

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL - Rg/Mm.

3045-30/5.01-27

B

13. April 1942.

2.10.42/4/5

Patentstelle.

000059

Betrifft: Neuanmeldung "Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen".

Die Dehydrierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe mittels Chromoxyd, Molybdäntrioxyd wie überhaupt Katalysatoren, die zugleich dehydrierende und zyklisierende Eigenschaften besitzen ist bekannt. Derartige Kontakte werden entweder in reiner Form oder zweckmäßig auf gewissen Trägersubstanzen, wie z.B. Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd usw. in feiner Verteilung angewendet, wobei in der Herstellungsweise die verschiedenartigsten Verfahren bekanntgeworden sind, u.a. Fällung, thermische Zersetzung von Salzen der Aktivatoren im Gemisch mit den Trägersubstanzen oder allein, nachheriges Mischen der zersetzten Oxyde wie z.B. Chromoxyd mit Aluminiumoxyd und erneutes Calcinieren usw. Die gute Aktivität und verhältnismäßig lange Lebensdauer derartiger Katalysatoren legte auch ihre Verwendung für höhermolekulare Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Hexan, Heptan oder überhaupt Kohlenwasserstoffe mit mehr als 5 Kohlenstoffatome nahe. Es zeigte sich jedoch bald, daß die zyklisierenden Eigenschaften derartiger Kontakte erheblich größer waren als ihre Fähigkeit, allein Olefine zu bilden, d.h. die Dehydrierung nur bis zur Abspaltung von Wasserstoffatomen zu katalysieren. Man kann zwar durch außerordentlich hohe Kontaktbeaufschlagung, wie z.B. 100 - 1000 Vol.-% Flüssiginsatz und mehr pro Stunde, die Aromatisierung in nennenswertem Umfange zurückdrängen, da die Aromatisierung viel stärker

Durchschrift

von der Verweilzeit des Einsatzproduktes am Kontakt abhängig ist, als die Dehydrierung, d.h. die Bildung von Olefinen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Jedoch ist die Konzentration an Aromaten noch in allen Fällen beträchtlich, was auch verständlich ist, da sich bei thermodynamischen Berechnungen ergibt, daß über 300° praktisch nur die Aromaten beständig sind (Umsatz Paraffine Aromaten), daß dagegen das Gleichgewicht für Olefine (Umsatz Paraffine Olefine) in nennenswertem Umfange auf Seiten der Olefine erst bei Temperaturen oberhalb 500° für Heptan - Hepten und oberhalb 470° für Cetan - Ceten liegt, wobei als für die Dehydrierung ungünstiger Faktor hinzukommt, daß die Spaltgleichgewichte in annähernd denselben Temperaturbereichen erheblichen Umfang annehmen.

Es war daher überraschend, daß es unter Verwendung der vorgeschriebenen Kontakte gelingt, die Aromatisierung praktisch völlig zu unterdrücken bei restloser Erhaltung der dehydrierenden Eigenschaften, wenn man während der Reaktion kleine Mengen Wasser, oder wasserabspaltende Substanzen mit über den Kontakt leitet. Man erreicht auf diese Weise eine "selektive Dehydrierung" oder besser gesagt: Olefinisierung, wie sie in diesem Maße bisher noch nicht bekannt war. Der Effekt muß aus dem Grunde als besonders überraschend bezeichnet werden, da in einigen amerikanischen Patenten, beispielsweise der U.O.P., gerade die Zugabe kleiner Wassermengen als für die Aromatisierung besonders wesentlich hingestellt worden war. Nach diesen Angaben lassen sich optimale Ausbeuten nur beim Vorhandensein gewisser Wassermengen während der Reaktion erreichen.

Man arbeitet nach der neuen Verfahrensweise am besten
so, daß man während der Reaktion durch einen zweiten Anschluß
das Wasser mit in den Benzinverdampfer einführt und beide zu-
sammen verdampft, man kann aber auch Benzin und Wasser vonein-
ander getrennt verdampfen und erst in gasförmigem bzw. verdampf-
tem Zustand miteinander mischen. Nimmt man als wasserabspaltende
Substanzen z.B. Alkohole, kann man diese vor dem gemeinsamen
Verdampfen mit dem Benzin mischen, jedoch läßt sich auch ein
voneinander getrenntes Verdampfen ohne weiteres durchführen.
Man kann als "Aromatisierungsinhibitor" auch Gemische wie bei-
spielsweise H_2O -Alkohole und Benzin verwenden, ferner ist es
durchaus möglich, anstelle von H_2O z.B. ^{zinnig} verdünnte Salzsäure
~~oder andere Mineralsäuren, die zweckmäßig ebenfalls in verdün-~~
~~ter Form angewandt werden, einzusetzen.~~ Von organischen Sub-
stanzen seien u.a. Ester, Säuren, Acetate, Aldehyde, Ketone
u.a.m., vor allem in hydratisierter Form, wie z.B. Chlordehy-
drate, ⁱⁿ einzeln, im Gemisch miteinander und / oder H_2O als Bei-
spiele erwähnt.

Das Verfahren läßt sich bei Über-, Normal- und Unter-
druck durchführen, zweckmäßig bei Normaldruck oder partiellem
Vakuum. Die Kontaktbelastung läßt sich innerhalb weiter Grenzen
variieren, ~~da die Dehydrierung wie bereits erwähnt nicht~~
~~sehr stark temperaturabhängig ist.~~ Nimmt man H_2O als Zusatz,
so wird das Reaktionsprodukt durch einfaches Absitzenlassen
davon abgetrennt, bei Verwendung von Alkoholen ist es vorteil-
haft, niedrig molekulare Alkohole anzuwenden wie z.B. C_3 - oder
 C_4 -Alkohole. Die entstehenden Olefine können durch Anlagerung

von Wasser wieder in Alkohole überführt werden, sie können auch in Polymerisations- oder Alkylierungsreaktionen eingeschaltet werden. In manchen Fällen dienen die entstehenden Olefine auch als H_2 -Akzeptoren, da das Gleichgewicht bei niedrig molekularen Kohlenwasserstoffen und den angegebenen Versuchstemperaturen weitgehend auf Seiten der Paraffine liegt - im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen mit 6 und mehr C-Atomen. In der gleicher Weise, wie voranstehend beschrieben, sind ferner CO , CO_2 , N_2 und andere anorganische Gase anwendbar.

Beispiele.

- 1.) Über 30 ccm eines aus 80 % aktiviertem Al_2O_3 und 20 % Cr_2O_3 bestehenden Aromatisierungskontaktes leitet man stündlich 7 ccm eines Gemisches, bestehend aus 9 Volumina Heptan und 1 Vol. n-Propylalkohol, bei 500° . Das anfallende Reaktionsprodukt besaß eine Dichte von 0,698 und einen Olefingehalt von 12 %, im Endgas waren 72 Vol. % H_2 vorhanden.

Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen ohne Propylalkohol, so besitzt das Reaktionsprodukt eine Dichte von ca. 0,81 und enthält entsprechend weniger Olefine.

- 2.) Über den gleichen Kontakt wie in Beispiel 1 leitet man stündlich 56 ccm eines Gemisches, das aus je 1 Vol. C_7 und 1 Vol. Propylalkohol besteht. Die Reaktionstemperatur beträgt hierbei 550° . Das anfallende Kondensat mit einer Dichte von 0,702 enthält ca. 20 Vol. % Olefine. Arbeitet man ohne Zusatz von Alkohol, sinkt der Olefingehalt auf ca. 5 - 6 %, die Dichte des Reaktionsproduktes liegt in der Größenordnung von ^{Durchschnitt} 0,780.

3.) Über den gleichen Kontakt, der sich in einem Quarzrohr befindet, wie zu Beispiel 1, leitet man bei 550° stündlich 28 ccm Heptan und 4 ccm H₂O, die getrennt voneinander verdampft werden. Das Reaktionsprodukt enthält ca. 17 Vol.-% Olefine bei einer Dichte von 0,695.

Ohne Wasserzusatz steigt die Dichte auf 0,8 bei stark verringertem Olefingehalt

*Antis. N. Kellie
wegen des Anspansungs-
Tf.*

A n s p r u c h :

Verfahren zur katalytischen Abspaltung von Wasserstoffen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 6 und mehr C-Atomen unter praktisch ausschließlicher Bildung von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Reaktion zu einem normalerweise stark cyclisierenden Kontakt gewisse Zusatzgase mit über den Kontakt leitet, die in selektiver Weise die Cyclisierung des Zusatzproduktes weitgehend verhindern unter Aufrechterhaltung der olefinbildenden Eigenschaften des Kontaktes.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzgase vor allem spezifisch die Aromatisierung weitgehend unterdrückende Verbindungen, z.B. Wasser, verd. Säuren und wasserabspaltende organ. Verbindungen (u.a. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Acetate im freien oder hydratisierten Zustande, Säuren, Ester u.s.w.) einzeln oder im Gemisch untereinander angewendet werden. Auch andere Gase wie z.B. CO, CO₂, Stickstoffe usw. sind einzeln oder im Gemisch mit den übrigen

gen anwendbar. Ferner können beispielsweise gewisse sauerstoffhaltige Vorfraktionen, die bei der Paraffinoxydation anfallen, mit eingesetzt werden.

Verfahren nach Anspruch 1, und 2, da durch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen von 400 - 700° gearbeitet wird.

Verfahren nach Anspruch 1 - 3, da durch gekennzeichnet, daß bei Vakuum, Normaldruck oder erhöhtem Druck gearbeitet wird.

Durchschrift