

Pat.-Abt. Ham/Am

R 578

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zu ihrer Aromatisierung

Bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, beispielsweise bei der Aromatisierung, Polymerisierung oder Dehydrierung vermindern die im Ausgangsmaterial vorhandenen Sauerstoff-Verbindungen Ausbeute und Wirkungsgrad. Die zur Verarbeitung kommenden rohen Kohlenwasserstoffgemische enthalten stets Aldehyde, Ketone, Alkohole und Carbonsäuren, welche betriebstechnisch unerwünscht sind. Besonders synthetisch auf dem Wege der Kohlenoxydhydrierung gewonnene Kohlenwasserstoffe zeigen diesen Nachteil. Vornehmlich dann, wenn man die Synthese mit Eisenkatalysatoren oder auf dem Wege der Mitteldrucksynthese durchführt.

Es wurde gefunden, dass sich der störende Gehalt an sauerstoffhaltigen Produkten in leichter Weise beseitigen lässt, wenn man die Kohlenwasserstoffgemische in verdampften Zustände bei 150 - 400°C über Aluminiumoxyd oder ähnliche Metalloxyde leitet. Der Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen erfährt hierdurch eine Verminderung bis auf etwa 0,2 % der ursprünglich vorhandenen Menge. Die sonstigen Kohlenwasserstoffe werden kaum angegriffen. Mit der Zeit lässt die Wirksamkeit des Kontaktes nach. Durch Überleitung von Luft kann die ursprüngliche Katalysator-Aktivität wieder hergestellt werden. Ausser mit Aluminiumoxyd kann das Verfahren in gleicher Weise auch mit Magnesiumoxyd oder Erdalkalioxyden durchgeführt werden.

Aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen sind weitere Einzelheiten der neuen Arbeitsweise ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Ein über Eisenkatalysatoren unter Gaskreislaufführung gewonnenes Kohlenoxydhydrierungs-Benzin, das eine mittlere Siedelage von 80 - 180°C, eine Neutralisationszahl NZ = 0,27, eine Verseifungszahl VZ = 5,1, eine CO-Zahl von 14, eine OH-Zahl von 68 und eine Jodzahl von 143 besass, wurde bei 340°C

über geformtes und aktiviertes Aluminiumoxyd geleitet. Das verwendete Aluminiumoxyd war aus technischer Rehtonerde durch alkalischen Aufschluss und Ausfällung mit Kohlendioxyd oder ähnlich wirkenden Säuren gewonnen worden. Die hierbei entstehende Fällung wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet, kalzinert und ausgeformt.

Über einen derart hergestellten Kontakt leitete man stündlich in einem Umfang von 50 - 75 Vol.-% des Kontaktvolumens flüssige Kohlenwasserstoffe, die vor dem Eintritt in den Kontaktraum verdampft wurden. Innerhalb der ersten 6 Stunden erhielt man ein Reaktionsprodukt, das praktisch frei von sauerstoffhaltigen Verbindungen war und eine CO-Zahl von nur 0,2 - 0,4 besaß. Bis zur neunten Reaktionsstunde stieg sowohl die CO-Zahl, als auch die OH-Zahl auf 1,0. Nach der 12. Reaktionsstunde hatte das Reaktionsprodukt eine CO-Zahl von 1,2 und eine OH-Zahl von 1,2; nach der 14. Reaktionsstunde belief sich die CO-Zahl auf 1,6 und die OH-Zahl auf 2,8, während nach der 15. Reaktionsstunde eine CO-Zahl von 1,6 und eine OH-Zahl von 3,2 in Erscheinung trat.

Für die Durchführung von Aromatisierungen ist eine CO-Zahl von 3,0 und eine OH-Zahl von 10 noch unbedenklich. Hierfür konnte der benutzte Aluminiumoxyd-Kontakt 10 - 20 Stunden ununterbrochen verwendet werden. Erst nach dieser Zeit erreicht der Sauerstoffgehalt der behandelten Kohlenwasserstoffe unzulässig hohe Werte.

Bei höherer Kontaktbelastung verringert sich die Benutzungszeit des Kontaktes in entsprechender Weise. Bei Verdoppelung des Durchsatzes traten in den Endprodukten schon nach 3 Stunden geringe Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen auf.

Statt bei 340° läßt sich mit Hilfe des beschriebenen Aluminiumkontaktes die Sauerstoffentfernung auch noch bei 400°C durchführen.

Wenn die Menge der sauerstoffhaltigen Verbindungen das zulässige Höchstmass überschritten hat, wird die Durchlei-

tung von Kohlenwasserstoffen unterbrochen. Man schaltet eine kurze Verdrängung mit Stickstoff ein. Hierbei ergeben sich restliche Kondensate mit noch verhältnismässig hohem Sauerstoffgehalt. Sie werden den zur Verarbeitung kommenden Ausgangskohlenwasserstoffen zugeschlagen.

Nach Verdrängung der restlichen Kohlenwasserstoffgase behandelt man den Kontakt mit Luft. Hierzu wird über je 250 ccm des calcinierten Aluminiumoxydes etwa 50 Minuten lang Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von stündlich 60 - 90 Liter geleitet. Durch diese Luftbehandlung wurde der Kontakt vollständig regeneriert, wobei die abgeschiedenen geringen Mengen von Harzen und Polymerisaten verbrannten. Die Regenerierung wurde solange fortgesetzt, bis in den Abgasen nur noch geringe CO_2 -Mengen nachzuweisen waren. Nach nochmaliger kurzer Stickstoffdurchblasung war der Kontakt für eine neue Reaktionsperiode verwendungsbereit.

Durch die Abspaltung der sauerstoffhaltigen Verbindungen erhöht sich die Jodzähl der eingesetzten Kohlenwasserstoffgemische. Sie stieg bei dem obigen Versuch von 143 auf 166 - 170.

Die Aktivität des Kontaktes blieb während der ganzen Versuchsperiode von etwa 250 Stunden praktisch konstant.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemässen Sauerstoff-Entfernung zeigte sich darin, dass ohne dieselbe aus den eingesetzten Kohlenwasserstoffen bei 480°C mit 80 %iger Ausbeute aromatische Kohlenwasserstoffe gewonnen werden konnten, die 26 Vol. % Aromaten enthielten, während mit erfindungsgemässer Sauerstoffentfernung bei 470°C eine Ausbeute von 85 % mit einem Aromatengehalt von 49 Vol. % erzielt wurde.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein bis 180°C siedendes Kohlenoxyd-Hydrierungs-Benzin, das mit Gaskreislaufführung über einen Eisenkontakt gewonnen war und eine Schwefelphosphorsäurezahl von 76 %, eine OH-Zahl von 57, eine Neutralisationszahl von 0,57, eine Verseifungszahl von 5 und eine Jodzähl von 153 besass, wurde in

lampförmigen Zustände über geformte aktivierte Tonerde geleitet. Als Reaktionsapparat fand ein vertikales elektrisch geheiztes Tonrohr von 20 mm Lichtweite und 115 cm Länge Verwendung. Die Körnung des Kontaktes belief sich auf etwa 1 - 3 mm. Die Temperatur der Tonerde betrug annähernd 300°C, wobei stündlich 400 ccm flüssiges Benzin durchgesetzt wurden. Unter Wasserabspaltung ging die OH-Zahl auf 0 zurück, Nach dem Durchgang durch den Ofen wurden die Dämpfe mit Natronkalk neutralisiert. Darauf polymerisierte man sie unter Zugabe von 5 % wasserfreiem Aluminiumchlorid bei etwa 95 - 100°C. Es wurde für ausreichende Kühlung gesorgt und die Reaktion war nach etwa 10 Stunden beendet. Nach Entchlorung der Polymerisate, atmosphärischer Abdestillation des Restbenzins und Vakuumdestillation der niedrigviskosen Anteile (5 mm Hg und 200°C Dampftemperatur) erhielt man ein Rückstandsöl, dessen Menge sich auf etwa 58 % des Ausgangsmaterials belief. Es besaß folgende Eigenschaften : Dichte $D_{20} = 0,845$, Viskosität $V_{50} = 14,4^{\circ}E$, Viskositätspolhöhe = 1,64.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Aromatisierung, Polymerisierung oder Dehydrierung, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass die zur Verarbeitung kommenden Benzin-Kohlenwasserstoffgemische vorher möglichst weitgehend von ihrem Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen befreit werden.

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 zur Abspaltung der sauerstoffhaltigen Verbindungen, Aluminiumoxyd oder ähnliche Metalloxyde bei Temperaturen zwischen 150 - 400°C Verwendung finden.