

Verfahren zur Regeneration eines Katalysators

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur „*in situ*“-Regenerierung eines Katalysators, der zur Herstellung von Isoolefinen aus *tert.*-Alkylethern verwendet wird.

Isoolefine, wie z. B. Isobuten, sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung einer Vielzahl organischer Verbindungen. Isobuten ist beispielsweise Ausgangsstoff für die Herstellung von Butylkautschuk, Polyisobutylen, Isobuten-Oligomeren, verzweigten C₅-Aldehyden, C₅-Carbonsäuren, C₅-Alkoholen und C₅-Olefinen. Weiterhin wird es als Alkylierungsmittel, insbesondere zur Synthese von *tert.*-Butylaromaten, und als Zwischenprodukt für die Erzeugung von Peroxiden eingesetzt. Darüber hinaus kann Isobuten als Vorstufe für Methacrylsäure und deren Ester verwendet werden.

In technischen Strömen liegen Isoolefine meist zusammen mit anderen Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen mit gleicher Kohlenstoffatomzahl vor. Aus diesen Gemischen sind die Isoolefine allein mit physikalischen Trennmethoden wirtschaftlich nicht abtrennbar.

Beispielsweise liegt Isobuten in üblichen technischen Strömen zusammen mit gesättigten und ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffen vor. Aus diesen Gemischen kann Isobuten wegen der geringen Siedepunktsdifferenz bzw. des geringen Trennfaktors zwischen Isobuten und 1-Buten durch Destillation nicht wirtschaftlich abgetrennt werden. Daher wird Isobuten aus technischen Kohlenwasserstoffen häufig dadurch gewonnen, dass Isobuten zu einem Derivat umgesetzt wird, das sich leicht vom übrigen Kohlenwasserstoffgemisch abtrennen lässt, und dass das isolierte Derivat zu Isobuten und Derivatisierungsmittel zurück gespalten wird.

Üblicherweise wird Isobuten aus C₄-Schnitten, beispielsweise der C₄-Fraktion eines Steamcrackers, wie folgt abgetrennt: Nach Entfernung des größten Teils der mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich des 1,3-

Butadiens, durch Extraktion(-sdestillation) oder Selektivhydrierung zu linearen Butenen wird das verbleibende Gemisch (Raffinat I oder selektiv hydriertes Crack-C₄) mit Alkohol oder Wasser umgesetzt. Bei der Verwendung von Methanol entsteht aus Isobuten Methyl-*tert.*-butylether (MTBE) und bei Einsatz von Wasser *tert.*-Butanol (TBA). Nach ihrer Abtrennung können diese Derivate in Umkehrung ihrer Bildung zu Isobuten gespalten werden.

Die Spaltung beispielsweise von Methyl-*tert.*-butylether (MTBE) zu Isobuten und Methanol kann in Gegenwart saurer oder basischer Katalysatoren in der Flüssigphase bzw. Gas/Flüssig-Mischphase oder in der reinen Gasphase durchgeführt werden. Die MTBE-Spaltung in der Gasphase hat den Vorteil, dass sie in der Regel bei höheren Temperaturen abläuft. Das Gleichgewicht der endothermen Reaktion von MTBE zu Isobuten und Methanol liegt damit stärker auf Seiten der Produkte, so dass höhere Umsätze erzielt werden können.

Bei hohen Umsätzen und hohen Temperaturen wird jedoch die Nebenproduktbildung verstärkt. Beispielsweise bildet das bei der Spaltung von MTBE entstehende Isobuten durch sauer katalysierte Dimerisierung oder Oligomerisierung unerwünschte C₈- und C₁₂₊-Komponenten. Bei den unerwünschten C₈-Komponenten handelt es sich hauptsächlich um 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten. Darüber hinaus setzt sich ein Teil des bei der Spaltung entstehenden Methanols unter Wasserabspaltung zu Dimethylether um.

Bei Verfahren zur Spaltung von *tert.*-Alkylethern sind daher Katalysatoren erforderlich, die mit sehr hoher Selektivität die Spaltung der tertiären Alkylether in Isoolefin sowie Alkohol katalysieren, jedoch keine Nebenreaktionen, wie beispielsweise C-C-Spaltung oder Dehydrierung sowie C-C-Kupplungsreaktionen oder Etherbildung der entstehenden Alkohole, begünstigen. Weiterhin sollen diese Katalysatoren hohe Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA) ermöglichen und eine hohe Standzeit aufweisen.

CN 1 853 772 beschreibt die selektivitätssteigernde Wirkung einer

Wasserdampfbehandlung bei der Herstellung von Alumosilikat-Katalysatoren für die Spaltung von Methyl-*tert.*-butylether. Jedoch desaktivieren auch so vorbehandelte Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen. Eine Wasserdampfbehandlung zur Regenerierung des Katalysators wird in CN 1 853 772 nicht beschrieben.

EP 1 894 621 A1 beschreibt ein Gasphasenverfahren zur Herstellung von Isoolefinen mit einem Alkali- und/oder Erdalkalimetall-dotierten Alumosilikat als Katalysator, dessen Herstellung in der gleichen Patentanmeldung beschrieben ist. Mit dem in EP 1 894 621 beschriebenen Katalysator werden bei einem Umsatz von 85 % hohe Isobuten-Selektivitäten von > 99 % und ebenfalls hohe Methanol-Selektivitäten von ca. 97 % erzielt. Mit steigender Versuchsdauer sinkt der Umsatz jedoch bei sonst gleich bleibenden Versuchsbedingungen (Temperatur, Druck, Verweilzeit, Katalysatormenge, Feed-Zusammensetzung) ab. Z. B. beträgt der Umsatz nach 2500 h bei sonst gleichen Bedingungen nur noch 72 %.

Es wurde nun an diesem Katalysatorsystem gefunden, dass ein hoher Umsatz von z. B. 85 % gewährleistet werden kann, indem man kontinuierlich die Temperatur anhebt. Dadurch steigt jedoch die Masse der NebenkompONENTEN und die Selektivität zu den Hauptkomponenten sinkt. Insbesondere die Bildung von Dimethylether steigt dabei stark an.

Versuche zur Regeneration des Katalysators bei erhöhten Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre haben gezeigt, dass durch eine erneute Kalzination des Katalysators bei Temperaturen größer 400 °C sich die ursprüngliche Aktivität wieder herstellen lässt. Großtechnisch ist aber eine Behandlung des Katalysators bei Temperaturen größer 400 °C jedoch für gewöhnlich in technischen Reaktoren für die Etherspaltung nicht möglich, da diese für Temperaturen größer 400 °C, aufgrund der unter diesem Bereich liegenden Reaktionstemperaturen, festigkeitsmäßig nicht ausgelegt sind und eine Auslegung für höhere Temperaturen nicht wirtschaftlich wäre. Daher ist für die Regenerierung des Katalysators ein Ausbau aus dem Reaktor erforderlich. Das

führt wiederum zu einer längeren Abstellung und somit Produktionsausfall. Zudem ist die Neubefüllung eines Reaktors mit einem heterogenen Katalysator ein vergleichsweise aufwendiges Verfahren.

Eine „*in situ*“-Regenerierung, die ohne den Ausbau des Katalysators auskommt, hätte eine weniger lange Abstellung zur Folge und würde eine aufwendige Neubefüllung des Reaktors überflüssig machen.

Es bestand daher die Aufgabe ein Verfahren zur Regenerierung von Alumosilikat-basierten Katalysatoren für die Spaltung von *tert.*-Alkylethern zu entwickeln, welches ohne Ausbau aus dem Reaktor, d.h. „*in situ*“, durchgeführt werden kann und die Wiederherstellung der notwendigen Selektivitäten hinsichtlich der Isobuten- und Methanolbildung gewährleistet.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Regenerierung von Katalysatoren, enthaltend Mischoxide aus der Gruppe der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, Aluminiumoxid und Siliziumoxid, dadurch gekennzeichnet, dass die Regenerierung folgende Merkmale umfasst:

- i) Behandlung des Katalysators *in situ*,
- ii) in Kontakt bringen des Katalysators mit Wasser,
- iii) Behandlung des Katalysators in einem Temperaturbereich von 100 bis 400 °C,
- iv) Behandlung des Katalysators in einem Druckbereich von von 0,1 bis 2 MPa,
- v) Behandlung des Katalysators über einen Zeitraum von 0,1 bis 24 h,
- vi) Behandlung des Katalysators mit einer spezifischen Katalysatorbelastung von 0,1 bis 100 h⁻¹

Vorteilhaft erweist sich die Behandlung der Katalysatoren zur Spaltung von *tert.*-Alkylethern, deren Hauptbestandteile formal Aluminiumoxid und Siliziumoxid sind, mit Wasserdampf in einem Temperaturbereich von 150 bis 380 °C, besonders bevorzugt von 200 bis 350 °C. Ein Ausbau des Katalysators aus dem Reaktor ist dabei nicht notwendig.

Die Dauer der Wasserdampfbehandlung beträgt bevorzugt 1 bis 10 h, besonders bevorzugt 2 bis 6 h. Der Druckbereich liegt bevorzugt zwischen 2 und 10 bar. Die spezifische Katalysatorbelastung (WHSV; Gramm Wasser bei Raumtemperatur je Gramm Katalysator je Stunde) liegt bevorzugt in einem Bereich von 0.5 bis 30 h⁻¹.

Beispiel: Gasphasenspaltung von MTBE zu Isobuten sowie Methanol und anschliessende Regeneration des Katalysators

Die Spaltung wurde in einem Festbettreaktor mit Heizmantel, durch den ein Wärmeträgeröl (Marlotherm SH der Sasol Olefins & Surfactants GmbH) floss, durchgeführt. Als Katalysator wurde der in EP 1 894 621 beschriebene Katalysator verwendet. Als Edukt wurde MTBE technischer Qualität (DRIVERON[®] der Fa. Evonik Oxeno GmbH) mit einer Reinheit von 99.7 Massen-% eingesetzt.

Nach der „*in situ*“-Regeneration mit Wasserdampf zeigt ein 4000 h unter Betriebsbedingungen (bei ca. 85 % MTBE-Umsatz) betriebener Katalysator einen erhöhten Umsatz und gleichzeitig erhöhte Selektivitäten zu den Hauptprodukten Isoolefin und Alkohol bzw. Wasser unter sonst unveränderten Betriebsparametern (Temperatur, Druck, Verweilzeit, Katalysatormenge, Feed-Zusammensetzung).

Vor dem Eintritt in den Reaktor wurde das MTBE in einem Verdampfer bei 240 – 270 °C vollständig verdampft. Bei einer Temperatur von 240 – 270 °C (Temperatur des Marlotherms im Zulauf des Reaktormantels) und einem Druck von 0,7 MPa_{absolut} wurden stündlich 1500 g MTBE durch 300 g Katalysator, entsprechend einem WHSV-Wert von 5 h⁻¹, durchgeleitet. Das gasförmige Produktgemisch wurde gaschromatographisch analysiert. Zum Ausgleich der fortlaufenden Katalysatordesaktivierung wurde die Temperatur kontinuierlich erhöht, so dass stets ein Umsatz von 85 % erzielt wurde.

Die Spaltung wurde unter den obigen Bedingungen über einen Zeitraum von ca. 6000 Stunden durchgeführt.

Nach 4500 h wurde die Regeneration mit Wasserdampf gemäß Erfindung durchgeführt, indem zunächst der MTBE-Feedstrom abgestellt und anschließend für 3 h bei 270 °C und 0,7 MPa mit einer WHSV von 1 h⁻¹ Wasserdampf als Feed verwendet wurde.

Aus der Zusammensetzung von Edukt- und Produktgemisch wurden die Isobuten-Umsätze, die Selektivitäten der Isobutenbildung (Molzahl des gebildeten Isobutens zu Molzahl des umgesetzten MTBE) und die Selektivitäten der Methanolbildung (Molzahl des gebildeten Methanols zu Molzahl des umgesetzten MTBE) bei verschiedenen Reaktionszeiten berechnet. Diese Werte wurden in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Umsätze, Selektivitäten und Temperaturen der Spaltung von MTBE gemäß Bsp.

Versuchsdauer / h	52	500	2000	4000	4500	4550	6000
Temperatur / °C	240	250	260	270	270	255	265
MTBE-Umsatz / %	85	85	85	85	99	85	85
Isobuten-Selektivität / %	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
Methanol-Selektivität / %	97	96	94	94	95	96	95

Wie aus Tabelle 1 zu erkennen ist, desaktiviert der Katalysator mit zunehmender Betriebszeit. Die kontinuierliche Temperaturerhöhung zum Ausgleich der fortlaufenden Katalysatordesaktivierung bedingt gleichzeitig einen Abfall der Methanolselektivität von anfänglich ca. 97 % auf einen Wert von 94 % bei 4000 h. Nach der Regenerierung mit Wasserdampf bei ca. 4500 h zeigt der Katalysator bei gleicher Temperatur eine wesentlich höhere Aktivität, der Umsatz steigt auf ca. 99 %, während sich die Methanol-Selektivität sogar ebenfalls leicht auf 95 % erhöht. Nachdem die Temperatur so eingeregelt wurde, dass sich wieder ein Umsatz von 85 % einstellt, kann gegenüber dem Zustand vor der Wasserdampfregenerierung eine wesentlich erhöhte Methanol-Selektivität beobachtet werden. Der Katalysator desaktiviert auch nach der

Wasserdampfbehandlung, zeigt aber weiterhin stabile Selektivitäten, wie die Messwerte bei 6000 h zeigen.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Regenerierung von Katalysatoren, enthaltend Mischoxide aus der Gruppe der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, Aluminiumoxid und Siliziumoxid,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Regenerierung folgende Merkmale umfasst:
 - i) Behandlung des Katalysators in situ,
 - ii) in Kontakt bringen des Katalysators mit Wasser,
 - iii) Behandlung des Katalysators in einem Temperaturbereich von 100 bis 400 °C,
 - iv) Behandlung des Katalysators in einem Druckbereich von von 0,1 bis 2 MPa,
 - v) Behandlung des Katalysators über einen Zeitraum von 0,1 bis 24 h,
 - vi) Behandlung des Katalysators mit einer spezifischen Katalysatorbelastung von 0,1 bis 100 h⁻¹.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Temperaturbereich zwischen 150 und 380 °C liegt.
- 3) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Temperaturbereich zwischen 200 und 350 °C liegt.
- 4) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Druckbereich zwischen 0,2 und 1 MPa liegt.
- 5) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Behandlung des Katalysators über einen Zeitraum von 1 bis 10 h erfolgt.

- 6) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Behandlung des Katalysators über einen Zeitraum von 2 bis 6 h
erfolgt.
- 7) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Behandlung des Katalysators mit einer spezifischen
Katalysatorbelastung von 0,5 bis 30 h⁻¹ erfolgt.