

Verfahren zur katalytischen Aromatisierung und
Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen

(Text für Auslandsanmeldungen)

R 107 922 IVd/23 b vom 9. Juli 1940 (K 518)

Bei der katalytischen Aromatisierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffgemischen, die im wesentlichen geradkettige Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Hexan, Heptan oder Oktan enthalten, verwendet man Katalysatoren, die in der Hauptsache aus Aluminiumoxyd und Chromoxyd bestehen. Während der Aromatisierung bzw. Dehydrierung belegen sich diese Umsetzungs-kontakte mit Kohlenstoffabscheidungen, die absatzweise aus dem Kontaktmaterial herausgebrannt werden. Das Ausbrennen der Kohlenabscheidungen erfolgt mit Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen. Nach Entfernung des Kohlenstoffs wird der Kontakt noch mit reduzierenden Gasen, zweckmäßig mit Wasserstoff, behandelt, um das infolge Oxydation entstandene sechswertige Chrom (z. B. CrO_3) in dreiwertiges Chrom (Cr_2O_3) zurückzuverwandeln.

Es wurde gefunden, daß man hierbei besonders wertvolle Kontakte mit erhöhter selektiver Aktivität erzielen kann, wenn für die Kontaktreduktion Wasserstoff oder wasserstoffhaltige Gase verwendet werden, die praktisch frei von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere frei von Wasserdampf sind. Eingehende Untersuchungen zeigten, daß die reduzierenden wasserstoffhaltigen Gase nur soviel Wasserdampf bzw. diesem entsprechend Sauerstoffverbindungen enthalten dürfen, daß sie erst bei einer Abkühlung auf 0°C mit Wasserdampf gesättigt sein würden. Ihr Wasserdampfgehalt muß mithin weit unter $5 \text{ g H}_2\text{O/cbm}$, zweckmäßig aber unterhalb von $1 \text{ g H}_2\text{O/cbm}$ liegen. Reduziert man die Kontakte mit derart weitgehend vom Wasser befreiten wasserstoffhaltigen Gasen, so ergibt sich nicht nur eine erhöhte Ausbeute an Aromaten, sondern auch eine verringerte Kohlenstoffabscheidung im Innern der Kontakte.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele möge die Wirkung dieser Maßnahme genauer erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

Ein Reaktionsgefäß von 140 cm Durchmesser und 100 cm Höhe wurde mit 430 Liter eines Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kontaktes gefüllt, denen 990 Liter wärmespeicherndes Steinmaterial beigemischt war. Durch dieses Reaktionsgefäß wurden bei 480°C innerhalb von 30 Minuten 20 Liter (13,7 kg) flüssiges vorher auf die Reaktionstemperatur erhitztes Heptan geleitet. Danach blies man die Kontaktsäule kurz mit Rauchgas aus, um die zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffgase zu verdrängen, worauf 15 Minuten lang mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 400 cbm/ Stunde auf 480°C vorgewärme Luft durch die Kontaktsäule strömte. Nach Beendigung der Kohlenstoff-Ausbrennung wurden nochmals kurze Zeit Rauchgase durchgeblasen und hierauf 15 Minuten lang mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ebenfalls 400 cbm/ Stunde ein Gasgemisch über den Katalysator geleitet, das aus 90 Vol.-% Wasserstoff und 10 Vol.-% Spaltgas bestand.

Bei Verwendung von trockenem Wasserstoff, der pro cbm weniger als 1 g H₂O enthielt, ergaben sich 2.200 g Reduktionswasser. Im Gegensatz hierzu lieferte ein Wasserstoffgemisch, das etwa 20 g H₂O pro cbm enthielt, nur 1300 g Reduktionswasser. Der von sauerstoffhaltigen Verbindungen weitgehend befreite Wasserstoff bewirkte also eine erheblich bessere Kontaktreduktion.

Bei der nachfolgenden Aromatisierungsperiode ergab sich mit dem im trockenen Wasserstoff reduzierten Kontakt ein flüssiges Produkt, das 38 Vol.-% Toluol enthielt, während im zweiten Fall, d.h. bei Verwendung von feuchtem Wasserstoff, die entstandenen Endprodukte nur 22 Vol.-% Toluol aufwiesen, so daß die Ausbeute an Aromaten bei einem wasserfreien Reduktionsgas um etwa 75 % besser war. Trotz dieser erhöhten Aromatenausbeute blieb die Kohlenstoffabscheidung um etwa 25 % geringer. Denn bei der Reduktion mit feuchtem Wasserstoff ergab sich in der anschließenden Aromatisierungsperiode eine Kohlenstoffabscheidung von 4 Gew.-% des Einsatzes, wohingegen der Kontakt bei Verwendung von Reduktionsgasen, deren Wassergehalt bis auf 1 g H₂O/cbm entfernt war, nur einen Kohlenstoffverlust von 2 Gew.-% des Einsatzes verursachte.

Ausführungsbeispiel 2

Ueber 280 ccm eines Aromatisierungskontaktes, der in einem elektrisch geheizten Glasrohr eingefüllt war, wurden stündlich 60 ccm flüssiges Heptan im verdampften Zustande bei 480°C geleitet. Danach wurde der Kontakt kurze Zeit mit Stickstoff durchgeblasen und anschließend 10 Minuten lang mit Luft bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 Liter/Stunde ausgebrannt. Nach einer weiteren kurzen Stickstoffüberleitung reduzierte man schließlich 10 Minuten lang bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 120 Liter/Stunde mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gasgemisch, das 75 Vol.-% Wasserstoff enthielt. Die Wirkung des im Reduktionsgas vorhandenen Wasserdampfes ist der nachfolgenden Gegenüberstellung zu entnehmen.

<u>Wassergehalt des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches:</u>	<u>Toluolgehalt des flüssigen Reaktionsproduktes:</u>
unter 0,5 g H ₂ O pro cbm	51 Vol.-% Toluol
5 " " "	42 " " "
18 " " "	30 " " "

Diese Zahlen lassen erkennen, daß durch Herabsetzung des Wassergehaltes von 18 g/cbm auf etwa 0,5 g/cbm eine etwa 70 %-ige Erhöhung der Toluolausbeute zu erzielen war.

Ausführungsbeispiel 3

Ueber 280 ccm eines Aromatisierungskontaktes, der in einem elektrisch geheizten Glasrohr eingefüllt war, wurden stündlich 60 ccm flüssiges Heptan in verdampftem Zustande bei 480° geleitet. Danach blies man den Kontakt kurze Zeit mit Stickstoff durch, um ihn anschließend 10 Minuten lang mit Luft bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 Liter pro Stunde auszubrennen. Hierauf wurde wiederum kurze Zeit mit Stickstoff durchgeblasen und schließlich 10 Minuten lang bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 120 Liter/Stunde mit reinem Wasserstoff reduziert. Der verwendete Wasserstoff enthielt weniger als 0,2 g H₂O /cbm. In der nachfolgenden Aromatisierungsperiode fiel ein flüssiges Produkt an, das zu 48 Vol.-% aus Toluol bestand. Wurde im Gegensatz hierzu bei der Reduktion ein getrockneter Wasserstoff verwendet, der 1 Vol.-% Sauerstoff enthält, so sank der Toluolgehalt des Endproduktes von 48 Vol.-% auf 32 Vol.-%, d.h. um etwa 33 %.

Das vorstehend beschriebene Verfahren kann sowohl bei reinen Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren als auch bei solchen Kontakten zur Anwendung kommen, welche als aktivierende Zusätze außerdem noch andere Metalle oder Metallverbindungen enthalten.

Die Verwendung von Wasserstoff, der praktisch völlig von Wasserdampf und ähnlichen Sauerstoffverbindungen befreit ist, bereitet technisch erhebliche Schwierigkeiten. Es war daher ein großer technischer Fortschritt, als gefunden wurde, daß zur wirkungsvollen Regenerierung von Chromoxyd-Aromatisierungskontakten auch ein Wasserstoff brauchbar ist, der noch 0,5 - 5 g H₂O pro Norm, d.h. 6 bis 60 mal mehr Wasserdampf enthält als beispielsweise Elektrolyse-Wasserstoff. Die großtechnische Gewinnung von Wasserstoff-Gemischen, die diesen Wasserdampfgehalt aufweisen, ist erheblich einfacher als die Herstellung von getrocknetem Elektrolyse-Wasserstoff. Es ist daher für den großtechnischen Betrieb von Aromatisierungsanlagen von außerordentlicher Bedeutung, daß mit Hilfe des neuen Verfahrens sehr billiger Wasserstoff-Anwendung finden kann, wenn er hinsichtlich des Wasserdampfgehaltes in den angegebenen Grenzen liegt. Derartige Trockenheitsgrade lassen sich in großtechnisch außerordentlich einfacher und billiger Weise, z.B. durch eine Abkühlung auf etwa -5°C, mit Sicherheit erreichen. Da der Kälteinhalt der getrockneten Gase in der üblichen Weise zur Abkühlung der neu eintretenden Gasmengen Verwendung findet, bereitet die erfindungsgemäß erforderliche Wasserstoff-Trocknung nur geringe Unkosten.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Aromatisierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere mit Hilfe von aus Aluminiumoxyd und Chromoxyd bestehenden Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontakte nach Ausbrennung der während der Aromatisierungsperiode entstandenen Kohlenstoffabscheidungen mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen reduziert werden, die praktisch frei von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Verbindungen sind, insbesondere fast keinen Wasserdampf enthalten.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserdampf- oder äquivalente Sauerstoffgehalt der Reduktionsgase nicht höher als 5 g H₂O pro cbm, zweckmäßig unterhalb von 1 g H₂O pro cbm liegt.

RUHRCHAMISIERUNGSGESELLSCHAFT