

3454 - 30/5.01 - 25

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
Pat. Abt. Rg. Pö/Su.
R 728

Oberhausen-Holteln, 30. September 1944

Verfahren zur Dehydrierung von höhermolekularen
Kohlenwasserstoffen

Es ist bekannt, daß Silicate, einschließlich Kieselsäure, außerordentlich gute spaltende Eigenschaften besitzen, wenn man beispielsweise bei 500° Fraktionen mit einem Kohlenstoffgehalt oberhalb C₁₀ der Spaltung unterwirft. Diese verläuft unter den genannten Verhältnissen, vor allem, wenn man von gackettigen oder schwach verzweigten Kohlenwasserstoffen ausgeht, so, daß die umgewandelten Produkte vorwiegend aus C₃- bis C₅-Kohlenwasserstoffen bestehen. Der in diesem Fall sehr erwünschte Anteil an Isoverbindungen beträgt dabei z.B. 40 bis 50 %. Das entstehende Spaltbenzin, d.h. derjenige Anteil an Flüssigprodukt, dessen Siedebeginn unterhalb desjenigen des Einsatzproduktes liegt, weist ebenfalls erhebliche Mengen an verzweigten Kohlenwasserstoffen auf. Gibt man zu einem solchen Spaltkontakt kleine Mengen an Aktivatoren, so werden die genannten Auswirkungen nur in geringem Maße verändert, so daß mit solchen Kontakten eine Dehydrierung, d.h. eine Abspaltung von Wasserstoff aus gesättigten Ausgangsstoffen, die eine gerade Kette besitzen, unter möglichst weitgehender Erhaltung der vorhandenen C-Zahl nicht durchführbar ist.

Es wurde nun gefunden, daß sich diese vorwiegend auf die Bildung von C₃- bis C₅-Kohlenwasserstoffen erstreckenden spaltenden sowie isomerisierenden Eigenschaften der Kieselsäure und Silicate außerordentlich abwandeln lassen, wenn man die kiesel-säurehaltigen Stoffe vor ihrem Einsatz einer längeren Vorbehandlung bei erhöhten Temperaturen unterwirft. Beispielsweise werden die unter dem Namen Floridin und Granosil bekannten aktivierten Bleicherden einer mehrstündigen Erhitzung auf Temperaturen oberhalb 500°, vorzugsweise oberhalb 1000°, unterworfen. Ein solches Produkt spaltet nach der Vorbehandlung in wesentlich veränderter Weise. Die Bildung von niedermolekularen Olefinen und Paraffinkohlenwasserstoffen ist wesentlich eingeschränkt. Dafür nimmt der Spaltanteil in der mittleren Siedelage außerordentlich zu. Z.B. werden bei Einsatz von C₁₆-Kohlenwasserstoffen überwiegend C₈- bis C₁₅-Kohlenwasserstoffe erhalten, die einen sehr hohen Olefingehalt aufweisen, der bis zu 95 % und mehr betragen kann. Auch

die Isomerisierung ist auf einen ganz geringen Betrag abgefallen. Die genannten Verbindungen eignen sich nunmehr ausgezeichnet als Kontaktträger für die Dehydrierung. Dies gilt besonders für den Fall, daß man sie mit gewissen Mengen Chromoxyd, Kupferoxyd bzw. anderen für die Dehydrierung geeigneten Aktivatoren auf beliebige Weise, beispielsweise durch Tränken, versieht. Es ist zweckmäßig, zur Vermeidung der unerwünschten Aromatenbildung, die oberhalb 400° immer als Nebenreaktion verläuft, gewisse Mengen Alkali oder Erdalkali dem Kontakt hinzuzufügen, da der Zusatz von alkalisch reagierenden Verbindungen vorwiegend in größeren, vornehmlich zwischen 5 und 10 % betragenden Mengen die aromatisierenden Eigenschaften des Chroms bzw. der weiteren Zusätze erheblich verringert. Es ist übrigens auch möglich, bei anderen bekannten Trägerstoffen, z.B. Aluminiumoxyd, durch eine thermische Vorbehandlung die spaltenden Eigenschaften erheblich zu beeinflussen. Allerdings zeigen solche Kontakte stärker aromatisierende Eigenschaften als Kontakte, die unter Verwendung sogenannter saurer Trägerstoffe vom Typ Kieselsäure und ihrer Abkömmlinge erhalten werden.

Es ist überraschend, daß die in der angegebenen Weise vorbehandelten kieselensäurehaltigen Trägerstoffe nicht nur ihre spaltenden Eigenschaften verändert haben, so daß beispielsweise gegenüber einem nicht thermisch vorbehandelten Kontakt nunmehr 6 bis 8 % Gasol gegenüber sonst 30 % Gasol, bezogen auf die umgewandelten Produkte entstehen, sondern auch die Isomerisierung fast völlig in Fortfall kommt. Die erhaltenen Produkte in der Ausgangssiedelage enthalten sowohl im olefinischen wie im paraffinischen Anteil keine nennenswerten Mengen an verzweigten Kohlenwasserstoffen. Das gleiche gilt für das anfallende hocholefinische Spaltbenzin, das beispielsweise unter Verwendung eines C_{17} -Paraffins als Einsatzprodukt überwiegend aus C_{10} - bis C_{16} -Kohlenwasserstoffen besteht. Es ist hierbei wichtig, daß sogar eine Verschiebung der Doppelbindung, die bei den Spaltbenzinen vorwiegend endständig entsteht, vermieden wird, so daß die für die verschiedenen Verfahren, beispielsweise für die Schmierölsynthese, erwünschten Olefine mit endständiger Doppelbindung in außerordentlich hohem Anteil, und zwar in einer Menge von 80 bis 90 % und höher, sowie in hervorragender Reinheit anfallen.

Die Kontakte werden vorwiegend bei normalem Druck oder schwachem Unterdruck angewandt. Es ist jedoch ohne weiteres

möglich, sie auch bei hohem Vakuum und Ueberdrucken einzusetzen. Eine Erlahmung der Kontaktlebensdauer konnte in mehrmonatlichen, ununterbrochenen Arbeiten bisher nicht festgestellt werden. Eine Abscheidung von Kohlenstoff auf dem Kontakt läßt sich in bekannter Weise durch entsprechende Behandlung mit Luft, Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen, gegebenenfalls unter Zusatz von Nitrose oder anderen bekannten Oxydationsmitteln, entfernen.

Ausführungsbeispiel

Eine mit Säure aktivierte Bleicherde, die unter dem Handelsnamen Tonsil bekannt ist, wird nach 90 Minuten langem Aufheizen auf 1100° 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen werden 150 g dieses Materials mit 330 g Chromnitrat (enthaltend 16,7 % Cr_2O_3), 200 g Kupfernitrat sowie 30 g Natriumnitrat unter lebhaftem Rühren zu einer dicken, syrupartigen Masse eingengt. Das Produkt wird innerhalb 15 Minuten auf 300° gebracht, alsdann 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, anschließend innerhalb 10 Minuten auf 600° aufgeheizt und bei dieser Temperatur 60 Minuten kalzinert. Die erhaltenen fleckenförmigen Gebilde werden in einem Brecher zerkleinert und auf eine Korngröße von 2 bis 4 mm abgesiebt. Der anfallende Kontaktstaub kann von neuem verwandt werden. Gegebenenfalls kann vor der Trocknung auch eine Formgebung mittels Fleischwolfs oder Strängpresse erfolgen.

Ueber 200 cm dieses Kontakts leitet man bei 51° und 600 mm Hg absolut stündlich 80 cm eines aus der katalytischen Kohlenoxydhydrierung stammenden hydrierten Gemisches an Paraffin-Kohlenwasserstoffen, das zu 90 % aus C_{17} - und C_{18} -Kohlenwasserstoffen besteht. Es tritt eine Umwandlung zu niedrigermolekularen Olefinen und Paraffinkohlenwasserstoffen ein, die einschließlich der in der Ausgangssiedelage gebildeten Olefine 42 % des Einsatzproduktes beträgt. Die erhaltene Ausbeute besteht zu 4 % aus Wasserstoff und Methan, 9 % aus C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffen mit 80 % Olefinen, 9 % C_5 - und C_6 -Kohlenwasserstoffen mit 60 % Olefinen, 24 % C_7 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffen mit 96 % Olefinen, 21 % C_{11} -bis C_{15} -Kohlenwasserstoffen mit 80 % Olefinen, 5 % C_{16} -Kohlenwasserstoffen mit 25 % Olefinen, 26 % Olefinen mit einer C-Zahl in der Ausgangssiedelage und 2 % Kohlenstoff. Zwischen 60 und 75 % der erhaltenen Spaltolefine enthalten eine endständige Doppelbindung.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Dehydrierung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von kieselsäurehaltigen Stoffen, vorwiegend Aluminium- oder Magnesiumsilicaten, die einen geringen Zusatz von Aktivatoren erhalten haben, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Trägerstoffe vor dem Aufbringen der aktivierenden Substanzen über längere Zeit einer Behandlung bei Temperaturen oberhalb 500° , vorzugsweise oberhalb 1000° , unterwirft.

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 die Hitzebehandlung stufenweise durchgeführt wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Kontakte einen größeren, vornehmlich zwischen 5 und 10 % betragenden Zusatz an alkalisch reagierenden Stoffen, vornehmlich an Alkalien oder Erdalkalien, erhalten.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT