

2744 - 30/5.01 - 14

R 389

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten, den 1.4.1938.
Oberhausen-Holten

X/Fö/Axg

R 102 012 IVd/23b vom 2.4.1938.

Verfahren zur Umwandlung aliphatischer Kohlenwasserstoffe
in aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Aromatisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe, insbesondere die Umwandlung in Aromaten mit derselben Kohlenstoffzahl, findet ohne wesentliche gleichzeitige Bildung von Nebenprodukten, wie Bildung von Kohlenwasserstoffen mit niedrigerer Kohlenstoffzahl, mit geeigneten Katalysatoren bei Temperaturen von ca. 350° - 550° C. statt. Die Aktivität dieser empfindlichen Katalysatoren erlahmt rasch, so daß die pro Katalysatoreinheit herstellbare Menge an Aromaten verhältnismäßig klein ist.

Es wurde nun erkannt, daß man die Lebensdauer der Katalysatoren für diese spezifischen Umsetzungen dadurch wesentlich steigern kann, daß man Vakuum anwendet, oder daß man nach Erschöpfung der Wirksamkeit bei einer bestimmten zunächst angewendeten Temperatur die Temperatur steigert bzw. durch geeignete Kombination beider Maßnahmen. Überraschend ist hierbei vor allem, daß ein bei einer bestimmten Temperatur ausgebrauchter Katalysator bei Temperaturerhöhung keinen nennenswerten Ablauf von Nebenreaktionen zeigt, sondern noch spezifisch weiter in der Richtung der Aromatisierung wirksam ist.

Die Auffrischung der Wirksamkeit wird bereits durch eine nur geringe Temperatursteigerung erhalten. Z.B. genügen im allgemeinen Steigerungen um 5° , die solange fortgesetzt werden können, bis eine weitere Steigerung eine wesentliche Änderung in der Umsetzung der behandelten Kohlenwasserstoffe

hervorbringt. Hierbei ist besonders zu beachten, daß durch jeweils vorgenommene Temperatursteigerung die Wirksamkeit des Katalysators in vollem Maße wiederhergestellt wird. So wurden beispielsweise mit einem Katalysator, bei dessen Verwendung bei einer Anfangstemperatur von 460° unter den Umwandlungsprodukten von Heptan 70% Toluol und 30% gasförmige Kohlenwasserstoffe und andere Nebenprodukte enthalten waren, nach jeweiliger Steigerung um 5° immer wieder das gleiche Verhältnis der Umwandlungsprodukte erhalten. - Besonders zweckmäßig ist es, bei Temperaturen anzufahren, bei denen die entstehenden Flüssigprodukte nicht mehr als 50% Toluol enthalten.

Als Ergebnis dieser Arbeitsweise wird eine wesentliche Steigerung der Gesamtausbeute pro Katalysatoreinheit erhalten, wie das nachstehende Beispiel zeigt, bei dem die Aromatisierung einmal unter Beibehaltung der Temperatur von 460° während der ganzen Umsetzung und im anderen Falle unter Anwendung einer Anfangstemperatur von 420° und allmählicher Steigerung auf 540° durchgeführt wurde.

~~Angewandt wurden in beiden verglichenen Fällen~~
die gleichen Kontaktmengen, in denen auf Aktivkohle dieselben Mengen Chromoxyd und Zinkoxyd enthalten waren. Über diese Katalysatoren wurden stündlich 30 ccm Heptan geleitet. Die Versuche wurden jeweils solange durchgeführt, bis die anfallenden Flüssigprodukte weniger als 10% Toluol enthielten.

Bei gleichbleibender Temperatur von 460° wurde hierbei im Laufe von ca. 85 Stunden eine Gesamtausbeute von 48 g Toluol festgestellt.

Bei der Aromatisierung, die bei 420° begonnen und nach je 10 - 15 Stunden unter Temperatursteigerung um je 5°

bei 54° abgeschlossen wurde, blieb der Katalysator hunderte von Stunden wirksam; hierbei wurden insgesamt 900 g Toluol erhalten so daß unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit der gleichen Katalysatormenge eine um rund 90% höhere Ausbeute erhalten wurde.

Von wesentlicher Bedeutung ist die Tatsache, daß die Umsetzungstemperatur durch Vakuumanwendung beträchtlich herabgesetzt werden kann. Beispielsweise werden beim Arbeiten bei $1/10$ ata unter sonst gleichen Bedingungen dieselben Toluolmengen gebildet wie bei ca 40° höheren Temperaturen bei Atmosphärendruck. Durch entsprechende Anwendung des Vakuums kann die pro Katalysatoreinheit herstellbare Menge an Aromaten noch weiter gesteigert werden. Die Steigerung der erzeugbaren Menge kann dabei in der Weise erreicht werden, daß entweder sämtliche Umsetzungen einer Reihe unter Vakuumanwendung durchgeführt werden, daß entweder sämtliche Umsetzungen einer Reihe unter Vakuumanwendung durchgeführt werden, oder daß nur bis zu einer bestimmten Temperatur Umsetzungen unter Vakuum erfolgen, oder daß an eine Umsetzungsreihe, die zunächst bei gewöhnlichem Druck durchgeführt wird, an einem beliebigen Punkt Umsetzungen unter Vakuum angeschlossen werden. Im letzteren Falle kann gegebenenfalls eine schrittweise Steigerung des Vakuums unter Beibehaltung derjenigen Temperatur erfolgen, bei der das Vakuum eingeschaltet wurde.

Die durch Vakuumanwendung erhaltenen Vorteile ergeben sich aus den nachstehenden Versuchsergebnissen, deren Angaben jeweils für die im Verlaufe der ersten Stunde erhaltenen Produkte gelten. Hierbei wurden jeweils stündlich 30 ccm Hepten über 300 ccm Katalysator geleitet, die auf 100 g aktive Kohle

Kohle 13 g Chromoxyd und 14 g Zinkoxyd enthielten.

1/10 ata			1 ata		
Behandlungs-temp.	Dichte des anfallenden flüssigen Produkts	Vol% Toluol	Behandlungs-temp.	Dichte des anfallenden flüssigen Produkts.	Vol% Toluol
350°	0,745	32	350°	0,700	7
380°	0,770	46	375°	0,715	15
400°	0,790	57	400°	0,750	35
			435°	0,795	60

Es ergibt sich somit, daß durch Vakuumanwendung eine Verlängerung der Temperaturspanne der Katalysatorverwendbarkeit und damit eine wesentliche Steigerung der Menge an Aromaten erzielt werden kann, die mit einer gegebenen Menge Katalysator herstellbar sind.

P a t e n t a n s p r u c h .

Verfahren zur Umwandlung aliphatischer Kohlenwasserstoffe in aromatische Kohlenwasserstoffe unter Anwendung von Katalysatoren bei hohen Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung unter Anwendung von Vakuum bzw. unter Steigerung der Temperatur mit fortschreitender Laufzeit der Katalysatoren durchgeführt wird, wobei auch geeignete Kombinationen beider Maßnahmen angewendet werden können.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT