

Bru/Hmn.

R 104 540 IVd/23b vom 14.2.1939.

Verfahren zur Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen.

Gegenstand des Patents... (Patentanmeldung R 103 240 IVd/120) bildet der Vorschlag, bei der Überführung von bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen in aromatische Kohlenwasserstoffe Katalysatoren zu verwenden, die 30-50% Chromoxyd auf Magnesit als Trägermaterial enthalten. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Magnositchromoxyd-Katalysatoren zur Staubbildung neigen, so dass sie nicht in hohen Schichten verwendet werden können. Man ist daher gezwungen, unter Verwendung dieser Katalysatoren die Reaktion in liegenden Röhren durchzuführen.

Es wurde nun gefunden, dass durch Eintragen von kalziniertem Aluminiumhydroxyd in eine hochkonzentrierte wässrige Chromnitratschmelze unter nachträglichem Trocknen, Zersetzen, Körnen und Reduzieren ein Katalysator von grosser mechanischer Festigkeit und Aktivität gewonnen wird. Die Herstellung des Katalysators geschieht zweckmässig in folgender Weise:

Ein vorteilhaft aus Aluminiumnitratlösung durch Fällen gewonnenes pulverförmiges Aluminiumoxydhydrat von verhältnismässig hoher Reinheit und sehr geringem Alkaligehalt wird bei hohen, z.B. bei 700° liegenden Temperaturen kalziniert und in eine ca. 50-60° warme, wässrige Schmelze von Chromnitrat eingetragen und zu einer Paste angerührt. Als vorteilhaft hat sich nun ein Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Verhältnis von 2 : 1 ergeben. Die Paste wird in dünner Schicht von einigen Millimetern z.B. 2-5 mm getrocknet. Die getrockneten Massen werden anschliessend auf 600° erhitzt und 1 1/2 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Die während der Trocknung sehr porös werdende Masse wird anschliessend zerbrochen und auf eine geeignete Grösse von beispielsweise 1-3 mm abgesiebt. Der bei der Kontaktherstellung anfallende Staub kann gegebenenfalls zusammen mit dem kalzinierten Aluminiumoxydhydrat in die Chromnitratschmelze zurückgeführt werden. Auf diese Weise wird ein Katalysator gewonnen, der neben einer grossen Aktivität auch eine grosse mechanische Festigkeit

aufweist, sodass die mit der Anwendung von Magnesit-Chromoxyd-Katalysatoren verbundenen Nachteile in Fortfall kommen.

Eine weitere Verbesserung des Kontaktes wird erreicht, wenn ihm als Aktivator Nickel, Kobalt, Mangan oder Thorium zugesetzt wird. Zweckmässig werden diese Metalle in Form ihrer Nitrats der Chromnitratschmelze zugesetzt. Als besonders vorteilhaft hat sich die Kombination Chrom-Nickel-Mangan z.B. im Verhältnis $100 \text{ Cr}_2\text{O}_3 : 5 \text{ Ni} : 0,5 \text{ MnO}$ erwiesen.

Die Erfindung sei anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.

In einem senkrecht angeordneten Ofen werden über einen Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kontakt der oben beschriebenen Art, der durch Zugabe von Nickel und Mangan aktiviert worden ist und die Bestandteile Chromoxyd, Nickel und Manganoxyd im Verhältnis $100 : 5 : 0,5$ enthält, bei 470° pro Stunde und pro Liter Kontaktmasse 0,1 Liter einer von $100-200^\circ$ siedenden Fraktion eines synthetischen Benzins geleitet, das durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck gewonnen worden ist. Es wurden über 90% des eingesetzten Benzingewichts an flüssigen Produkten erhalten. Diese Produkte wiesen eine Octanzahl von 60-70 Einheiten auf. Das bei der Reaktion anfallende Gas besteht zu etwa 90% aus Wasserstoff und kann unmittelbar der katalytischen Benzin-Synthese durch Reduktion von Kohlenoxyd zugeführt werden, sodass es auf diese Weise gelingt, die sonst nur schwer zu verarbeitenden Kohlenwasserstofffraktionen mit äusserst geringen Verlusten in hochwertige Treibstoffe überzuführen.

Vor der Inbetriebnahme des Reaktionsofens wurde der Kontakt durch Überleiten von Wasserstoff reduziert. Im nachfolgenden wurden dann jeweils 60-120 Minuten lang Benzindämpfe durch den Ofen geleitet, worauf nach dem Verdrängen der Benzindämpfe durch ein inertes Gas der auf dem Katalysator abgeschiedene Kohlenstoff durch

Ausbrennen mit Luft entfernt wurde. Anschliessend wurde die Luft durch ein inertes Gas verdrängt, der Kontakt kurzzeitig mit Wasserstoff reduziert und anschliessend erneut die Aromatisierungsreaktion durchgeführt. Der Katalysator kann monatelang ohne Abfall seiner Aktivität im Betrieb verwendet werden.

Patentansprüche.

Anspruch 1.

Katalysator zur Überführung von gradkettigen Kohlenwasserstoffen mit etwa 6-12 Kohlenstoffatomen in aromatische Kohlenwasserstoffe bei erhöhten Temperaturen und normalen oder wenig erhöhten, bzw. erniedrigten Drucken, gemäss Patent... (Patentanmeldung R 103 240 IVd/120), dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Trägermaterial Aluminiumoxyd enthält.

Anspruch 2.

Besondere Ausführungsform zur Herstellung des Katalysators nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator durch Eintragen von calciniertem Aluminiumoxydhydrat in hochkonzentrierte wässrige Chromnitrat-schmelzen unter nachträglichem Trocknen, Zersetzen, Körnen und Reduzieren hergestellt wird, wobei die Mengenverhältnisse so gewählt sind, dass der fertige Katalysator mehr als 10%, zweckmässig aber 30% und mehr Chromoxyd enthält.

Anspruch 3.

Katalysator nach Anspruch 1-2, dadurch gekennzeichnet, dass als Aktivatoren Kobalt, Nickel, Mangan und Thorium zugesetzt werden.