

Kurzbez.: Olefinbildung ( Dehydrierung) mit Aromatisierungs-  
kontakten unter Zusatz von Stoffen zum Kohlenwasser-

AGRI. G. M. B. H. AKTIENGESELLSCHAFT

Oberhausen-Holteln, den 6. Mai 1942

Pat.-Abt. Rg/Ham/Am

611

wassergemisch, Gas am Kontakt Wasser bildet

Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen

Die Dehydrierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Chromoxyd, Molybdän<sup>tri</sup>oxyd oder anderen Katalysatoren, die zugleich dehydrierende und zyklisierende Eigenschaften besitzen, ist bekannt. Derartige Kontakte werden entweder in reiner Form, zweckmässig aber fein verteilt, auf geeigneten Trägerstoffen, wie z.B. Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd usw. zur Anwendung gebracht. Zu ihrer Herstellung sind die verschiedenartigsten Verfahren bekannt geworden, wie z.B. Fällung, thermische Zersetzung entsprechender Salze allein oder im Gemisch mit den Trägersubstanzen oder nachheriges Mischen der zersetzten Oxyde, wie z.B. Chromoxyd mit Aluminiumoxyd und erneutes Calcinieren.

Die gute Aktivität und verhältnismässig lange Lebensdauer derartiger Katalysatoren legte ihre Verwendung auch für höhermolekulare Kohlenwasserstoffe, wie z.B. für Hexan, Heptan oder allgemein für Kohlenwasserstoffe mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen nahe. Es zeigte sich jedoch, dass die zyklisierenden Eigenschaften derartiger Kontakte erheblich grösser waren, als ihre Fähigkeit, Olefine zu bilden, d.h. die Dehydrierung nur bis zur Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen zu katalysieren. Durch ausserordentlich hohe Kontaktbeaufschlagung z.B. 100 - 1000 Vol.% Flüssigeinsatz und mehr pro Stunde, kann man die Aromatisierung zwar in nennenswertem Umfange zurückdrängen, da<sup>sie</sup> viel stärker von der Verweilzeit des Einsatzproduktes am Kontakt abhängig ist, als die Dehydrierung, d.h. die reine Olefinbildung aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Aromaten-Konzentration ist trotzdem noch in allen Fällen beträchtlich. Auf Grund thermodynamischer Berechnungen ergibt sich nämlich, dass über 300° praktisch nur Aromaten beständig sind ( Umsatz Paraffine/Aromaten), während das Olefin-Gleichgewicht ( 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. Als ein für die Dehydrierung ungünstiger Faktor kommt hinzu, dass die

Spaltgleichgewichte im annähernd gleichen Temperaturbereich erheblichen Umfang annehmen.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass sich unter Verwendung der erwähnten Kontakte die Aromatisierung bei restloser Erhaltung der dehydrierenden Eigenschaften praktisch völlig unterdrücken lässt, wenn während der Reaktion gleichzeitig kleine Mengen Wasser, oder wasserabspaltender Substanzen über den Kontakt geleitet werden. Man erreicht auf diese Weise eine "selektive Dehydrierung" oder besser gesagt "Olefinisierung", wie sie in diesem Ausmass bisher nicht möglich war. Diese Wirkung muss vor allen Dingen deshalb als besonders überraschend bezeichnet werden, weil im technischen Schrifttum die Zugabe kleiner Wassermengen für die Aromatisierung vielfach als wesentlich bezeichnet worden ist. Nach diesen Angaben lassen sich während der Reaktion optimale Aromaten-Ausbeuten nur beim Vorhandensein gewisser Wassermengen erreichen.

Das neue Verfahren wird am besten derart ausgeführt, dass man während der Reaktion durch einen zweiten Anschluss das erforderliche Wasser mit in den Benzinverdampfer einführt und beide zusammen verdampft. Benzin und Wasser können aber auch voneinander getrennt verdampft und erst in gasförmigem bzw. verdampftem Zustand miteinander gemischt werden. Verwendet man als wasserabspaltende Stoffe beispielsweise Alkohole, so kann man diese vor dem gemeinsamen Verdampfen mit Benzin mischen. Es lässt sich aber auch ein voneinander getrenntes Verdampfen ohne weiteres durchführen. Als "Aromatisierungsinhibitor" können auch Gemische, beispielsweise Wasserdampf-Alkohol-Mischungen dienen. Anstelle von Wasserdampf lassen sich auch geeignete verdünnte Mineralsäuren, wie z.B. verdünnte Salzsäure benutzen. Von organischen Substanzen sind zu diesem Zweck beispielsweise Ester, Säuren, Aldehyde, Ketone, vor allem in hydratisierter Form, wie z.B. als Chloralhydrat, einzeln, im Gemisch miteinander und/oder in Mischung mit Wasserdampf geeignet.

Das Verfahren lässt sich bei Über-, Normal- und Unterdruck durchführen, zweckmässig bei Normaldruck oder partiellem Vakuum. Die Kontaktbelastung kann innerhalb weiter Grenzen ge-

ändert werden. Verwendet man als Zusatz Wasserdampf, so wird das Reaktionsprodukt durch einfaches Absitzenlassen davon abgetrennt. Bei Verwendung von Alkohol-Zusätzen ist es vorteilhaft, 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 unter den angegebenen Versuchstemperaturen weitgehend auf Seiten der Paraffine liegt. Im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen mit 6 und mehr C-Atomen.

In der gleichen Weise, wie voranstehend beschrieben sind ferner sauerstoffhaltige Gase, wie z.B. CO oder  $CO_2$ , anwendbar.

#### Ausführungsbeispiel 1:

Über 30 ccm eines aus 80 % aktivierten  $Al_2O_3$  und 20 %  $Cr_2O_3$  bestehenden Aromatisierungskontaktes leitete man bei  $500^\circ C$  stündlich 7 ccm eines Gemisches, das aus 9 Raumteilen Heptan und 1 Raumteil n-Propylalkohol, bestand. Das anfallende Reaktionsprodukt besass eine Dichte von 0,698 und einen Olefingehalt von 12 %, im Abgas waren 72 Vol.%  $H_2$  vorhanden.

Arbeitete man unter sonst gleichen Bedingungen ohne Zusatz von Propylalkohol, so besass das Reaktionsprodukt eine Dichte von ca. 0,81 und enthielt entsprechend weniger Olefine.

#### Ausführungsbeispiel 2:

Über den im Beispiel 1 verwendeten Kontakt leitete man stündlich 56 ccm eines Gemisches, das aus je 1 Raumteil  $C_7$ -KW und 1 Raumteil Propylalkohol besteht. Die Reaktionstemperatur belief sich hierbei auf  $550^\circ C$ . Das anfallende Kondensat mit einer Dichte von 0,702 enthält ca. 20 Vol.% Olefine. Arbeitete man ohne Zusatz von Alkohol, dann verminderte sich der Olefingehalt auf etwa 5 - 6 %, wobei die Dichte des Reaktionsproduktes in der Grössenordnung von 0,780 lag.

Ausführungsbeispiel 3:

Über den im Beispiel 1 verwendeten Kontakt wurden stündlich 56 ccm eines Gemisches geleitet, das aus je 1 Raumteil C<sub>7</sub>-Kohlenwasserstoff und 1 Raumteil Methyläthylketon bestand. Die Reaktionstemperatur belief sich hierbei auf 550°C. Das anfallende Kondensat enthielt 18 Vol.-% Aromaten und wies eine Dichte von 0,705 (20°C) auf. Ohne Zusatz von Methyläthylketon ergab sich ein stark verminderter Aromatengehalt.

Ausführungsbeispiel 4:

Über den gleichen Kontakt, der im Beispiel 1 Anwendung fand, wurden bei 550°C stündlich 28 ccm Heptan und 4 ccm Wasser geleitet, die getrennt voneinander verdampft und vor dem aus Porzellan bestehenden Reaktionsrohr miteinander vereinigt wurden. Das bei der Kondensation entstehende Reaktionsprodukt enthielt annähernd 17 Vol.-% Olefine und wies eine Dichte von 0,695 auf. Ohne Wasserzusatz stieg unter starker Verminderung des Olefingehaltes die Dichte auf 0,8.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Wasserstoffabspaltung aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 6 und mehr Kohlenstoffatomen unter praktisch ausschließlicher Bildung von Olefinen (Dehydrierung) mit an sich bekannten Dehydrierungskatalysatoren, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die umzuwandelnden Kohlenwasserstoffe in Mischung mit solchen Gasen über die normalerweise stark cyclisierend wirkenden Kontakte geleitet werden, welche Sauerstoff in freier oder gebundener Form derart enthalten, dass sich am Kontakt Wasser bilden kann.

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 als Zumischungsstoffe Wasser oder verdünnte Säuren Anwendung finden.

3.) 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 als Wasserabspaltende Verbindungen Alkohole, Aldehyde, Ketone, Acetate, Säuren oder Ester in freiem oder hydratisiertem Zustande einzeln oder in gegen-

seitiger Mischung verwendet werden.

4.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als sauerstoffabspaltende Verbindungen Kohlenoxyd, Kohlensäure oder ähnliche zusammengesetzte Gase Anwendung finden.

5.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei Temperaturen von 400 - 700<sup>0</sup>C gearbeitet wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT