

R 103 240 - I St/23 L

1399

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten, den 29.8.1938.

Oberhausen-Holten

X/Bru/Pm.

Verfahren zur Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen.

Es sind eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenwasserstoffen mit höherem Wasserstoffgehalt beschrieben worden. Man muss bei diesen Verfahren grundsätzlich unterscheiden, ob es sich um die Abspaltung von Wasserstoff aus gesättigten Ringsystemen (Naphthenen) oder um die schwierigere Ringbildung aus gradkettigen Kohlenwasserstoffen unter gleichzeitigem Abspalten von Wasserstoff handelt. Für die erstgenannten Reaktionen sind bekanntlich verhältnismässig primitive Katalysatoren anwendbar, da die ringförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffe bei höheren Temperaturen leicht in aromatische Kohlenwasserstoffe übergehen. Bei den bisher beschriebenen Verfahren zur Klopfwertsteigerung natürlicher Benzine handelt es sich wohl ausschliesslich um diese Überführung gesättigter Ringsysteme in aromatische Kohlenwasserstoffe. Es sind in diesem Zusammenhange schon Katalysatoren beschrieben worden, die als aktivierende Substanz Chrom und als Trägermaterial beispielsweise Aktivkohle enthalten. Ausserdem sind für solche Klopfwertsteigerungen von Benzinen, beispielsweise pennsylvanischer Herkunft, spezielle Chrom-Misch-Katalysatoren auf Magnesit beschrieben worden. Wie schon gesagt handelt es sich bei diesen Benzinen jedoch nicht um gradkettige Kohlenwasserstoffe, sondern um naphthenreiche Kohlenwasserstoffgemische

Ausser diesen Dehydrierungskatalysatoren für naphthenische Kohlenwasserstoffe sind aber auch schon Katalysatoren beschrieben worden, die aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Hexan oder Heptan, die entsprechende Aromaten zu bilden vermögen. Hierbei ist hervorgehoben worden, dass es wesentlich ist, auf die als Träger verwendeten Materialien, wie beispielsweise Bimsstein, Magnesit, Bleicherden, Bentonite, Aktivkohle etc., nicht mehr als 10% an Aktivatoren, z.B. Chrom, aufzubringen. Als besonders vorteilhaft wird das Arbeiten mit Mengen von 1 - 2% angegeben. Ferner ist auch die Verwendung von Chromoxyd ohne Anwendung einer Trägersubstanz vorgeschlagen worden. Die nähere Beschäftigung mit diesen bisher bekanntgewordenen Katalysatoren zeigt aber, dass in keinem einzigen von ihnen ein Katalysator vorliegt, mit dem es gelingen würde, aromatische Kohlenwasserstoffe aus einem Gemisch von technisch im grössten Masstabe anfallenden gradkettigen Kohlenwasserstoffen herzustellen, d.h. also aus Kohlenwasserstoffen rein aliphatischer Natur, die im wesentlichen aus einem Gemisch gesättigter und olefinischer Anteile bestehen. Solche Gemische fallen z.B. bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen durch Reduktion von Kohlenoxyd bei niedrigen Temperaturen an. Der Lösung des Problems, solche Kohlenwasserstoffgemische in aromatische Kohlenwasserstoffe überzuführen, kommt demnach überragende technische Bedeutung zu. In natürlichen Quellen liegen tierartige Gemische von Kohlenwasserstoffen mit offener Kette praktisch nicht vor, vielmehr enthalten die aus natürlichen Quellen stammenden Benzine erhebliche ^{Mengen/} an naphthenischen Kohlenwasserstoffen. Daher geben die an natürlichen Benzinen bisher gewonnenen Ergebnisse keine Anhaltspunkte für die beabsichtigte

Aromatisierung der gradkettigen Kohlenwasserstoffe. Auf der anderen Seite sind auch die Erkenntnisse und Erfahrungen, die man bei der Umwandlung reiner Aliphaten, wie beispielsweise Normalhexan oder Normalheptan oder Normalhepten gewonnen hat, nicht auf die Aromatisierung von Gemischen aliphatischer Kohlenwasserstoffe übertragbar, da die Gemische bei der Umwandlung in aromatische Kohlenwasserstoffe ein ganz anderes Verhalten zeigen wie die reinen Kohlenwasserstoffe und die Herstellung der reinen Kohlenwasserstoffe selbst aus den genannten synthetischen Kohlenwasserstoffgemischen aber zu schwierig ist. Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass bei der Aromatisierung von Kohlenwasserstoffgemischen mit den bisher beschriebenen Katalysatoren keine befriedigende Ergebnisse zu erzielen waren. Kann man beispielsweise mit einem nach bekannten Vorschriften hergestellten Katalysator, der durch Zersetzen von Chromnitrat auf Bimsstein hergestellt war, bei Temperaturen von $460-480^{\circ}$ Normalheptan mit einer Ausbeute von ca. 80% in Toluol umzuwandeln, so versagt der Katalysator völlig, wenn man anstelle des Normalheptans beispielsweise ein Heptan anwendet, dem nur ca. 10% Normalhepten zugesetzt war, da sich wahrscheinlich durch Polymerisation die Kontaktfläche innerhalb weniger Minuten verlegt. Wurde in einem anderen Versuch anstelle von Normaloktan ein Produkt angewandt, das zwar keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe, aber etwa 1% isomere Oktane enthielt und innerhalb eines Temperaturbereiches von etwa 5° siedete, so zeigte sich gleichfalls ein Ermüden des Katalysators innerhalb weniger Minuten. Auch Katalysatoren mit anderen Trägermaterialien, wie beispielsweise Aktive Kohle, zeigten bei Anwendung von Produkten, die nicht ganz einheitlich

entweder aus Normalheptan oder Normaloktan bestanden, einen ausserordentlich schnellen Abfall ihrer Wirksamkeit. Die Aktivkohlekontakte sind überhaupt technisch unbrauchbar, da sie auch bei reinen Körpern nur eine Wirksamkeit von wenigen Stunden haben und sich nicht durch Ausbrennen wiederbeleben lassen.

Es gelang nun einen neuen Katalysator zu entwickeln, der zur Aromatisierung von technisch anfallenden Gemischen aliphatischer Kohlenwasserstoffe von breiter Siedegrenze geeignet ist. Dieser Kontakt besteht aus calciniertem Magnesit als Trägersubstanz, auf die Chromoxyd in einer Menge von 30 - 50% aufgebracht ist. Das Chromoxyd wird auf geeignete Weise auf die Trägersubstanz gebracht. Als besonders zweckmässig hat sich herausgestellt, das Trägermaterial mehrfach mit einer Ammoniumchromatlösung zu tränken und das Ammoniumchromat durch Erhitzen, gegebenenfalls in Gegenwart reduzierender Gase, in Chromoxyd überzuführen. Anstelle von Ammoniumchromat kann der calcinierte Magnesit auch mit einer wässrigen Chromsäurelösung getränkt werden. Der Katalysator wird dann bei erhöhter Temperatur z.B. der bei der Aromatisierung angewandten Temperatur, mit reduzierenden Gasen, wie H_2 oder H_2 -haltigen oder H_2 -abspaltenden Gasen, wie z.B. Kohlenwasserstoffen, reduziert. Auch ist es möglich, Chromsalze organischer Säuren oder auch andere Chromsalze auf den Katalysator aufzubringen. Als weniger geeignet hat sich das Chromnitrat erwiesen. Gegebenenfalls können dem Katalysator evtl. auch noch andere Stoffe, insbesondere aber Promotoren zugesetzt werden, d. h. an sich bekannte Stoffe, die die katalytische Wirksamkeit der Katalysatoren noch verstärken.

Eine besonders zweckmässige Herstellung des Katalysators sei in folgendem beschrieben.

1000 gr. natürlichem Magnesit werden bei Temperaturen bis 850° calciniert. Das so gewonnene Trägermaterial wird im Vacuum mit kalt gesättigter Ammonchromatlösung getränkt, um eine möglichst weitgehende Tränkung des Magnesits zu erzielen. Hierbei erwärmt sich der Magnesit. Nach dem Erkalten wird der Magnesit vorsichtig getrocknet, wieder evakuiert und nochmals mit Ammoniumchromatlösung getränkt. Diese Operation wird einige Male wiederholt, bis von den 1000 gr. Magnesit ca. 400 gr. Chromoxyd aufgenommen worden sind. Die Masse wird dann im Vacuum bis zu Temperaturen von 450° erhitzt, worauf man sie im Vacuum erkalten lässt. Der Katalysator wird nunmehr in den Umsetzungs-ofen eingefüllt und verhältnismässig schnell d.h. in 4 - 5 Stunden, unter Durchleiten von wenig Wasserstoff auf die Reaktionstemperatur von ca. 480° gebracht. Der so hergestellte Katalysator hat gute Aromatisierungseigenschaften. Er wandelt nicht nur rein gesättigte Aliphate, wie beispielsweise Normalhexan oder -hexen in Benzol, Normalheptan oder -hepten in Toluol, Normaloktan in Xylol, Normalnonan in ein Gemisch von Aromaten von entsprechenden Seitenketten um, sondern ist gegen die Anwesenheit isomerer Aliphaten praktisch vollkommen unempfindlich. Es ist keineswegs nötig, enggeschnittene Siedefraktion einzuhalten. Man kann vielmehr beispielsweise die Gesamtheit der zwischen 60 und 150° siedenden Benzine der Kohlenoxydhydrierung ohne jede Fraktionierung unter Verwendung dieses Kontaktes aromatisieren. Die anfallenden Produkte sind wasserhell und haben den charakteristischen angenehmen Geruch der reinen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Katalysatoren sind ausgezeichnet regenerierbar.

Die Wiederbelebung wird zweckmässig so vorgenommen, dass zuerst die von der Reaktion anwesenden Kohlenwasserstoffe durch Stickstoffe verdrängt werden, worauf über den Katalysator bei den gleichen Temperaturen, bei denen die Umsetzung stattfindet, d.h. bei ca. 480° , Luft geleitet wird. Nach der Verdrängung der Luft durch Stickstoff wird der Katalysator noch kurzzeitig mit Wasserstoff behandelt. Derartige Katalysatoren können monatelang mit gleichbleibender Ausbeute betrieben werden. Wesentlich ist, dass die Katalysatoren eine grosse Menge, d.h. weit über 10%, zweckmässig aber 30-50% Chromoxyd enthalten. Die Reaktion kann sowohl bei gewöhnlichen Druck als auch bei schwachen Über- und Unterdrücken durchgeführt werden. Die Wirksamkeit der Katalysatoren zeigt sich nicht nur gegenüber den durch Kohlenoxydhydrierung gewonnenen Kohlenwasserstoffen, zu deren Umwandlung in aromatische Kohlenwasserstoffe sie aus den oben genannten Gründen ganz besonders geeignet sind, sondern auch gegenüber Fraktionen natürlicher oder beispielsweise durch Hochdruckhydrierung hergestellter Benzine.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

- 1) Katalysator bestehend aus calciniertem Magnesit als Trägermaterial und Chromoxyd als Aktivator und bestimmt zur Überführung von gradkettigen Kohlenwasserstoffen mit etwa 6 - 12 Kohlenstoffatomen in aromatische Kohlenwasserstoffe bei erhöhten Temperaturen und normalen oder wenig erhöhten bzw. erniedrigten Drücken, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator/30 - 50% Chromoxyd enthält.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial im Vacuum mit einer Chromverbindungen enthaltenden Flüssigkeit, vorzugsweise mit einer Lösung

von Ammoniumchromat bezw. Chromsäure, getränkt wird.

RUHCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT