

Oberhausen-Holteln, 15. Januar 1944

Verfahren zur Herstellung von aktiven Dehydrierungs-
kontakten

Bei der Dehydrierung von gas- und dampfförmigen Kohlenwasserstoffen ist die Verwendung von hochaktiven, beständigen Kontakten von wesentlichem Einfluß. Da für die Dehydrierung praktisch in jedem Fall Mischkontakte verwendet werden, in denen ein Bestandteil in wesentlich größerer Menge als der oder die weiteren Bestandteile vorliegt und darüber hinaus die wirksamen Anteile in den meisten Fällen auf Trägersubstanzen aufgebracht sind, so müssen besondere Maßnahmen für die Herstellung von Kontakten getroffen werden, deren einzelne Teilchen eine untereinander möglichst gleichmäßige Wirkung haben.

Es wurde nun erkannt, daß die Herstellung von Dehydrierungskontakten von gleichförmiger Aktivität gelingt, wenn im Spritzverfahren auf die Trägersubstanz aufgebrauchte wärmezersetzliche Verbindungen der katalytisch wirkenden Elemente nach dem Trocknen durch stufenweise oder gleichmäßig gesteigerte Erhitzung im Temperaturgebiet von etwa 200 bis 700° in die Oxyde übergeführt werden, wobei die vornehmlich zwischen 200 und 320° erfolgende Abgabe der Hauptmenge (etwa 60 bis 80 %) der bei der Zersetzung auftretenden Gase im Laufe von etwa zwei Stunden stattfindet.

Die Lösungen bzw. Suspensionen der wärmezersetzlichen Verbindungen katalytisch wirksamer Elemente werden auf die Trägersubstanz aufgespritzt, wobei für eine ständige Durchmischung der erwärmten Trägersubstanzen zur Erzielung eines gleichmäßigen Ueberzuges gesorgt wird. Nach Aufbringung der gesamten Lösung werden die Trägersubstanzen auf etwa 200° gebracht. Um nun eine völlig gleichmäßige Zersetzung der aufgebrauchten Verbindungen zu erhalten, ist es erforderlich, die Temperatur nur langsam zusteigern und die Erhitzung in bestimmten Temperaturgebieten über längere Zeit auszudehnen. So kann man jeweils einige Zeit bei etwa 200-240°, dann wiederum bei etwa 280°, 310°, 360°, 400°, 450°, 500° und 550° verweilen, wobei zur Strukturstabilisierung zweckmäßig ein Erhitzen auf 600-700° und darüber angeschlossen wird. Kontakte von gleicher Wirkung werden durch gleichmäßige Steigerung unter Einhaltung der gleichen Erhitzungszeiten erhalten. Im allgemeinen wird es genügen, wenn die mit den Verbindungen überzogenen Träger-

substanzen etwa 2 Stunden im Bereich von 200 bis 320° belassen werden. Bei der weiteren Temperatursteigerung können dann etwas kürzere Zeiten für die einzelnen Temperaturgebiete angewandt werden. Als wärmezersetzliche Verbindungen kommen vornehmlich Nitrate in Frage, die zweckmäßig in etwa 3 bis 5 %iger Lösung verwandt werden.

Die durch die erfindungsgemäße Zersetzung von Verbindungen katalytisch wirksamer Elemente hergestellten Kontakte zeigen bei Verwendung beliebiger Trägersubstanzen gleichmäßige Wirkung und langsames Erlahmen als Kontakte, in denen die Zersetzung der Verbindungen ohne die erfindungsgemäße Kontrolle der Wärmeanwendung erfolgt ist. Diese Wirkung tritt bereits bei Benutzung der üblichen Trägersubstanzen, wie Tonerde, Kieselsäure und Kieselgur, ein, die keine ausgesprochene Formbeständigkeit besitzen. Besondere Vorteile werden jedoch bei Verwendung von formbeständigen Trägersubstanzen erhalten.

Die Herstellung von Kontakten, die eine gleichmäßige Wirkung über lange Zeitdauer besitzen, erfolgt zweckmäßig unter Anwendung einer Vorrichtung, in der die Lösungen bzw. Suspensionen der wärmezersetzlichen Verbindungen der katalytisch wirksamen Elemente auf die in ständiger Lageveränderung befindlichen erwärmten Trägerteilchen aufgebracht werden. Hierfür dient beispielsweise die nachstehend beschriebene Vorrichtung.

Die schräg, beispielsweise in einem Neigungswinkel von 45° gestellte Drehscheibe 1 wird über die Rolle 2 vom Motor 3 angetrieben. In dem mit der Asbestwicklung 4 versehenen Einsatztopf 5 befinden sich die Trägerteilchen, die beim ununterbrochenen gleichmäßigen Umlauf der Scheibe ständig ihre Lage zueinander verändern, indem sie sich gleichmäßig in gewissen Zeitabständen an die Oberfläche und wieder zurück in Richtung zum Topfboden verschieben. Die aufzubringende Lösung oder Suspension wird aus dem Spritzkolben 6 aufgebracht. Sie tritt je nach der Einstellung schneller oder langsamer aus der Kapillare aus, wobei sie zweckmäßig noch durch einen Gasstrom zerstäubt wird, und gelangt so auf die rotierenden Granulen, wo das Lösungsmittel unter Niederschlagung der wärmezersetzlichen Verbindungen auf die einzelnen Granulen schnell verdampft. Hierauf wird die erfindungsgemäße Zersetzung in der bereits angegebenen Weise angeschlossen. Die entstehenden Kontakte sind sehr haltbar und äußerst gleichmäßig.

- 3 -

Die unter Anwendung der erfindungsgemäß hergestellten Kontakte bei der Dehydrierung erhaltenen Vorteile werden durch die nachstehenden Angaben erläutert.

Wird Cetan bei 560° und 30 mm mit 155 com/h über einen erfindungsgemäß unter Verwendung von formbeständigen Trägern hergestellten Kontakt (a) geleitet, so zeigt das erhaltene Produkt eine Jodzahl von 32,2. Ein unter gleichen Bedingungen gewonnenes Produkt, ^{mit einem} das/durch rasche Zersetzung hergestellten Kontakt von gleicher Zusammensetzung (b) erhalten wurde, hatte dagegen nur eine Jodzahl von 21,6. Die Benutzungsdauer von a beträgt wesentlich über 100 Stunden, wobei der Kontakt in einzelnen Fällen nach 400 Stunden noch die Anfangsausbeute von etwa 22 Gew.-% vom Gesamteinsatz zeigt. Demgegenüber sinkt die Aktivität von b bereits nach einer Benutzungsdauer von 20 bis 25 Stunden merklich ab. Die unter Verwendung formbeständiger Trägersubstanzen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Fortschritte werden besonders deutlich, wenn man die erzielten Ergebnisse in Vergleich zu den mit den üblichen nicht ausgesprochen formbeständigen Substanzen, wie Kieselgur, erhaltenen stellt. Arbeitet man mit einem Kontakt, der unter Verwendung derselben katalytisch wirksamen Substanzen und beispielsweise Kieselgur, jedoch unter rascher Zersetzung hergestellt ist, so wird in den ersten 20 bis 25 Stunden eine Durchschnittsausbeute von nur etwa 15 % erzielt, worauf die Ausbeute rasch absinkt, so daß nach weiteren 5 bis 10 Stunden nur noch etwa 10 % der eingeführten Kohlenwasserstoffe dehydriert werden.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von hochaktiven, beständigen Dehydrierungskontakten, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß auf Trägern im Spritzverfahren niedergeschlagene wärmezersetzbare Verbindungen katalytisch wirksamer Elemente durch stufenweise oder gleichmäßig gesteigerte Erhitzung im Temperaturgebiet von etwa 200 bis 700° in die Oxyde übergeführt werden, wobei die vornehmlich zwischen 200 und 320° erfolgende Abgabe der Hauptmenge (etwa 60 bis 80 %) der bei der Zersetzung auftretenden Gase im Laufe von etwa zwei Stunden stattfindet.

2.) Ausführung des Verfahrens 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 formbeständige Trägersubstanzen, wie Carborund, Quarz und dergleichen, verwandt werden.

3.) Verfahren zur Herstellung der in den Ansprüchen 1 und 2 genannten Kontakte, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t daß die Lösungen bzw. Suspensionen wärmezersetzlicher Verbindungen in einer für eine gleichmäßige Aufbringung erforderlichen Zeit in geeigneter Weise auf Granulen aufgebracht werden, die in einem in Schrägstellung, z.B. in einem Neigungswinkel von etwa 45° , befindlichen, ständig umlaufenden Gefäß bewegt werden, worauf die Verbindungen der erfindungsgemäßen Zersetzung unterworfen werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT