

ÜBER DIE ROLLE VON KRISTALLINEN ALUMINO-SILIKATEN IN DER UMWANDLUNG DER KOHLENWASSERSTOFFE, III

ZEOLITH-KATALYSATOREN IN ISOMERISIERUNGS-
UND HYDRIERUNGSREAKTIONEN

I. SZEBEÉNYI, G. KLOPP und É. GÖRÖG-KOCSIS

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 8. Februar 1971)

In unseren vorangehenden Mitteilungen [1, 2] wurden über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Zeolithe, die Herstellungsverfahren von Zeolith-Katalysatoren sowie über die beim Kracken, Alkylieren und Polymerisieren von Olefinen mit monofunktionellen Zeolith-Katalysatoren erhaltenen experimentellen Erfahrungen berichtet. Im vorliegenden 3. Teil der Aufsatzfolge werden jene Untersuchungsergebnisse behandelt, die mit bifunktionellen, auch wasserstoffübertragenden Metallkomponenten enthaltenden Zeolith-Katalysatoren in den sich im Wasserstoffstrom abspielenden, wichtigen Reaktionen der Petrolchemie erhalten wurden. In diesen Reaktionen wird vom Katalysator neben einer mehr oder weniger ausgeprägten karboniumion-bildenden Aktivität stets auch eine wasserstoffübertragende Wirkung gefordert. Wie bereits im ersten Teil der Aufsatzfolge berichtet wurde, ergeben sich bei Zeolith-Katalysatoren zum Einbau von Metallkomponenten mit hydrierender oder sonstiger Wirkung vielseitige Möglichkeiten.

Isomerisierung von Normalkohlenwasserstoffen an Zeolith-Katalysatoren

Unter den sich im Wasserstoffstrom unter Druck abspielenden katalytischen petrochemischen Reaktionen ist die Isomerisierung von Normalkohlenwasserstoffen als ein Verfahren zur Herstellung von isoparaffinischen Kraftstoffen von hoher Oktanzahl und guter Qualität bekannt. Dieses Verfahren ist vor allem im Falle von n-Kohlenwasserstoffen mit kurzen Kohlenstoffketten aus fünf und sechs Kohlenstoffatomen von Bedeutung, da diese in Kraftstoffen in größeren Mengen unerwünscht sind, während ihre Isomere Kompression ausgezeichnet vertragen. Wie im folgenden gezeigt wird, bieten Katalysatoren auf Molekularsieb-Basis sehr günstige Möglichkeiten zu solchen Umwandlungen.

Von den Molekularsieb-Katalysatoren wurde der zur Isomerisierung verwendete Typ zuerst bekannt; über die Entwicklung dieses Typs wurde

1959 durch die in der Forschung eine führende Rolle spielende Firma Linde berichtet [3, 4]. Über die isomerisierenden Eigenschaften der verschiedenen Zeolithformen berichteten ebenfalls die Forscher dieser Gesellschaft, RABO und Mitarb. [5—8] am eingehendsten, wobei sie auch ihre Katalyse-Theorie über Molekularsiebe größtenteils auf die in der Isomerisierung gemachten Versuchserfahrungen aufbauten. Diese Ergebnisse wurden neuerdings auch von sowjetischen Forschern bestätigt [9, 10], nach deren Mitteilungen sich die gleichen Reaktionen mit Hilfe dieser Katalysatoren bei um 50—100 °C niedrigerer Temperatur durchführen lassen als mit den bisher bekannten bifunktionellen Katalysatoren.

Die Isomerisierungsaktivität verschiedener Kationformen der großporigen X- und Y-Zeolithe wurde bei einem Ionenaustauschgrad von 72—77% (das Begleit-ion ist stets Natrium) und 30 atü Druck in einem kontinuierlichen Reaktor an n-Hexan untersucht [7]. Die Temperatur wurde derart geregelt, daß sich ein Kracken von 5% ergibt. Dazu war eine Temperatur von 360—480 °C erforderlich.

Es wurde festgestellt, daß die Zeolithe im allgemeinen eine stärkere isomerisierende Wirkung aufweisen, als die amorphen Aluminiumsilikat-Krakkatalysatoren. Für die untersuchten Kationformen ergab sich die folgende Aktivitätsreihenfolge: NaX ~ NaY ~ amorphes Aluminiumsilikat < BaY < MgX < SrY < CaY < MgY.

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, besitzen die Natriumformen keine gute Isomerisierungswirkung, und bei Y-Zeolithen mit Alkalierdmetall-Kationen steigt die Aktivität mit abnehmendem Ionengewicht des Kations. Unter Formen, die ein identisches Kation enthalten, ist die Y-Variante mit einem höheren Si/Al-Verhältnis die aktivere. MgY ergibt z. B. bei einer um 90 °C tieferen Temperatur die doppelte i-Hexanausbeute im Vergleich zu MgX [7].

Die Isomerisierungswirkung der Katalysatoren kann durch Einführung von 0,5% Pt oder Pd gesteigert werden [5, 7, 8]. So ergab sich mit Mg, Ca und SrY selbst aus 2,2-Dimethylbutan bei 350—390 °C nahezu eine Gleichgewichtsausbeute [7]. Pd hat eine etwas günstigere Wirkung als Pt, indem es die gleiche Umwandlung bei um etwa 20 °C niedrigerer Temperatur ergibt [5].

Die Untersuchung der Aktivität von 0,5% Pt enthaltenden X, Y und anderen Zeolithen brachte die gleichen Ergebnisse [5]. Unter den Y-Zeolithen mit einwertigen Kationen wies das lithiumhaltige die höchste Aktivität auf. Unter den Zeolithen mit mehrwertigen Kationen erwiesen sich außerdem der manganhaltige sowie der cerium(III)haltige Katalysator als besonders aktiv. Das Einbauen drei- bzw. mehrwertiger Kationen brachte hingegen im allgemeinen keine weiteren Vorteile.

Im Falle des CaY-Zeoliths [5, 7] ändert sich die Aktivität nicht dem Ionenaustauschgrad proportional und beginnt erst über einen Ionenaustausch von 40% merklich zu wachsen. Bei einem Ionenaustauschgrad von etwa 80%

wird jedoch die Zunahme besonders stark. Den Einfluß des Ionenaustauschgrades auf die Hexan-Isomerisierungsaktivität von CaY- (0,5% Pt) Zeolith zeigt Abb. 1 [5].

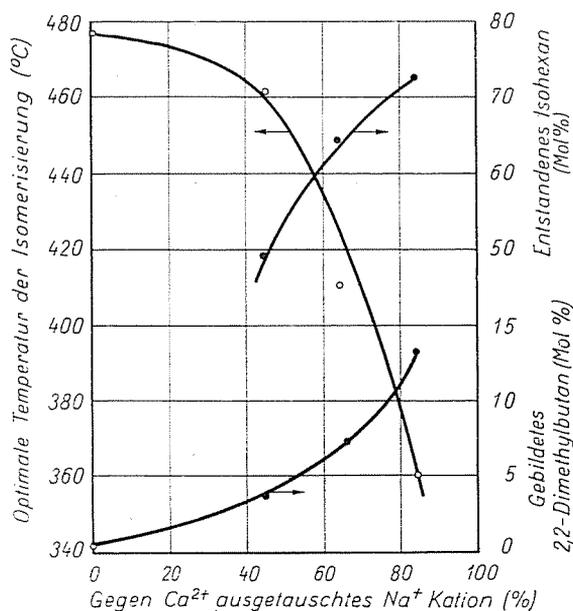


Abb. 1. Einfluß des Ionenaustauschgrades auf die Isomerisierungsaktivität

Kationfreies Y-Zeolith erwies sich ebenfalls als eine geeignete Ausgangssubstanz zur Herstellung von Isomerisierungs-Katalysatoren [5]. Die Wirkung der Dekationisierung ist jedoch anderer Natur als die Ionenaustauschwirkung, denn eine geringe Dekationisierung bringt bereits eine beträchtliche Zunahme der Isomerisierungsaktivität mit sich. Der Zusammenhang zwischen Dekationisierungsgrad und Isomerisierungsaktivität an einem NaY-Zeolith mit 0,5% Pt-Gehalt ist aus Abb. 2 ersichtlich [5].

Das Ansteigen der Isomerisierungsaktivität durch Dekationisierung war bei X-Zeolithen, vermutlich wegen Zusammenbruch der Gitterstruktur, nur gering [5]. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Aktivität der Zustand der Kristallgitterstruktur eine entscheidende Rolle spielt, und die Aufrechterhaltung der Kristallstruktur wünschenswert ist.

Da sich die gleichzeitig untersuchten Zeolithe mit hohem Siliziumgehalt jedoch engen Poren in der Isomerisierung von geringer Aktivität erwiesen, kamen RABÓ und Mitarb. zu dem Schluß, daß sich die Isomerisierungsreaktionen in den inneren Poren der Zeolithe abspielen [5].

Die Giftempfindlichkeit der Isomerisierungskatalysatoren wird durch die Einführungsweise der aktiven Metallkomponente stark beeinflusst [6]. RABÓ

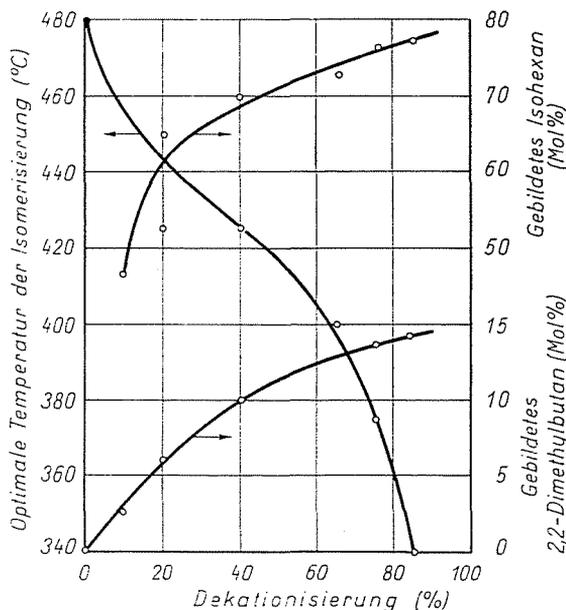


Abb. 2. Einfluß der Dekationisierung auf die Isomerisierungsaktivität

und Mitarbeiter stellten fest, daß Ionenaustausch und Reduktion dem Katalysator eine hohe Schwefelbeständigkeit verleihen, indem ein Schwefelgehalt bis 10 ppm im Rohstoff in diesem Falle keinen Schaden verursacht. Hingegen nahm die Aktivität der durch Impregnierung erzeugten Katalysatoren bereits bei 10 ppm Schwefelgehalt stufenweise ab. Bei Hexenisomerisierung verringerte sich z. B. die 2,2-Dimethylbutan-Ausbeute während eines 24stündigen Betriebs von 14% auf 7%. Die Vergiftung erwies sich bei beiden Katalysatoren bis zu einem Schwefelgehalt von 1000 ppm als reversibel.

Abb. 3 zeigt das Verhalten der Isomerisierungsaktivität eines durch Ionenaustausch hergestellten Katalysators als Funktion des Rohstoff-Schwefelgehalts [12]. Es kann festgestellt werden, daß die Vergiftung bei gegebenem Schwefelgehalt als eine Funktion der Zeit konstant ist. Die ausgezeichnete Schwefelbeständigkeit des Katalysators wird der spezifischen Reaktionsfähigkeit des atomar verteilten Aktivmetallgehalts zugeschrieben [6]. Der Katalysator ist auch wasserbeständig; nach den Erfahrungen erreicht seine Lebensdauer über 1000 Stunden [5, 8].

Die auf dem Gebiet des Isomerisierens gesammelten Erfahrungen wurden von den Mitarbeitern der Firma Linde bei der Ausarbeitung der Katalysatoren MB-5390, SK-100 (MB-4600) und SK-110 verwertet [8, 11, 12, 13]. Der Katalysator SK-100 ist in bezug auf die Zusammensetzung ein Pd-haltiges, entkationiertes Y-Zeolith [13, 14] und dient zur Isomerisierung von Pentan bzw.

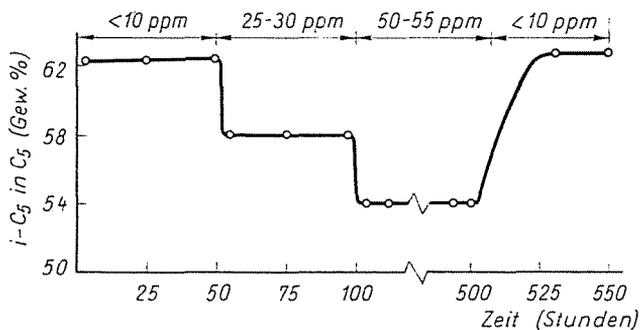


Abb. 3. Schwefelempfindlichkeit des Zeolith-Isomerisierkatalysators

Hexan, während SK-110 teils Mn-haltig, teils mit entkationiertem Y-Zeolith-Träger gefertigt ist und zur Isomerisierung von Butan empfohlen wird. Die chemische Zusammensetzung und einige physikalische Konstanten der beiden Katalysatoren sind aus Tabelle 1 ersichtlich [13].

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften der Linde Isomerisier-Katalysatoren [13]

Bestandteil (Gew. %)	Katalysator	
	SK-100	SK-110
Kennwerte		
SiO ₂	74,0 ± 0,5	69,0 ± 0,5
Al ₂ O ₃	25,0 ± 0,5	23,3 ± 0,5
Na ₂ O	1,5 ± 0,5	2,4 ± 0,2
Cl ⁻	<0,05	<0,05
F ⁻	<0,05	<0,05
Mn	—	5,2 ± 0,2
Pd	0,5 ± 0,02	0,5 ± 0,02
Oberfläche, m ² /g	>500	>500
Schüttgewicht, p/m ³	0,70	0,60
Pellet-Dimension, inch	3/16 × 3/16	3/16 × 4/16

In Tabelle 2 sind einige charakteristische Daten über die Pentan- und Hexan-Isomerisation mit Katalysator MB-5390 angeführt [8]. Katalysator MB-5390 ist als nahezu identisch mit SK-100 zu betrachten [12]. Die Isomerisation kann auch mit einem Pentan-Hexan-Gemisch vorteilhaft vorgenommen werden, da die optimalen Isomerisationstemperaturen der beiden Verbindungen nur um 20 °C voneinander abweichen. Im Rohstoff können einige Prozente Heptan zugelassen werden.

Tabelle 2

Einige charakteristische Daten der Pentan- bzw. Hexan-Isomerisation über Linde MB 5390 Katalysator [8]

Rohestoff	n-Pentan	n-Hexan	Pentan-Hexan-Gemisch
Optimaler Temperaturbereich, °C	345–370	320–350	335–350
Druck, atü	30	30	30
Raumgeschwindigkeit, kg/kg · St	2	2	—
H ₂ /Kohlenwasserstoffverhältnis, Mol/Mol	3	3	—
Produkte, %			
C ₁ – C ₃	1,5	<2	—
Isopentan	65	—	>60*
2,2-Dimethylbutan	—	15	>13*

* Bei 351 °C.

Nach den Versuchen liegt der günstige Druck im Bereich von 24,5 bis 42,0 atü. Bei niedrigeren Drücken findet ein stärkeres Kracken statt, während bei höheren Drücken die Aktivität des Katalysators verringert wird [8].

Auch Raumgeschwindigkeiten über 3 können mit den Katalysatoren verwendet werden. Als in der Pentan-Isomerisierung die Raumgeschwindigkeit von 3 auf 5 erhöht wurde, fiel die Isopentan-Ausbeute von 65% auf 62% zurück, während sich die Kontaktzeit von 37 sec auf 15 sec verringerte.

Tabelle 3 zeigt die charakteristische Produktverteilung der n-C₅, n-C₆ Isomerisation mit einem Molekularsieb-Katalysator [8]. Wie zu ersehen ist, liegt das Kracken unterhalb 5%. Die Menge der Produkte bis C₃ ist weniger als 2%, besteht überwiegend aus Propan, die Reaktionen verlaufen vermutlich nach einem Karboniumion-Mechanismus.

Die Isomerisation der Normalkohlenwasserstoffe an Molekularsieb-Katalysatoren wurde auch von japanischen Forschern studiert [14]. Sie fanden, daß außer den bereits bekannten auch von den Seltenerdeformen des X-Zeoliths ausgezeichnete Isomerisierungs-Katalysatoren hergestellt werden können. Mit einem zu 85% La³⁺ Kation und zu 0,5% Pt enthaltenden X-Zeolith-Katalysator konnte z. B. bei 375 °C, 30 atü Druck, 5 l/l Stunden Raumgeschwindigkeit und einem H₂/n-Pentan Gasverhältnis von 6 Mol/Mol eine Isopentan-Ausbeute von etwa 60% erreicht werden.

Dieselben Verfasser fanden weiterhin, daß eine Kalzinierung bei etwa 500 °C für die Katalysatoren schädlich ist, doch kann die Aktivität durch Zugabe von Isopropylalkohol oder durch Dampfbehandlung wieder hergestellt oder verbessert werden. Sie folgerten aus dieser Erscheinung, daß das am Kata-

Tabelle 3

Charakteristische Verteilung der Produkte der Pentan- und Hexan-Isomerisation über einen Linde MB-5390 Katalysator [8]

Komponente, Gew.-%	Eingespeister Rohstoff*	
	n-Hexan	n-Pentan
Methan	0,03	0,06
Äthan	0,11	0,23
Propan	1,55	1,02
i-Butan	0,90	2,21
n-Butan	0,38	1,10
i-Pentan	0,64	57,91
n-Pentan	0,35	34,73
2,2-Dimethylbutan	13,88	0,36
2,3-Dimethylbutan	39,55	1,07
2-Methylpentan		
3-Methylpentan	19,30	0,59
n-Hexan	21,85	0,72
Methylzyklopentan	1,24	0
Zyklohexan	0,18	0

* Der Rohstoff enthielt 2,3% Methylzyklopentan.

lysator adsorbierte Wasser in der Bildung der aktiven Gruppen eine wichtige Rolle spielen. Hingegen ist die Desaktivierung, die durch eine Vorbehandlung (Reduktion, Kalzinierung) bei 300—400 °C verursacht wird, noch unbedeutend.

FRILETTE und RUBIN [15] beobachteten an der H-Form des natürlichen Mordenits bei 200 °C eine n-Butan isomerisierende Aktivität.

Zeolith-Katalysatoren in weiteren Isomerisierungsreaktionen

Außer der im vorangehenden erörterten Isomerisation des Kohlenwasserstoff-Skeletts wurde versucht, die Zeolith-Katalysatoren auch für andere Isomerisationsreaktionen, so z. B. in der Verschiebung von Doppelbindungen und bei der Isomerisation von Zyklohexan- und Polyäthylbenzolen zu verwenden.

Von TURKEVICH und Mitarb. [16] wurde die Verschiebung der Doppelbindung des Butens an in verschiedenem Maße dekationisierten Y-Zeolithen bei 0 °C durchgeführt. Aktivität und Entkationisierungsgrad erwiesen sich nicht als proportional. Laut Patentbeschreibungen [9, 17] wird in Gegenwart von CaA-(5A) Zeolith bei 80—220 °C Buten-1 zu 71—85% zu Buten-2

und 2-Methylbuten-1 bei 100 °C zu 88% zu 2-Methylbuten-2 umgewandelt.

Von BAAS und VLUGTER [18] wurde mit Linde 5A-Zeolith bei der 2-Methylpenten-1 → 2-Methylpenten-2 Isomerisation, die in der von Propylen ausgehenden Isopren-Synthese von Bedeutung ist, bereits bei etwa 100 °C eine nahezu Gleichgewichtsumwandlung erzielt. 4A-Zeolith zeigte erst bei etwa 200 °C eine ähnliche Aktivität. Die Aktivität des Molekularsiebs 5A änderte sich bei 180 °C nach 25 Stunden langem Betrieb nicht.

BASSETT und HABGOOD [19] isomerisierten mit Linde 13X- und Ni-Ionen-ausgetauschtem Linde 13X-Zeolith Zyklopropan zu Propylen. Die Substanz 13X war im Temperaturbereich von 263 bis 378 °C aktiv. Die Aktivität verringerte sich nach Dehydratierung bei etwa 500 °C, doch konnte sie durch Dampfbehandlung wieder hergestellt werden.

KEOUGH und SAND beobachteten eine Zyklohexan-Isomerisierungswirkung des H-Mordenits [20].

Die Isomerisation Zyklohexan → Methylzyklopentan wurde von MINATSCHEW und Mitarbeitern [9, 10] an einem 0,5% Palladium enthaltenden CaY-Zeolith studiert. Bei 330 °C erreichten sie eine Isomerausbeute von 57 Gew.-%. Es ist merkwürdig, daß dieses Zeolith bei der Hydroisomerisierung von Benzol einen noch besseren Isomerertrag — bei 320 °C Gew.-% — ergab. Hingegen erwiesen sich Ir- und Rh-haltige CaY-Zeolithe für Isomerisierungs- und Hydroisomerisierungszwecke als ungeeignet. FRILETTE und RUBIN [15] fanden, daß mit natürlichem H-Mordenit die Zyklohexan-Isomerisation bei etwa 200 °C erfolgt.

BOLTON und Mitarb. [21] berichten über interessante Beobachtungen bezüglich der Diäthylbenzol-Isomerisierungswirkung von teils mehrwertige Kationen enthaltenden, teils entkationisierten Y-Zeolithen. Sie beobachteten die Transalkylierung der Diäthylbenzole zu 1,2,4-Triäthylbenzol, wobei letzteres zu dem stabileren 1,3,5-Isomer umgeordnet bzw. desalkyliert wird, so daß sich auch bei Diäthylbenzolen eine Gleichgewichts-Isomerverteilung einstellt. Isomerisierung ohne Umalkylierung wurde nicht beobachtet, und das Gleichgewichtsverhältnis der Umalkylierungsprodukte war bei 170 °C nahezu 50%. Die Diäthylbenzol-Fraktion bestand aus 5% ortho-, 62% meta- und 33% para-Isomeren, die Triäthylbenzol-Fraktion aus 31% 1,2,4- und aus 69% 1,3,5-Isomeren.

Die Toluol, Äthylbenzol und Cumol disproportionierende, isomerisierende bzw. desalkylierende, ferner die Diisopropylbenzol benzolalkylierende (umalkylierende) Wirkung der Ca- und Sm-Kationformen sowie der entkationierten Formen des Y-Zeoliths wird von ISAKOW und Mitarb. beschrieben [22].

Katalysatoren auf Zeolithbasis zur Benzin-Reformierung

Für die Herstellung der bifunktionalen Katalysatoren der katalytischen Benzin-Reformierung bieten sich auch auf Zeolithbasis Möglichkeiten, da gewisse Formen des Zeoliths einerseits eine ausgezeichnete Isomerisierungsaktivität besitzen (siehe den vorangehenden Teil), und andererseits zufolge ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie ihrer Stabilität ein leichtes Einbauen von Platin ermöglichen, was vom Gesichtspunkt ihrer dehydrozyklisierenden (aromatisierenden) Wirkung wichtig ist. Mitteilungen der Firma Linde, die über das Katalysator-Entwicklungsprogramm berichten [3, 4, 23], geben auch über die Entwicklung der Reformier-Katalysatoren Auskunft, während auf eine derartige Tätigkeit anderer Firmen aus der Patentliteratur geschlossen werden kann [25].

Tabelle 4 enthält die chemische Zusammensetzung und einige physikalische Kennzahlen des ersten Linde Reformier-Katalysators auf Zeolithbasis mit der Bezeichnung SK-200 [13, 23]. Der Träger ist in diesem Fall CaY-Zeolith.

Tabelle 4

Einige charakteristische Daten
des Linde SK-200 Reformier-Katalysators [13]

Bestandteil (Gew.-%), Kennwerte	
SiO ₂	65,6 ± 0,5
Al ₂ O ₃	22,3 ± 0,5
Na ₂ O	1,8 ± 0,2
CaO	10,3 ± 0,3
Cl-	< 0,05
F-	< 0,05
Pt	0,05 ± 0,02
Oberfläche, m ² /g	> 500
Schüttgewicht, p/m ³	0,65
Pellet-Abmessung, inch	3/16 × 3/16

In der Literatur wird als wichtigste Eigenschaft der neuen Reformier-Katalysatoren auf Zeolithbasis ihre ausgezeichnete Stickstoffbeständigkeit hervorgehoben [12]. Nach den Untersuchungen bleibt ihre Aktivität selbst in Gegenwart von 200 ppm Stickstoff (in Form von Chinolin) unverändert. Abb. 4 zeigt die Oktanzahl eines an einem herkömmlichen Katalysator bzw. an einem neuartigen Katalysator erhaltenen Benzins in Abhängigkeit von der Zeit bei Anwesenheit von 200 ppm Stickstoff [12].

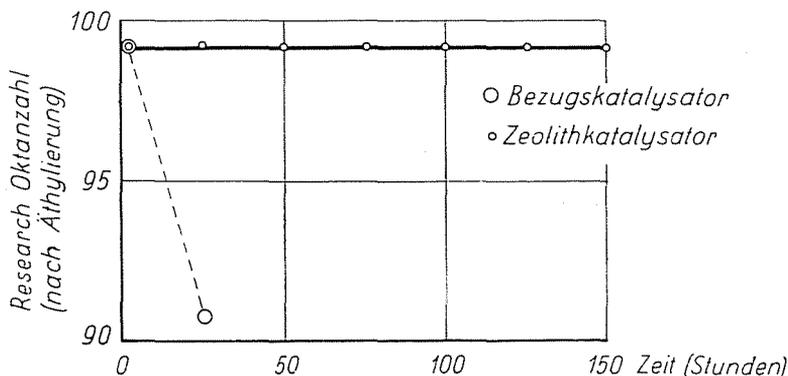


Abb. 4. Wirkung der Stickstoffverunreinigungen auf die Reformier-Katalysatoren

Hydrierende Zeolith-Katalysatoren

Die verhältnismäßig geringe Crack- und Isomerisieraktivität einiger Zeolithe, so z. B. der Natrium-Zeolithe [7], ferner die chemische Reaktionsfähigkeit, die physikalischen Eigenschaften und Stabilität dieser und anderer Zeolithe ermöglichen ihre Verwendung als Träger aktiver hydrierender Metallkomponenten. Da sich die Hydrierungsreaktionen in vielen Fällen unter Bedingungen, z. B. bei verhältnismäßig niedrigem Druck abspielen, unter denen die Crack- und Hydrierwirkung der Träger noch unbedeutend ist, können auch von stark karboniumionbildenden, mehrwertige Katione enthaltenden Zeolithformen ausgehend hydrierende Katalysatoren hergestellt werden.

Die hydrierenden Katalysatoren auf Zeolithbasis sind im Katalysator-Entwicklungsprogramm der Firma Linde mit einbegriffen [3, 4]. Die chemische Zusammensetzung und einige physikalische Eigenschaften der speziell für Hydrierungszwecke in den Handel gebrachten palladiumhaltigen SK-300 und SK-310 Hydrierungskatalysatoren auf Y-Zeolithbasis [13, 23] sind in Tabelle 5 angeführt [13]. In Tabelle 6 [9, 12] sind die mit diesen und anderen Edelmetall-Zeolithkatalysatoren erhaltenen Hydrierungsergebnisse zusammengefaßt. Die Produkte bestanden lediglich aus Diäthylzyklohexan bzw. aus Zyklohexan; die Rohstoffe waren technischer Qualität.

Einer der größten Vorteile der genannten Katalysatoren ist ihre geringe Empfindlichkeit gegen Katalysatorgifte [12]. In ihrer Gegenwart kann z. B. Azetylen atmosphärisch bei etwa 205 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 250 selbst in Gegenwart von 15 Gew.-% Schwefelwasserstoff praktisch vollkommen zu Äthan hydriert werden. Nach MINATSCHEW [9] zeigt die Aktivität einiger Edelmetallkatalysatoren an CaY-Zeolithträgern die folgende Reihenfolge:

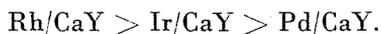


Tabelle 5

Charakteristische Daten der Linde Hydrier-Katalysatoren [13]

Bestandteile, Gew.-%, Kennwerte	Katalysator	
	SK-300	SK-310
SiO ₂	64,4 ± 0,5	56,6 ± 0,5
Al ₂ O ₃	21,8 ± 0,5	22,3 ± 0,5
Na ₂ O	13,3 ± 0,5	1,8 ± 0,2
CaO		10,3 ± 0,3
Cl-	<0,05	<0,05
F-	<0,05	<0,05
Pd	0,5 ± 0,02	0,5 ± 0,02
Oberfläche, m ² /g	>500	>500
Schüttgewicht, p/cm ³	0,65	0,65
Pellet-Abmessung, inch	3/16 × 3/16	3/16 × 3/16

Tabelle 6

Die Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe über Zeolith-Katalysatoren [9, 12]

Kohlenwasserstoff Kennwerte der Katalysatoren	Diäthylbenzol						Benzol
	0,5% Pd/NaY (Bezeichnung: SK-300)			0,5% Pd/CaY (Bezeichnung: SK-310)			0,5% Rh/NaX
Temperatur, °C	215	215	215	215	215	215	210
Raumgeschwindigkeit g/g·h	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0
H ₂ /CH Molverhältnis	16	16	16	16	16	16	5
Druck, atü	20	18	7	30	18	3,5	0 (1 atm)
Konversion, %	99	88	40	99	99	60	10

Edelmetallhaltige Zeolithkatalysatoren wurden auch zur hydrierenden Entschwefelung von Erdölprodukten mit Erfolg verwendet [12]. Das Siedende der Rohstoffe kann höher als üblich sein. Günstige Erfahrungen wurden jedoch auch mit kobalt- und molybdänhaltigen hydrierenden Entschwefelungskatalysatoren auf Zeolithbasis erhalten [12]. In diese wurde Kobalt mit Ionenaustauschtechnik eingeführt und die derart erhaltene Substanz mit Molybdän imprägniert. Die Katalysatoren zeichneten sich vor allem durch ihre Selektivität aus, indem sie vorzugsweise Schwefelverbindungen adsorbieren, und demzufolge die aromatischen Kerne nur wenig hydrieren.

Bei platin- bzw. nickelhaltigen, auf »A« Zeolith-Basis hergestellten hydrierenden Katalysatoren wurden von mehreren Verfassern selektive Wirkungen beobachtet. WEISZ und Mitarb. [24] hydrierten mit CaA-Zeolith, das in den

intrakristallinen Hohlräumen Platin enthielt, 1-Buten und Propylen selektiv neben Isobutan. Sowjetische Forscher beobachteten an NaA-Zeolith mit 3,8% Ni-Gehalt, in welches Nickel durch Ionenaustausch eingeführt wurde, neben Benzol und Isoolefine die selektive Hydrierung von n-Okten [9]. Hingegen wurde über durch Impregnierung hergestellten nickelhaltigen A-Zeolith gleichzeitig auch Benzol hydriert, während die Diäthylbenzole nur in einem geringeren Maße konvertiert wurden. Die Hydrierkatalysatoren auf Zeolithträger zeigen auch in der Hydrierung von pflanzlichen Ölen eine gute Selektivität [26].

Schließlich berichten einige Quellen [9, 23], daß auch an der Entwicklung von Katalysatoren auf Zeolithbasis für die Fischer—Tropsch-Synthese, Methanolsynthese (zinkhaltig) und der Ammoniaksynthese gearbeitet wird. BRECK [27] erwähnt die ergebnisvolle Durchführung der $\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Reaktion über nickelhaltigem X-Zeolith. Ein amerikanisches Patent [28] beschreibt einen zur Reduktion von Nitroverbindungen geeigneten Katalysator.

Sowjetische Forscher, z. B. MINATSCHEW und Mitarb. beschäftigen sich mit der Entwicklung von Zeolith-Katalysatoren, die zur Dehydrierung von n-Alkanen geeignet sind [9].

Hydrocrack-Katalysatoren auf Zeolithbasis

In Anbetracht der ausgezeichneten crackenden und isomerisierenden Eigenschaften einiger Zeolithe (s. das Vorangehende) ist es nicht überraschend, daß aus diesen durch Einbauen hydrierender Komponenten auch Hydrocrack-Katalysatoren hergestellt werden können. Nach den veröffentlichten Daten befassen sich außer der Firma Linde noch weitere Firmen mit Katalysator-entwicklung auf diesem Gebiet, wie z. B. Esso, Socony und Union Oil Co. [3, 4, 23, 34].

Hydrocracken stellt eigentlich neben der katalytischen Crackung (s. vorangehende Mitteilung) das zweite moderne großtechnische Verfahren, nach dem Zeolith-Katalysatoren zur industriellen Anwendung gelangten, dar. Es ist seit 1965 bekannt, daß das Unicracking-JHC-Verfahren, das etwa 30% der Hydrocrack-Kapazität vertritt [29, 30, 31], mit Linde Zeolith-Katalysator arbeitet [32]. Nach diesem Verfahren wurden im Jahre 1967 7,5 Millionen Tonnen Rohstoff verarbeitet [30]. Die Zahl der arbeitenden und im Bau stehenden Betriebe beträgt über 10 [30, 33].

Der Katalysator des Unicracking-JHC-Verfahrens enthält Palladium, höchstwahrscheinlich auf Y-Zeolithträger, und zeichnet sich durch seine Stickstoff- bzw. Schwefelbeständigkeit aus [30, 32, 34]. Die sich daraus ergebenden Investitionsersparungen schätzt man auf 15—20% [34].

Die hochselektiven Molekularsieb-Hydrocrack-Katalysatoren fanden auch in der katalytischen Reformierung eine interessante und bedeutende Verwendung. Laut des unlängst eingeführten Selectoforming-Verfahrens der Mobil Oil Co. [35] wird z. B. der letzte Reaktor des Benzinformierkreises mit n-paraffinselektivem Hydrocrack-Katalysator beschickt. Dieser hydrocrackt den n-Paraffingehalt des Produkts der vorangehenden Reaktoren überwiegend zu Propan, wodurch auf Kosten eines geringen Ertragverlustes die Oktanzahl des Produkts im Vergleich zu dem üblichen Niveau um 2—5 Einheiten gesteigert werden kann, oder der Reformer bei gleichem Oktanzahl-Niveau unter weniger strengen Betriebsbedingungen gefahren, und somit die Leistung erhöht bzw. die Lebensdauer des Katalysators verlängert werden kann.

Hydroentalkylierung an Zeolith-Katalysatoren

Unter den Entalkylierungsreaktionen ist vor allem die Entalkylierung der einfacheren Alkylderivate des Benzols bzw. des Naphthalins (Toluol, Äthylbenzol, Methylnaphthalin) von technischer Bedeutung [36]. In den zu diesem Zwecke entwickelten Industrieverfahren wird unter Druck, in einem Wasserstoffstrom gearbeitet (Hydroentalkylierung).

Die Entwicklung von hydroentalkylierenden Katalysatoren auf Molekularsieb-Basis wurde von der Firma Linde 1964 gemeldet [3]. Die chemische Zusammensetzung und die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der bisher bekannt gewordenen Linde Y-Katalysatortypen auf Zeolithbasis sind in Tabelle 7 zusammengefaßt [13]. Wie zu erkennen ist, wird zu diesem Zweck die mit Nickel und Kupfer modifizierte Variante des NaY-Zeoliths empfohlen.

Tabelle 7

Einige Daten der Linde Hydroentalkylier-Katalysatoren [13]

Bestandteile (Gew. %), Kennwerte	Katalysator	
	SK-400	SK-410
SiO ₂	65,2 ± 0,5	65,2 ± 0,5
Al ₂ O ₃	22,1 ± 0,5	22,1 ± 0,5
Na ₂ O	11,7 ± 0,2	11,7 ± 0,2
Cl-	<0,05	<0,05
F-	<0,05	<0,05
Cu	—	1,0 ± 0,02
Ni	1,0 ± 0,02	—
Oberfläche, m ² /g	>500	>500
Schüttgewicht, p/cm ³	0,65	0,65
Pellet-Abmessung, inch	3/16 × 3/16	3/16 × 3/16

Die Entalkylierung von Toluol und Äthylbenzol wurde von OKRUSNOW und Mitarb. unter Druck von 10 atü und bei einem 2,5 : 1 Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnis an einem CaA-Zeolith studiert [37], wobei bei 700 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 1 eine Toluolkonversion von max. 70% erreicht wurde. Bei niedrigeren Temperaturen gewährleistete der ebenfalls untersuchte amorphe Aluminiumsilikat-Katalysator etwas bessere Konversion als das CaA, doch war in bezug auf Selektivität und Stabilität das Molekularsieb auch in diesem Fall hochwertiger.

In der Entalkylierung von Äthylbenzol bei 650 °C und den erwähnten Parametern fand man in dem Flüssigprodukt 64% Benzol, 20% Toluol und 7% unverändertes Äthylbenzol. An mit Nickel modifiziertem CaA-Zeolith ergab sich bei 460 °C und bei einem Wasserstoff : Kohlenwasserstoff-Molverhältnis von 5 : 1 aus Toluol ein Benzolausbringen von maximum 28%.

ISAKOV und MINATSCHEW [22] beobachteten bei atmosphärischem Druck, in Abwesenheit von Wasserstoff im Falle des Äthylbenzols über 350 °C, und in dem von Cumol und Diisopropylbenzol bei 300–350 °C die entalkylierende Wirkung der Kalzium- und Samarium-Kationformen sowie der entkationisierten Form des Y-Zeoliths.

Die toluol-entalkylierenden Eigenschaften der Klinosorb-Molekularsiebe und ihrer Derivate wurden von PAPP und KLOPP studiert, wobei im Falle von Klinosorb-4 und Substanzen von ähnlicher Zusammensetzung eine hohe entalkylierende Selektivität beobachtet wurde. Die entalkylierende Aktivität konnte durch Imprägnierung der Substanzen mit Kupfer-, Chrom- und Palladiumsalzen, ferner durch Einführen von Kalzium, Magnesium, Kobalt (Klinosorb Indikator-Molekularsieb), Zink und Chrom mittels Ionenaustausch sowie durch Säurebehandlung bei praktisch unveränderter Selektivität gesteigert werden. Die im Flüssigprodukt erzielbare maximale Benzolausbeute betrug bei diesen Substanzen bei 650 °C, 80 atü Druck, 2,5 : 1 Wasserstoff/Toluol Molverhältnis und 1 l/l. St. Raumgeschwindigkeit etwa 70 Mol%. Während einer Betriebsperiode von 100–150 Stunden blieb die Aktivität der Katalysatoren unverändert. Durch Imprägnierung mit Nickel-, Molybdän- und Kobalt- bzw. Kobalt-Molybdänsalzen verschwand jedoch die Selektivität. Ähnlicherweise wies die entkationierte Variante der Klinosorb-Molekularsiebe keine entsprechende toluolentalkylierende Selektivität auf [38].

Zusammenfassung

In der dritten Mitteilung der Aufsatzfolge berichten die Verfasser über die Verwendung von Zeolith-Katalysatoren für Isomerisierungs- und Hydrierungsreaktionen. Die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen, die Reformierung der Benzine, Hydrierung und Hydrokracken sowie Hydroentalkylierung in Gegenwart von Zeolith-Katalysatoren werden erörtert.

Literatur

1. SZEBÉNYI, I., GÖRÖG, É., KLOPP, G., SÜTŐ, J.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.*, **13**, 9 (1969)
2. SZEBÉNYI, I., KLOPP, G., GÖRÖG-KOCSIS, É.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.*, **14**, 131 (1970)
3. *Oil Gas J.*, **62**, 45, 118 (1964)
4. *Chem. Eng.*, **71**, 26, 52 (1964)
5. RABÓ, J. A., PICKERT, P. E., STAMIROS, D. N., BOYLE, J. E.: *Second Intern. Congress on Catalysis*, Paris, 1960. Paper 104.
6. RABÓ, J. A., SCHOMAKER, V., PICKERT P. E.: *Proc. 3rd Intern. Congress on Catalysis*, Sec. II., S 1264, Amsterdam, 1964.
7. PICKERT, P. E., RABÓ, J. A., DEMPSEY, E., SCHOMAKER V.: *Proc. 3rd Intern. Congress on Catalysis*, Sec. I., S. 714, Amsterdam, 1963.
8. RABÓ, J. A., PICKERT, P. E., MAYS, R. L.: *Ind. and Eng. Chem.* **53**, 733 (1961)
9. MINATSCHEW, H. M., GARANIN, V. I., ISAKOW, J. I.: *Uspehi Chimii*, **35**, 2151 (1966)
10. MINATSCHEW, H. M., GARANIN, V. I., PIGUSOVA, L. I., WITUCHINA, A. S.: *Isw. Acad. Nauk SSSR, Sor. Chim.*, 1966, S. 129 und S. 1001.
11. GÜLLER, S.: *Chimia*, **21**, 295 (1967)
12. MAYS, R. L., PICKERT, P. E., BOLTON, A. P., ISNEWALA, M. A.: *Proc. Am. Petr. Inst.*, **45**, III, 359 (1965)
13. A report on molecular sieve catalysts, Linde Prospekt, ICZ-1464.
14. YAMAMOTO, N., FUJII, K., IDEMARU, Y., FURUKAWA, T.: *Bull. Japan. Petr. Inst.*, **8**, 6, 13 (1966)
15. FRILETTE, V. J., RUBIN, M. K.: *J. Catalysis*, **4**, 310 (1965)
16. TURKEVICH, J., NOZAKI, F., STAMIRE, D.: *Proc. 3rd Intern. Congress on Catalysis*, Sec. I., S. 586, Amsterdam 1964.
17. USP 3 158 560, *Englisches P.*: 886 716.
18. BAAS, C. J., VLUGTER, J. C.: *Brennstoff Chem.* **45**, 258 (1964)
19. BASSETT, D. W., HABGOOD, H. W.: *J. Phys. Chem.*, **64**, 769 (1960)
20. KEOUGH, H., SAND, L. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3536 (1961)
21. BOLTON, A. P., LANEWALA, M. A., PICKERT, P. E.: *J. Org. Chem.*, **33**, 1513 (1968)
22. ISAKOW, J. I., MONATSCHOW, H. M.: *Neftechimia*, **7**, 561 (1967)
23. MILLER, E.: *Chemical Week*, **95**, 20, 78 (1964)
24. WEISZ, P. B., FRILETTE, V. J., MAATMAN, R. W., MOWER, E. B.: *J. Catalysis*, **1**, 307 (1962)
25. Z. B. USP 2 971 904 *Esso*, *Englisches P.* 1 007 675 und — 676 *Socony*.
26. RIOSZ, C. H., WEBER, H. S.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 464 (1964)
27. BRECK, D. W.: *J. Chem. Education*, **41**, 678 (1964)
28. USP 3 253 038
29. DUIR, J. H.: *Oil Gas J.*, **64**, 6, 81 (1966)
30. CHODLE, G. D., WELSH, C. J., LAPPIN, T. A., DANA, F. M.: *Oil Gas J.*, **64**, 29, 76 (1966)
31. BRADLEY, W. E., CAMPBELL, R. A., MORGAL, P. W.: *Oil Gas J.*, **63**, 17, 71 (1965)
32. *Chemical Week*, 1965, Apr. 24, S. 119.
33. STORMONT, D. H.: *Oil Gas J.*, **65**, 14, 149 (1967)
34. STORMONT, D. H.: *Oil Gas J.*, **62**, 42, 60 (1964)
35. CHEN, N. Y., MAZIUK, J., SCHWARTZ, A. B., WEISZ, P. B.: *Oil Gas J.*, **66**, 47, 154 (1968)
36. HAIDEGGER, E., KRIZA, D.: *Magyar Kémikusok L.*, **15**, 517 (1963)
37. OKRUSNOW, A. M., ISMAILOW, R. I., WIROBJANZ, R. A.: *Neftechimia*, **4**, 676 (1964); **6**, 710 (1966)
38. PAPP, J., KLOPP, G.: *Symposium über hydrokatalytische Prozesse in der Erdölverarbeitung und Petrochemie*, Leuna, DDR, 1966 und andere, noch nicht veröffentlichte Versuchsergebnisse.

Doz. dr. Imre SZEBÉNYI

Frau Dipl. Ing. Éva GÖRÖG-KOCSIS

Dipl. Ing. Gábor KLOPP

} Budapest XI., Budafoki út 2. Ungarn