

Oberhausen-Holten, 8. September 1944

C. 642

Verfahren zur Aromatisierung oder Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.

Aktenzeichen: B 114 653 IVd/23b vom 18.11.1942 (R 642)

Zur Dehydrierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen sind bereits Katalysatoren bekannt, die aus Chromoxyd und Aluminiumoxyd bestehen. Die Dehydrierung bzw. Aromatisierung wird mit Hilfe dieser Kontakte herab durchgeführt, daß die Kohlenwasserstoffe bei normalen, wenig erhöhten oder verminderten Drucken und bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C, zweckmäßig aber bei Temperaturen von 450 - 550°, über die Kontakte geleitet werden. Je nach der Kettenlänge und dem Aufbau der Kohlenwasserstoffe tritt unter den genannten Bedingungen eine Dehydrierung oder Aromatisierung ein. So kann z.B. Propan bzw. Butan bei Temperaturen von etwa 550° dehydriert werden, während Cyclohexan bzw. Methylcyclohexan schon bei 450°C zum überwiegenden Teil in Benzol bzw. Toluol übergeführt wird. Längerkettige Kohlenwasserstoffe paraffinischer Natur, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Octan, werden bei Temperaturen von ungefähr 470°C in aromaten gleicher Kohlenstoffzahl, d.h. in Benzol, Toluol, Xylol bzw. Äthylbenzol umgewandelt.

Es wurde gefunden, daß diese Kontakte, die wie üblich aus sehr reinen Substanzen hergestellt werden, sich wesentlich verbessern lassen, wenn ihnen ganz bestimmte Mengen Alkali bzw. bestimmte Erdalkalien zugesetzt werden. Diese Verbesserung umfaßt sowohl die Kohlenstoffabscheidung auf dem Kontakt, als auch die Spaltgas-Bildung und die Bildung von Umsetzungsprodukten.

Vornehmlich wurden Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Gemische verwendet, die auf 20 Gew.% Cr_2O_3 , annähernd 80 Gew.% Al_2O_3 enthielten. Hierbei tritt eine besonders gute Wirkung ein, obwohl auch bei anderen Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Verhältnissen eine Wirkung festzustellen ist. Das Aluminiumoxyd wird zweckmäßig durch Fällen einer alkalischen Aluminiumlösung mit Hilfe von Kohlenensäure hergestellt. Das gefällte Hydrat wird mehrfach, zweckmäßigerweise achtmal hintereinander mit siedendem salzfreiem

b.w.

Wasser ausgewaschen und dann bei 600° kataliniert. Es wird mit kristallisiertem Chromnitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), das praktisch chemisch rein ist und beispielsweise weniger als 0,3 % Gesamtverunreinigungen enthält, vermischt und in einer Strangpresse ausgeformt.

Die Alkalizugabe erfolgt zweckmäßig mit dem Chromnitrat. Aber auch andere Arten der Zugabe haben sich bewährt. Man kann das Alkali auch mit dem Aluminiumoxyd einbringen.

Die Alkalisalze bzw. Erdalkalisalze werden zweckmäßig in Form der Nitrate zugesetzt. Von den Alkalien sind Kalium und Natrium besonders wirkungsvoll, von den Erdalkalien Calcium. Wesentlich ist, daß die Mengen an Alkalien niedrig gehalten werden, und zwar hat sich eine Zugabe von 2 - 7 Molen Kaliumnitrat bzw. Natriumnitrat auf 100 Mole der Summe Aluminiumoxyd-Chromoxyd als besonders günstig erwiesen. Hohe Zusätze, wie beispielsweise 16 Mole sind ausgesprochen schädlich. Zusätze, die noch niedriger sind als 2 Mole wirken sich im allgemeinen zu wenig aus. Bei Natriumnitrat liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Aus den nachstehenden Beispielen sind weitere Einzelheiten ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Über 250 ccm eines alkalifreien Kontaktes, der aus 80 Teilen Aluminiumoxyd und 20 Teilen Chromoxyd in der obenbeschriebenen Weise hergestellt war, wurden in einem elektrischen Ofen bei 447° stündlich 25 ccm einer C_7 -Fraktion aus Fischer-Tropsch-Benzin, also praktisch eine Mischung von n-Heptan mit Hepten geleitet. Die Reaktion dauerte jedesmal eine Stunde. Anschließend wurde der Kontakt durch Durchblasen von 90 l Luft/h während einer Dauer von 20 Min. angebrannt und dann nach 5 Min. langen Inertgas-Durchspülen mit Wasserstoff bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 l/h reduziert. Darauf wurde wieder Heptan durchgeleitet. Der Versuch wurde eine Woche lang ununterbrochen fortgesetzt. Während dieser Woche wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, das im Mittel 37,5 % Toluol enthält. Die Kohlenstoffabscheidung betrug 5 Gew.-% der eingesetzten C_7 -Fraktion, die Spaltgasmenge betrug gleichfalls 5 %.

In einem Parallelversuch wurde in genau dem gleichen Ofen und ausgehend von demselben Heptan und auch unter sonst

völlig gleichen Bedingungen ein Kontakt geprüft, dem 1,6 Mole Kaliumnitrat auf 100 Mole $Cr_2O_3 + Al_2O_3$ zugesetzt waren. Hier erreichte man 44 % Toluol, 2,4 % Kohlenstoff, 3,2 % Spaltgas.

Mit 3 Molen Kaliumnitrat in einem weiteren Parallelversuch wurde ein Toluolgehalt von 47 % erreicht. Die Kohlenstoffabscheidung auf dem Kontakt belief sich auf nur 2,2 %, die Spaltgasbildung 3,4 %.

Schließlich wurde in einem vierten Versuch mit 16 Molen Kaliumnitrat gearbeitet. Hier ergaben sich: 17 Vol.% Toluol, 2,8 % Kohlenstoff und 1,1 % Spaltgas. Während die Spaltgas- und Kohlenstoff-Bildung auch von großen Mengen Kaliumnitrat günstig beeinflusst werden konnten, wurde die Aromatisierung außerordentlich stark herabgesetzt.

Ausführungsbeispiel 2:

Wenn anstelle von Kaliumnitrat Natriumnitrat Verwendung fand, so erhielt man folgendes Bild:

Bei einem Zusatz von 1 Atom Na bzw. 1 Mol. Natriumnitrat auf 100 Mole $Cr_2O_3 + Al_2O_3$ ergaben sich nach ca. 100 Reaktionsstunden folgende Werte: Aromatengehalt 40,5 Vol.%; Spaltgas 2,7 Gew.%; Kohlenstoff 2,5 Gew.%. Steigerte man den Zusatz auf 3,3 Mole Natriumnitrat, so ergab die Bilanz 46,5 Vol.% Toluol; 2,7 Gew.% Spaltgas; 2,2 Gew.% Kohlenstoff. Eine weitere Erhöhung auf 5,5 Mole Natriumnitrat lieferte nach annähernd 100 Reaktionsstunden 50,5 Vol.% Aromaten; 2,5 Gew.% Spaltgas; 2,3 Gew.% Kohlenstoff. Setzte man schließlich auf 10 Mole $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ Gemisch 11 Mole Natriumnitrat zu, so enthielt das flüssigprodukt nur noch 27 Vol.% Aromaten bei einer Spaltgasmenge von 2,1 Gew.% und einem Kohlenstoffverlust von 2,1 Gew.%.
x

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Aromatisierung oder Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen zwischen 400° und $600^{\circ}C$ und normalen, wenig erhöhten oder erniedrigten Drucken über Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kontakte, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß diese Kontakte eine geringe Menge, zweckmäßig 2 - 7 Atome Alkali, besonders Natrium bzw. Kalium oder Erdalkali, auf 100 Mole der Summe Chromoxyd und Aluminiumoxyd enthalten

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkali bzw. Erdalkali während der Vermischung von Aluminiumoxyd mit Chromnitrat in Form der Nitrats beigegeben wird.

RUHRER-MISCHUNGS-GESELLSCHAFT