

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtien, den 24. März 1939.
Oberhausen-Holtien

Verfahren zur Herstellung von hochaktiven
Kohlenwasserstoff-Aromatisierungs-Katalysatoren.

Es ist bekannt, bei der Uerrührung von normal flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen in aromatische Kohlenwasserstoffe Katalysatoren zu verwenden, die aus einem Gemisch von Aluminiumoxyd und Chromoxyd bzw. allgemein aus tnerdehaltigen Metalloxyd-Mischungen bestehen. Zur Herstellung derartiger Kontaktsbstanzen fällt man aus einer Aluminiumsalzlösung, vornehmlich aus einer Aluminiumnitratlösung, oder aus einer Aluminatlösung Aluminiumoxyhydrat aus. Nach gehöriger Auswaschung wird das gefällte $\text{Al}(\text{OH})_3$ bei etwa 700°C calciniert und darauf in eine auf $50 - 60^\circ\text{C}$ erwärmte wässrige Schmelze von Chromnitrat eingetragen. Hierbei entsteht eine Paste, welche, getrocknet und in entsprechender Korngrösse aufbereitet, den gewünschten Aromatisierungskatalysator darstellt.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass man einen ganz unerwartet hohen Aromatisierungseffekt dann erzielt, wenn das gefällte Aluminiumhydroxyd besonders gut ausgewaschen wird. Und zwar muss derart weitgehend ausgewaschen werden, dass das am Ende der Auswaschung ablaufende Waschwasser eine Wasserstoffionenkonzentration besitzt, die durch einen unterhalb von 9 liegenden pH-Wert gekennzeichnet ist. Besonders günstig ist es, wenn man von Aluminatlösungen ausgeht.

Das nachfolgende Ausführungsbeispiel lässt erkennen, in welcher überaus günstiger Weise sich bei der Kohlenwasserstoff-Umsetzung der Gehalt an Aromaten erhöht, wenn der pH-Wert der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Waschwasser sinkt.

Ausführungsbeispiel:

100 g zerkleinertes Aluminiummetall (etwa in Form von Spänen, Gries oder dergl.) wurden mit 2 ltr. einer 22,5%igen Natronlauge (1.252) unter Erwärmen zur Lösung gebracht. Nach-

dem die vorhandenen unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert waren, wurde in das Filtrat solange Kohlensäure eingeleitet, bis das vorhandene Aluminat vollständig als $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgefallen war. Der Niederschlag wurde scharf abgesaugt und danach in 4 gleiche Teile zerlegt.

Der erste Teil wurde zweimal, der zweite Teil viermal, der dritte sechsmal und der vierte achtmal mit je 500 ccm heissem destilliertem Wasser ausgewaschen. Der pH-Wert des jeweils bei Beendigung der Auswaschung ablaufenden Waschwasserrestes sank von pH = 11 nach zweimaliger auf pH = 8.3 nach achtmaliger Auswaschung.

Mit den gewonnenen vier Aluminiumoxyd-Teilmenen wurden in gleicher Weise Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Mischungen (2 Teile Al_2O_3 , 1 Teil Cr_2O_3) in einer Korngrösse von 1 - 3 mm hergestellt. Über diese Kontakte leitete man bei 450 - 500°C verdampfte aliphatische Kohlenwasserstoffgemische, die aus zwischen 80 - 200°C siedenden Fraktionen, insbesondere der Fischer-Tropsch-Synthese, gewonnen waren.

Unter sonst ganz gleichen Reaktionsbedingungen lieferte der mit zweimal ausgewaschener $\text{Al}(\text{OH})_3$ hergestellte Katalysator ein 9 Vol/% Aromaten enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch, während die mit den viermal, sechsmal bzw. achtmal ausgewaschenen Aluminiumhydroxyd zubereiteten Kontakte Reaktionsprodukte ergaben, welche 22 bzw. 34 bzw. 40 Vol/% Aromaten enthielten.

Wie das obenstehende Ausführungsbeispiel zeigt, ist der Erfolg, den man bei der Kohlenwasserstoffaromatisierung mit Hilfe einer möglichst weit getriebenen Auswaschung des in der Kontaksubstanz vorhandenen Aluminiumhydroxydes erzielen kann, ganz beträchtlich. Dieser Erfolg tritt in gleicher Weise bei allen für die Aromatisierung verwendbaren Reaktionstemperaturen (400 - 600°C) und Kohlenwasserstoffmischungen ein.

Das vorstehend beschriebene Verfahren kann im Rahmen des Erfindungsgedankens in mancherlei Weise abgeändert werden. Geht

man von Aluminiumsalzlösungen aus, so wird zweckmässig mit den Alkalihydroxyden oder -carbonaten gefällt. Bei Verwendung von alkalischen Lösungen kann das Aluminiumoxyd statt aus Natriumaluminat auch aus Kaliumaluminat oder anderen geeigneten Aluminatlösungen gewonnen werden. Zur Fällung können anstelle von Kohlensäure auch andere geeignete Säuren Verwendung finden. Man kann die Fällung des $Al(OH)_3$ auch in an sich bekannter Weise durch Impfung mit Aluminiumoxyd-Kristallen bewerkstelligen.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

1.) Verfahren zur Herstellung hochaktiver Kohlenwasserstoff-Aromatisierungs-Katalysatormischungen, die aus Aluminiumoxyd und anderen Metalloxyden, insbesondere aus Aluminiumoxyd und Chromoxyd bestehen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass man für die Zubereitung der Katalysatormischung ganz oder teilweise ein Aluminiumoxyd verwendet, das nach der Fällung solange ausgewaschen worden ist, dass der bei Beendigung der Auswaschung ablaufende Waschwasserrest eine unterhalb von $pH = 9$ -liegende Wasserstoffionenkonzentration aufweist, insbesondere einen pH -Wert von $8.3 - 8.5$ besitzt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass man das Aluminiumoxyd aus Alkali-aluminat-Lösungen fällt.