Aromaten wären die Folge. Ebenso ungünstig sind die relativ hohen Anteile an  $C_4^-$ -Kohlenwasserstoffen, die als minderwertige Fraktionen zu bezeichnen sind, da sie vorwiegend kalorisch verwertet werden.

Gleichermaßen unbefriedigend sind die relativ geringen Standzeiten der Katalysatoren auf ZSM-Basis, da die hieraus resultierende häufige oxydative Regenerierung des Katalysators einen erheblichen technologischen Aufwand erfordert und letztlich einen ebenfalls hohen Katalysatorverbrauch bewirkt. In Verbindung mit den hohen Kosten der ZSM-Zeolithsynthese, hervorgerufen durch die komplizierte und langdauernde Kristallisation der Zeolithe, bedeutet auch einen großen Kostenbeitrag des Katalysators im Verhältnis zum Gesamtverfahren.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein kostengünstiges Verfahren zur katalytischen Herstellung aromatenreicher Kohlenwasserstofffraktionen aus Methanol und/oder Dimethyläther, die sich durch einen relativ kleinen Anteil an  $C_{10}^+$ -Aromaten auszeichnen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung aromatenreicher Kohlenwasserstofffraktionen aus Methanol und/oder Dimethyläther unter Einsatz eines Katalysators zu entwickeln, das bei hohen Gesamtumsätzen eine hohe Selektivität bezüglich Flüssigausbeute und  $C_9^-$ -Aromaten aufweist und bei dem der Katalysator möglichst lange Betriebsperioden zwischen den notwendigen oxydativen Regenerierungen zeigt.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung aromatenreicher Kohlenwasserstofffraktionen durch Umsetzung von Methanol und/oder Dimethyläther im Druckbereich von 1,0 bis 5 MPa, einer Temperatur von 623 bis 723 K und einer Belastung von 0,3 bis 3,0 v/v.h an einem Katalysator, der hauptsächlich aus kristallinem Silicat besteht gelöst, indem erfindungsgemäß die Reaktion bei einem Begleitgas:Produkt-Verhältnis von 300 bis 1 500  $Nm^3/m^3$  an einem Katalysator durchgeführt wird, der im wesentlichen aus einem kristallinen Silicat (LZ 40) besteht, das hergestellt wurde durch hydrothermale Kristallisation einer Mischung aus Wasserglas, Aluminiumnitrat, Salpetersäure und Ammoniak in wäßriger Lösung und in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz vom anionischen und/oder nichtionischen Typ.

Es ist vorteilhaft, wenn das Begleitgas im wesentlichen aus Wasserstoff besteht.

Überraschend wurde gefunden, daß dieses kristalline Silicat, (LZ 40) eine besonders hohe Selektivität bei der Umwandlung von Methanol und/oder Dimethyläther zu  $C_9^-$ -aromatenreichen Kohlenwasserstofffraktionen aufweist.

Der Anteil an  $C_{10}^+$ -Aromaten wird noch wesentlich verringert, selbst bei höheren Drücken, wenn das kristalline Silicat (LZ 40) neben Protonen auch noch Kationen der Elemente der 2.

und/oder 3. Haupt- bzw. Nebengruppe des Periodensystems enthält.

Eine besonders günstige Ausführungsform des Verfahrens wird dadurch erreicht, daß der Katalysator in Form eines Stranggranulats mit einem Bindemittelanteil von 20 bis maximal 80 Masse-% eingesetzt wird, da in diesem erfindungsgemäßen Bereich hohe Gesamtumsätze bei hohen Belastungen realisiert werden können. Eine weitere Verbesserung der Selektivität des Katalysators bezüglich Flüssigausbeute kann erfindungsgemäß dadurch erreicht werden, daß der Anteil des Porenvolumens des Katalysators für Porenradien  $\geq 100$  nm mindestens  $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$  beträgt, wobei eine weitergehende Absenkung des  $\text{C}_4^-$ -Anteils am Reaktionsprodukt durch eine solche Gestaltung des Katalysatorformlings erreicht wird, die ein Verhältnis von (geometrischer) Oberfläche zu Volumen von  $\geq 1,5$  ergibt.

Ebenfalls überraschend war das Ergebnis, daß die Standzeit des Katalysators zwischen zwei Regenerationen erheblich durch die Größe der Primärkristallite bestimmt wird. Dieser Effekt wird besonders deutlich dann ausgeprägt, wenn der Anteil der Primärkristallite des LZ 40 mit einem (größten) Durchmesser von  $\geq 5 \mu\text{m}$  20 % nicht übersteigt.

Die Neigung des Katalysators zur Verkokung während der Reaktion wird dadurch erheblich vermindert, daß als Begleitgas vorzugsweise ein im wesentlichen aus Wasserstoff bestehendes Gas verwendet wird. Werden dem Katalysator in diesem Falle auch noch Stoffe mit wasserstoffaktivierender Wirkung, wie Elemente der 8. Nebengruppe des Periodensystems hinzugefügt, so resultieren überraschenderweise sehr gute i/n-Verhältnisse der gebildeten Aliphaten.

#### Ausführungsbeispiel

##### Beispiel 1 (Katalysator für das erfindungsgemäße Verfahren)

Eine Mischung aus 1,3 kg einer Wasserglaslösung ( 360 g  $\text{SiO}_2/1$ ), 200 ml 60 %iger  $\text{HNO}_3$ , 72 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Form von Aluminiumnitrat-Lösung, 350 g einer 25 %igen  $\text{NH}_3$ -Lösung sowie 3,5 l  $\text{H}_2\text{O}$

wird unter Zusatz von 50 g eines Na-Alkylsulfonats (E 30) bei 463 K 15 h kristallisiert. Das entstandene kristalline Silicat (LZ 40) wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

In der folgenden Tabelle sind die intensivsten Röntgeninterferenzen im Vergleich zu ZSM-5 entsprechend der US-PS 3 702 886 gegenübergestellt.

Tabelle 1

<u>ZSM-5</u>		<u>LZ 40</u>	
<u>d-Werte</u>	<u>Intensitäten</u>	<u>d-Werte</u>	<u>Intensitäten</u>
in nm	in I/I <sub>0</sub>	in nm	in I/I <sub>0</sub>
1,11	st	1,115	sst
1,00	st	1,030	sst
0,74	s	1,025	st
0,71	s	0,997	s
0,63	s	0,605	s
0,604	s	0,575	s
0,597	s	0,562	s
0,556	s	0,427	s
0,501	s	0,388	sst
0,460	s	0,384	st
0,425	s	0,377	m
0,385	sst	0,373	m
0,371	st	0,366	s
0,304	s	0,346	s
0,299	s	0,336	s
0,294	s	0,306	s
		0,300	s

sst - sehr stark  
 st - stark  
 m - mittelstark  
 s - schwach

Das kristalline Silicat (LZ 40) hatte folgende chemische Zusammensetzung:

Glührückstand bei 1 073 K : 90,5 Masse% )  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3,40 Masse-% ) bez. auf  
SiO<sub>2</sub> : 95,5 Masse-% ) wasserfr. Mate-  
Na<sub>2</sub>O : 0,50 Masse-% ) rial  
mittlere Teilchengröße : 3 - 4 μm  
Anteil > 5 μm : max. 10 %

Das weitgehend gleiche Ergebnis wird erfindungsgemäß bei Zusatz von 70 g eines Alkylphenylpolyäthylens zu dem in Beispiel 1 genannten Ansatz erhalten.

#### Beispiel 2 (Vergleichskatalysator)

Eine Mischung von 1 100 ml einer Wasserglaslösung (360 g SiO<sub>2</sub>/l), 200 ml 50 %iger HNO<sub>3</sub>, 58 ml Aluminiumnitratlösung (120 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l) und 3 500 ml Wasser wird unter Zusatz von 180 ml eines Gemisches der technischen Äthylamamsynthese im Autoklaven 36 h kristallisiert. Das entstandene kristalline Silicat wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Die röntgenografisch ermittelte Primärstruktur entspricht der eines ZSM-5-Zeoliths. Das Material hatte folgende Zusammensetzung.

Glührückstand bei 1 073 K : 90,5 Ma-% )  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3,32 Ma-% ) bezogen auf wasser-  
SiO<sub>2</sub> : 95,8 Ma-% ) freies Material  
Na<sub>2</sub>O : 0,5 Ma-% )  
mittlere Teilchengröße : 6 - 8 μm  
Anteil > 5 μm : > 40 %

#### Beispiel 3

Das kristalline Silicat (LZ 40) aus Beispiel 1 wird in bekannter Weise mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen ausgetauscht und anschließend zu Strängen mit 5mm Ø (für erfindungsgemäßes Verfahren, Katalysa-

tor A), zu Hohlsträngen mit einem Außen- $\phi$  von 5 mm und einem Innen- $\phi$  von 2 mm (Katalysator B, erfindungsgemäßes Verfahren) sowie zu Pillen von 5 x 5 mm (Katalysator C, Vergleichskatalysator) verformt, nachdem in allen 3 Fällen 60 Masse-%  $Al_2O_3$  in Form eines Fällungsbohmits als Bindemittel zugegeben worden sind. Die Formlinge werden 3 h bei 773 K geblüht. Die Katalysatoren A bis C zeigten folgende charakteristischen Größen:

Katalysator	A	B	C
Oberfläche/Volumen	1,2	1,7	1,2
Porenvolumen für $r_p > 100 \text{ nm}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	0,15	0,12	0,03

#### Beispiel 4

Das kristalline Silicat (LZ 40) aus Beispiel 1 wird in bekannter Weise mit einem Gemisch von Ionen Seltener Erden (Didym) ausgetauscht, gemäß Beispiel 3 zu Hohlsträngen verformt und thermisch nachbehandelt (Katalysator D für erfindungsgemäßes Verfahren). Ein Teil dieses Materials wird mit  $H_2PtCl_6$ -Lösung in ebenfalls bekannter Weise getränkt und anschließend bei 773 K erneut geblüht. Die Formlinge haben einen Gehalt von 0,15 Masse-% Pt (Katalysator E für erfindungsgemäßes Verfahren). Das Porenvolumen  $r_p > 100 \text{ nm}$  beträgt für beide Katalysatorvarianten 0,10 - 0,12  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

#### Beispiel 5

Aus dem in bekannter Weise hergestellten Zeolith gemäß Beispiel 2 wird ein Hohlstrangkatalysator entsprechend Beispiel 3 gefertigt. Er hatte ein Porenvolumen  $r_p > 100 \text{ nm}$  von 0,12  $\text{cm}^3/\text{g}$  (Katalysator F, Vergleichskatalysator).

#### Beispiel 6

Die Katalysatoren werden unter folgenden Bedingungen bei der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoff-Gemischen getestet:

Druck in MPa : 1,0  
Temperatur in K : 648  
Belastung in g/gh : 2,0  
Verh. H<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH in v/vh : 500:1

Ergebnis:

Katalysator	A	B	C	D	E	F
Ausbeute an Kohlenwasserstoffen (1) in %	30,5	32	27,5	31	31	26,5
Aromaten in %	57,9	58,3	53,0	57,5	52,6	50,2
C <sub>9</sub> <sup>-</sup> -Aromaten in %	53,9	54,8	46,5	55,2	50,3	43,8
Stabilität in % (2)	79,5	83	80,5	87	93	76

- (1) Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen (außer (H<sub>3</sub>OH) nach 24 h)  
(2) Verhältnis der Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen nach 96 h bezogen auf die Ausbeute nach 24 h (96 h/24 h x 100 ).

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren A, B, D und E die höchsten Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen und mit den Selten Erden enthaltenden Katalysator D sehr hohe Anteile an C<sub>9</sub><sup>-</sup>-Aromaten erhalten werden. Es zeigt sich ferner, daß der Platin enthaltende Katalysator E die beste Stabilität ausweist.

Der Katalysator C enthält zwar den erfindungsgemäß hergestellten Zeolith, als Folge der nicht erfindungsgemäßen durchgeführten Verarbeitung ist jedoch sowohl seine Aktivität als auch seine Stabilität vergleichsweise schlechter.

Die ungünstigsten Ergebnisse werden mit der nichterfindungsgemäßen Variante F erhalten.

Erfindungsanspruch

1. Herstellungsverfahren für aromatenreiche Kohlenwasserstofffraktionen durch Umsetzung von Methanol und/oder Dimethyläther im Druckbereich von 1,0 bis 5,0 MPa, einer Temperatur von 623 bis 723 K und einer Belastung von 0,3 bis 3,0 v/vh an einem Katalysator, der hauptsächlich aus kristallinem Silikat besteht, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion bei einem Begleitgas: Produkt-Verhältnis von 300 bis 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> an einem Katalysator durchgeführt wird, der im wesentlichen aus einem kristallinen Silikat (LZ 40) besteht, das hergestellt wurde durch hydrothermale Kristallisation einer Mischung aus Wasserglas, Aluminiumnitrat, Salpetersäure und Ammoniak in wäßriger Lösung und in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz vom anionischen und/oder nichtionischen Typ.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Begleitgas im wesentlichen aus Wasserstoff besteht.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator in Form eines Stranggranulats angewendet wird, das das kristalline Silikat (LZ 40) in einer Verhältnismenge von 20 bis 80 Masse-% enthält.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Katalysatorformlinge ein Verhältnis von (geometrischer) Oberfläche zu Volumen  $\geq 1,5$  aufweisen.
5. Verfahren nach Punkt 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil des Porenvolumens des Katalysators mit Porenradien  $\geq 100$  nm mindestens  $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$  beträgt.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil der Primärkristallite mit einem (größten) Durchmesser von  $\geq 5 \text{ }\mu\text{m}$  im kristallinen Silikat (LZ 40) 20 % nicht übersteigt.

7. Verfahren nach Punkt 1 und 6, gekennzeichnet dadurch, daß das kristalline Silicat (LZ 40) mit Ionen der Elemente der 2. und/oder 3. Haupt- und/oder Nebengruppe des Periodensystems und/oder mit Protonen bzw. Protonenbildern ausgetauscht wurde.
  
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator wasserstoffaktivierende Stoffe, wie Elemente der 8. Nebengruppe des Periodensystems, enthält.