

3445 - 34501 - 80

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL - Tr/Mm.
J.-Nr. 42/10/20

3

30. Oktober 1942.

Patentstelle.

000355

Betr.:

In der Hauptanmeldung sind Aromatisierungskontakte beschrieben, die aus Chromoxyd-Aluminiumoxyd bestehen und einen kleinen Gehalt an Alkali bzw. Erdalkali enthalten. Es wurde gefunden, daß man diese Kontakte noch dadurch verbessern kann, daß man ihnen geringe Mengen Mangan zusetzt. Während bei alkaliisierten Kontakten, die manganfrei hergestellt wurden, die Kohlenstoffabscheidung ~~nur~~ 2,2 % beträgt bei 45 % Aromaten, gelingt es besonders bei der gleichen Aromatenkonzentration, durch die Zugabe des Mangan auf 1,5 % und noch tiefer herunterzudrücken. An sich erscheint diese Verringerung der Kohlenstoffabscheidung auf den ersten Blick nicht allzu wesentlich. Gerade bei dem beschriebenen Verfahren aber hat diese Herabsetzung des Kohlenstoffs eine besondere Wirkung. ~~Wann~~ Wie im Hauptpatent ausgeführt, erfolgt nach jeweiliger Reaktion eine Ausbrennung des Kohlenstoffs mit Luft. Hierbei wird durch den auf dem Kontakt abgesetzten Kohlenstoff Wärme erzeugt, die eine Temperaturerhöhung des Kontaktes mit sich bringt. Je geringer die Kohlenstoffmenge ist, umso kleiner wird die momentane sowohl wie mittlere Aufheizung des Kontaktes bei der Regenerierung sein. Mit besonderem Vorteil können Kontakte niederer Kohlenstoffbildung angewendet werden ~~in der einfacheren Form~~ als ruhende Kontakte, die gleichzeitig Wärmespeicher für die Reaktion sind. Eine Überschlagsrechnung ergibt folgendes Bild: Bei 14 Vol.-% Kontaktbelastung werden über 1 l Kontakt = ~~500~~ 140 cc = ca. 100 g Heptan gegeben. Bei 1,5 % Kohlenstoffabscheidung werden also pro Std. 1,5 g Kohlenstoff auf dem Kontakt abgeschieden. Bei der Ausbrennung ~~werden~~ erzeugt 1 g Kohlenstoff ca. 9 große Kalorien, d.h., die 1,5 g erzeugen 12,5 WE. Die spez. Wärme des Kontaktes beträgt ca. 0,25. Demnach sind zur Erwärmung von 300 g um 1°C

$0,8 \times 0,25 = 0,2$ große Kalorien notwendig. Da 12,5 große Kalorien erzeugt werden, tritt bei der Ausbrennung dieser Menge Kohlenstoff eine Erwärmung des Kontaktes um ca. 60° ein. Die Speicherung dieser Wärme im Kontakt ist noch ohne weiteres zulässig, ohne daß durch die Temperaturerhöhung der Kontakt wesentlich geschädigt wird. ~~Man~~ Würde man bei den mangangefreien Kontakten der Hauptanmeldung ebenso verfahren, so würde sich eine Kontakterwärmung ergeben, die um 50 - 60 % höher liegt, d.h., der Kontakt würde sich um rd. 120° erwärmen. Eine derartige Erwärmung aber ist schon für den Kontakt nicht mehr gut verträglich. ~~Man~~ Man ist daher gezwungen, die Reaktion in einem früheren Stadium abubrechen, d.h. häufiger auszubrennen. Dadurch werden die Belastbarkeiten der Anlage kleiner und ~~man~~ man hat wesentlich mehr Zeit und Energie aufzuwenden für die nunmehr häufiger ~~zuführt~~ stattfindende Regenerierung. Man sieht also, daß diese anscheinend keine Verbesserung in der Kohlenstoffabscheidung technisch von außerordentlich großer Wirkung ist.

Beispiele:

Der Kontakt wurde hergestellt wie in der Hauptanmeldung näher beschrieben. Während der ~~Zusatz~~ Mischung wurde ihm so viel Mangannitrat zugegeben, daß der fertige Kontakt 1,3 % MnO enthielt. 250 ccm dieses Kontaktes wurden in einem elektr. Ofen auf 445° geheizt und während einer Stunde mit 25 ccm Heptan beaufschlagt. Noch nach 6 Wochen war die Aktivität des Kontaktes so gut, daß er bei unveränderter Temp. noch 47 Vol.-% Toluol im Endprodukt gab. Die Crackgasmenge betrug 2,0 % des Einsatzes, die Kohlenstoffmenge 1,5 %. Derselbe Kontakt auf die gleiche Weise, nur ohne Manganzusatz hergestellt, ergab unter sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen nach dieser Zeit eine Crackgasmenge von 2,5 %, die Kohlenstoffmenge betrug 2,2 %.

Anspruch:

Alkalierte Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte nach Patent Nr....., dadurch gekennzeichnet, daß sie verhältnismäßig kleine Mengen, zweckmäßig etwa 1 - 2 % Manganoxyd im fertigen Kontakt enthalten.

30. Oktober 1942.

J.Nr. 42/10/24.

P a t e n t s t e l l e .

Betr.: Aromatisierungskontakte mit Alkali-Zusatz.

Zur Dehydrierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen sind Katalysatoren aus Chromoxyd und Aluminiumoxyd schon bekannt. Die Dehydrierung bzw. Aromatisierung wird über diesen Kontakten so durchgeführt, daß die Kohlenwasserstoffe bei normalen oder wenig erhöhten oder verminderten Drucken 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 dann Dehydrierung oder Aromatisierung auf. So kann z.B. Propan bzw. Butan bei Temp. von ca. 550° dehydriert werden, bei Zyklohexan bzw. Methylzyklohexan wird schon bei 450° zum überwiegenden Teil in Benzol bzw. Toluol übergeführt. Die längerkettigen KW. paraffinischer Natur, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Oktan, werden bei Temp. in der Größenordnung von 470° zu Aromaten gleicher Kohlenstoffzahl, also zu Benzol, Toluol, Xylol bzw. Äthylbenzol, umgewandelt. Es wurde nun erkannt, daß diese Kontakte, die wie üblich aus sehr reinen Substanzen hergestellt werden, wesentlich verbessert werden können, wenn ihnen ganz bestimmte Mengen Alkali bzw. bestimmte Erdalkalien zugesetzt werden. Die Verbesserung tritt ein sowohl hinsichtlich der Kohlenstoffabscheidung auf dem Kontakt wie hinsichtlich der Crackgasbildung und auch hinsichtlich der Bildung an Umsetzungsprodukten. Im Wesentlichen wurden Chromoxyd:Aluminiumoxyd-~~Verhältnisse~~ Gemische verwendet von 20 Gew.% Cr₂O₃ : 80 Gew.% Al₂O₃. Hierbei bekommt man die Wirkung besonders gut zu sehen, obwohl auch bei anderen Verhältnissen von Chromoxyd:Aluminiumoxyd eine Wirkung festzustellen ist. Das Aluminiumoxyd wurde hergestellt durch Fällern einer alkalischen Aluminatlösung mit Hilfe von Kohlen-säure. Das gefällte Hydrat wird mehrfach, zweckmäßigerweise 8 mal hintereinander mit siedendem Kondensat ausgewaschen und dann bei 600° kalziniert. Es wird mit Chromnitrat 9 H₂O, das praktisch che-

000358

misch rein ist, vermischt und in einer Strangpresse geformt. Die Alkalizugabe erfolgt gleichzeitig mit dem Chromnitrat. Die Alkalisalze bzw. Erdalkalisalze werden zweckmäßig in Form der Nitrate an dieser Stelle des Arbeitsganges zugesetzt. Von den Alkalien wird als Zugabe besonders Kalium u. Natrium wirkungsvoll, von den Erdalkalien das Calcium. Wesentlich ist, daß die Mengen an Alkalien niedrig gehalten werden, und zwar hat sich eine Zugabe von 2 - 5 Molen Kaliumnitrat auf 100 Mole der Summe Aluminiumoxyd Chromoxyd besonders wirkungsvoll erwiesen. Hohe Zusätze wie beispielsweise 16 Mole sind ausgesprochen schädlich. Zusätze, die noch niedriger sind als 2 Mole wirken im allgemeinen sich zu wenig aus. Bei Natriumnitrat liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. In dem beifolgenden Beispiel sind die durchgeführten Versuche näher erläutert.

Beispiel:

Über einen alkalifreien Kontakt, der 80^u Teilen Aluminiumoxyd und 20 Teile Chromoxyd in der oben beschriebenen Weise hergestellt war, wurden über 250 ccm in einem elektr. Ofen bei 447° 25 ccm einer C₇-Fraktion aus Fischer-Tropsch-Benzin, also praktisch eine Mischung von n-Heptan mit Hepten geleitet. Die Reaktion dauerte jeweils 1 h, anschließend wurde der Kontakt durch Durchblasen von 90 l Luft/h während einer Dauer von 20 Min. ausgebrannt und dann nach 5 Min. langem Durchspülen mit Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 l/h reduziert. Darauf wurde wieder Heptan durchgeleitet. Der Versuch wurde 1 Woche lang ununterbrochen durchgeführt. Während dieser Woche wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, das im Mittel 37,5 % Toluol enthielt. Die Kohlenstoffabscheidung betrug 5 Gew.% der eingesetzten C₇-Fraktion, die Crackgasmenge betrug gleichfalls 5 %. In einem Parallelversuch wurde in genau dem gleichen Ofen und ausgehend vom demselben Heptan und auch unter sonst völlig gleichen Bedingungen ein Kontakt geprüft, dem 1,6 Mole Kaliumnitrat auf 100 Mole Cr₂O₃ + Al₂O₃ zugesetzt waren. Hier wurden ~~mit~~ ^{erreicht} 44 % Toluol, 2,4 % Kohlenstoff, 3,2 % Crackgas. Mit 3 Molen Kaliumnitrat in einem 3. Parallelversuch wurde ein Toluolgehalt von 47 % erreicht, die Kohlenstoffabscheidung auf dem Kontakt betrug nur 2,2 %, die Crackgasbildung 3,4 %. Schließlich wurde

in einem 4. Versuch mit 16 Molen Kaliumnitrat gearbeitet. Hierbei ergab sich folgendes: Toluol 17 Vol.%, Kohlenstoff 2,8 %, Crackgas 1,1 %. Während also Crackgas und Kohlenstoff auch von großen Mengen Kaliumnitrat günstig beeinflusst werden, wird die Aromatisierung außerordentlich stark herabgesetzt.

II. Verwendet man anstelle von Kaliumnitrat Natriumnitrat, so erhält man folgendes Bild: Bei einem Zusatz von 1 Atom Na bzw. 1 Mol. Natriumnitrat auf 100 Mole $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ergeben sich nach ca. 100 Reaktionsstunden folgende Werte: Aromatengehalt 40,5 Vol.%, Crackgas 2,7 Gew.%, Kohlenstoff 2,5 Gew.%. Steigert man den Zusatz auf 3,3 Molen Natriumnitrat, so ergibt die Bilanz ~~56~~ 46,5 Vol.% Toluol, 2,7 Gew.% Crackgas, 2,2 Gew.% Kohlenstoff. Eine weitere Erhöhung auf 5,5 Mole Natriumnitrat ergibt nach annähernd 100 Reaktionsstunden 50,5 Vol.% Aromaten, 2,5 Gew.% Crackgas, 2,3 Gew.% Kohlenstoff. Setzt man schließlich auf 100 Mole Gemisch $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 11 Mole Natriumnitrat zu, so enthält das Flüssigprodukt nur noch 27 Vol. % Aromaten bei einer Crackgasmenge von 2,1 Gew.% und einem Kohlenstoffverlust von 2,1 Gew.%.

Anspruch:

1.) Verfahren zur Aromatisierung bzw. Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen bei Temp. zwischen 400 u. 600°C und normalen oder wenig erhöhten bzw. erniedrigten Drucken über Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kontakten, dadurch gekennzeichnet, daß diese Kontakte eine geringe Menge, zweckmäßig aber 2 - 3 Atome Alkali besonders Natrium, Kalium oder Erdalkali, auf 100 Mole der Summe Chromoxyd Aluminiumoxyd enthalten.

Anspruch 2:

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkali bzw. Erdalkali während der Vermischung von Aluminiumoxyd mit Chromnitrat in Form der Nitrate beigegeben wird.