

Pat.-Abt. Tr-Ham/Am
R 642

Verfahren zur Aromatisierung oder Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen

Zur Dehydrierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen sind bereits Katalysatoren bekannt, die aus Chromoxyd und Aluminiumoxyd bestehen. Die Dehydrierung bzw. Aromatisierung wird mit Hilfe dieser Kontakte derart durchgeführt, dass die Kohlenwasserstoffe bei normalen, wenig erhöhten oder verminderten Drucken und bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C, zweckmässig aber bei Temperaturen von 450 - 500°, über die Kontakte geleitet werden. Je nach der Kettenlänge und dem Aufbau der Kohlenwasserstoffe tritt unter den genannten Bedingungen eine Dehydrierung oder Aromatisierung auf. So kann z.B. Propan bzw. Butan bei Temperaturen von etwa 550° dehydriert werden, während Zylohexen bzw. Methylzylohexan schon bei 450°C zum überwiegenden Teil in Benzol bzw. Toluol übergeführt wird. Längerkettige Kohlenwasserstoffe paraffinischer Natur, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Oktan, werden bei Temperaturen von ungefähr 470°C in Aromaten gleicher Kohlenstoffzahl, d.h. in Benzol, ^{Toluol}/Xylol bzw. Athylbenzol umgewandelt.

Es wurde gefunden, dass diese Kontakte, die wie üblich aus sehr reinen Substanzen hergestellt werden, sich wesentlich verbessern lassen, wenn ihnen ganz bestimmte Mengen Alkali bzw. bestimmt. Erdalkalien zugesetzt werden. Diese Verbesserung umfasst sowohl die Kohlenstoffabscheidung auf dem Kontakt, als auch die Spaltgas-Bildung und die Bildung von Umsetzungsprodukten.

Vornehmlich wurden Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Gemische verwendet, die auf 20 Gew.% Cr₂O₃ annähernd 80 Gew.% Al₂O₃ enthielten. Hierbei tritt eine besonders gute Wirkung ein, obwohl auch bei anderen Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Verhältnissen eine Wirkung festzustellen ist. Das Aluminiumoxyd wird zweckmässig durch Fällen einer alkalischen Aluminatlösung mit Hilfe von Kohlen-säure hergestellt. Das gefällte Hydrat wird mehrfach, zweckmässigerweise 8 mal hintereinander mit siedendem salzfreien Wasser ausgewaschen und dann bei 600° kalziniert. Es wird mit

kristallisiertem Chromnitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), das praktisch chemisch rein ist und beispielsweise weniger als 0,3 % Gesamtverunreinigungen enthält, vermischt und in einer Strangpresse ausgeformt.

Die Alkalizugabe erfolgt zweckmässig mit dem Chromnitrat. Aber auch andere Arten der Angabe haben sich bewährt. Man kann das Alkali auch mit dem Aluminiumoxyd einbringen.

Die Alkalisalze bzw. Erdalkalisalze werden zweckmässig in Form der Nitrate zugesetzt. Von den Alkalien sind Kalium und Natrium besonders wirkungsvoll, von den Erdalkalien Calcium. Wesentlich ist, dass die Mengen an Alkalien niedrig gehalten werden, und zwar hat sich eine Zugabe von 2 - 7 Molen Kaliumnitrat bzw. Natriumnitrat auf 100 Mole der Summe Aluminiumoxyd-Chromoxyd als besonders günstig erwiesen. Hohe Zusätze, wie beispielsweise 16 Mole sind ausgesprochen schädlich. Zusätze, die noch niedriger sind als 2 Mole wirken sich im allgemeinen zu wenig aus. Bei Natriumnitrat liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Aus den nachstehenden Beispielen sind weitere Einzelheiten ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Über 250 ccm eines alkalifreien Kontaktes, der aus 80 Teilen Aluminiumoxyd und 20 Teilen Chromoxyd in der obenbeschriebenen Weise hergestellt war, wurden in einem elektrischen Ofen bei 447°C stündlich 25 ccm einer C_7 -Fraktion aus Fischer-Tropsch-Benzin, also praktisch eine Mischung von n-Heptan mit Hepten geleitet. Die Reaktion dauerte jedesmal eine Stunde. Anschließend wurde der Kontakt durch Durchblasen von 90 l Luft/h während einer Dauer von 20 Min. ausgebrannt und dann nach 5 Min. langem Inertgas-Durchspülen mit Wasserstoff bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 l/h reduziert. Darauf wurde wieder Heptan durchgeleitet. Der Versuch wurde eine Woche lang ununterbrochen fortgesetzt. Während dieser Woche wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, das im Mittel 37,5 % Toluol enthielt. Die Kohlenstoffabscheidung betrug 5 Gew.% der eingesetzten C_7 -Fraktion, die Spaltgasmenge betrug gleichfalls 5 %.

In einem Parallelversuch wurde in genau dem gleichen Ofen

und ausgehend von demselben Heptan und auch unter sonst völlig gleichen Bedingungen ein Kontakt geprüft, dem 1,6 Mole Kaliumnitrat auf 100 Mole $Cr_2O_3 + Al_2O_3$ zugesetzt waren. Hier erreichte man 44 % Toluol, 2,4 % Kohlenstoff, 3,2 % Spaltgas.

Mit 3 Molen Kaliumnitrat in einem weiteren Parallelversuch wurde ein Toluolgehalt von 47 % erreicht. Die Kohlenstoffabscheidung auf dem Kontakt belief sich auf nur 2,2 %, die Spaltgasbildung 3,4 %.

Schliesslich wurde in einem vierten Versuch mit 16 Molen Kaliumnitrat gearbeitet. Hierbei ergaben sich: 17 Vol.% Toluol, 2,8 % Kohlenstoff und 1,1 % Spaltgas. Während die Spaltgas- und Kohlenstoff-Bildung auch von grossen Mengen Kaliumnitrat günstig beeinflusst werden konnten, wurde die Aromatisierung ausserordentlich stark herabgesetzt.

Ausführungsbeispiel 2:

Wenn anstelle von Kaliumnitrat Natriumnitrat Verwendung fand so erhielt man folgendes Bild:

Bei einem Zusatz von 1 Atom Na bzw. 1 Mol. Natriumnitrat auf 100 Mole $Cr_2O_3 + Al_2O_3$ ergaben sich nach ca. 100 Reaktionsstunden folgende Werte: Aromatengehalt 40,5 Vol.%; Spaltgas 2,7 Gew.%; Kohlenstoff 2,5 Gew.%. Steigerte man den Zusatz auf 3,3 Mole Natriumnitrat, so ergab die Bilanz 46,5 Vol.% Toluol; 2,7 Gew.% Spaltgas; 2,2 Gew.% Kohlenstoff. Eine weitere Erhöhung auf 5,5 Mole Natriumnitrat lieferte nach annähernd 100 Reaktionsstufen 50,5 Vol.% Aromaten; 2,5 Gew.% Spaltgas; 2,3 Gew.% Kohlenstoff. Setzte man schliesslich auf 100 Mole $Al_2O_3-Cr_2O_3$ -Gemisch 11 Mole Natriumnitrat zu, so enthielt das Flüssigprodukt nur noch 27 Vol.% Aromaten bei einer Spaltgasmenge von 2,1 Gew.% und einem Kohlenstoffverlust von 2,1 Gew.%.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Aromatisierung oder Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen zwischen 400° und $600^{\circ}C$ und normalen, wenig erhöhten oder erniedrigten Drucken über Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kontakte, d a d u r c h g e k e n n z e i c h-

n e t , dass diese Kontakte eine geringe Menge, zweckmässig 2 - 7 Atome Alkali, besonders Natrium bzw. Kalium oder Erdalkali, auf 100 Mole der Summe Chromoxyd und Aluminiumoxyd enthalten.

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 das Alkali bzw. Erdalkali während der Vermischung von Aluminiumoxyd mit Chromnitrat in Form der Nitrate beigegeben wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT