

B-42

Methanol to Olefins: Prozessintensivierung durch Einsatz zeolithbeschichteter Schwammpackungen

Dr.-Ing. F.-C. Patcas*¹⁾E-Mail: florina.patcas@ciw.uni-karlsruhe.deDr. B. Kraushaar-Czarnetzki¹⁾¹⁾ Universität Karlsruhe, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, D-76128 Karlsruhe.

Bei der katalytischen Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen entstehen kurzkettige Olefine überwiegend als Intermediäre einer Reaktionsfolge, in der sie anschließend zu höheren Kohlenwasserstoffen und Koks umgesetzt werden. Zur Erhöhung der Olefinselektivität sollte deshalb die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Festbett, im Katalysatorkorn und im Zeolithkristall optimiert und mit zunehmender Temperatur stets kürzer werden. Um diese Voraussetzungen gleichzeitig zu erfüllen, haben wir einen neuen Katalysatortyp in Form eines zeolithbeschichteten, keramischen Schwammes geschaffen. Der Träger gewährleistet einen hohen Leerraumanteil, einen niedrigen Strömungswiderstand, gute radiale Durchmischung und wurde mit Zeolithschichten unterschiedlicher Dicke beladen.

Die katalytische Wirkung beladener Schwämme (Schwamm: 45 ppi, Zeolith: H-ZSM-5, Si:Al = 32, Kristallgröße 500 nm) wurde in einer Laboranlage mit Integralreaktor im Temperaturbereich von 320 – 420 °C untersucht (s. Abb.). Als Vergleichsbasis diente ein Extrudat-Katalysator (2 mm Durchmesser), hergestellt aus dem gleichen Zeolith mit 60 % m/m -Al₂O₃ als Binder.

Bei niedriger Temperatur (320 °C) und hohen Raumgeschwindigkeiten (> 10 kg Methanol/(kg Zeolith × h)) sind Extrudate aktiver. Dies lässt sich dadurch erklären, dass autokatalytisch wirkende Intermediäre („hydrocarbon pool“), die bei tiefen Temperaturen langsamer gebildet werden, im mesoporösen Extrudat besser am Abtransport gehindert werden, also eine längere Verweilzeit haben als in der Zeolithschicht auf dem Schwamm. Aus der dünnen, makroporösen Schicht werden sie leicht ausgespült. Bei hoher Temperatur und niedriger Raumgeschwindigkeit dagegen ergaben die Schwamm-Katalysatoren erheblich höhere Umsätze als die Extrudate. Nun ist die volumenspezifische Bildungsrate der autokatalytischen Spezies in der unverdünnten Zeolithschicht sehr hoch im Vergleich zur (Ab-)Transportgeschwindigkeit.

Wie erhofft, sind die Olefinselektivitäten an den beschichteten Schwämmen durchweg höher als bei den Extrudaten, und zwar um 10 – 20 %, wobei die dünnste Zeolithschicht am selektivsten ist. Im Ergebnis sind die maximalen Olefinausbeuten an Schwammkatalysatoren um 30 bis 50 % höher als an Extrudaten, und die Lage des Ausbeutemaximums ist zu höheren Raumgeschwindigkeiten verschoben. Dadurch kann z. B. bei 380 °C die Produktionsrate an Olefi-

nen pro Volumeneinheit Reaktor um einen Faktor von 2,5 erhöht werden.

Abbildung.
Summenausbeute an Ethen und Propen als Funktion der Raumgeschwindigkeit bei 380 °C.

