

20 006421 ~~000009~~
Oberhausen-Holten, den 22. Februar 1944
Abt. HL Rg/Se.
J.-Nr. 44/2/6

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Dr. Schrieber

Sekretariat Hg.	
Empfang	29.2.44
Lfd. Nr.	272
Bezeichnet	

In der Anlage erhalten Sie einen Bericht über "Die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen über 250° siedend, besonders die Dehydrierung von Cetan.

gez. Rottig

Oberhausen-Holteln, den 22. Februar 1944
 Abt. HL RG/Se.
 Nr. 44/2/6

Betrifft: Die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen über 250°
 siedend, besonders die Dehydrierung von Cetan.

Die Umwandlung von Paraffinen in Olefine gehört, infolge der vielseitigen Verwendbarkeit der Letzteren - als Beispiel seien hier nur Oxosynthese und Schmierölsynthese hervorgehoben - mit zu den wichtigsten derzeitigen Aufgaben. Vor allem die Dehydrierung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe in der Siedelage von ca. 220 - 320° kann hier als äußerst aktuell angesprochen werden. Nachstehender Bericht enthält die Ergebnisse, die bei Versuchen zur katalytischen Dehydrierung von C16, C17 und C18 Kohlenwasserstoffen gefunden wurden.

Bezüglich der Herstellung der Kontakte waren verschiedene Beobachtungen aus dem Aromatisierungsverfahren maßgebend:

- 1) Die Tatsache, daß saure Trägermaterialien, beispielsweise Silikate, Bimsstein, ferner technische Produkte, wie Sterchamol usw., bezüglich der Aromatisierung sehr wenig aktive Kontakte ergaben, veranlaßte uns, diese Substanzen als Kontaktträger für die Dehydrierung einzusetzen.
- 2) Schon vor längerer Zeit wurde bei Aromatisierungsversuchen gefunden, daß kleine Mengen Alkalizusatz instandensind, die Kohlenstoffabscheidung außerordentlich herabzusetzen, größere Mengen Alkali darüber hinaus die Aromatisierung ganz erheblich zurückdrängen.
- 3) Schließlich war bekannt und bestätigte sich auch bei uns immer wieder, daß Chromoxyd der beste Katalysator zur Abspaltung von Wasserstoff ist. Der größte Teil der Kontakte, mit denen Dehydrierungsversuche durchgeführt wurden, sind auf dieser Basis hergestellt worden.

Die ersten Kontaktprüfversuche fanden in einem kleinen Reaktionsofen statt, der ein Kontaktvolumen von 30 cm³ aufnehmen gestattete. Eine genaue Bilanz über diese Versuche konnte bei der geringen Durchsatzmenge von 6 cm³/h natürlich nicht aufgestellt werden. Auch die flüssigen Spaltprodukte konnten nur annäherungsweise bestimmt werden. Lediglich der Kohlenstoff wurde eindeutig ermittelt. Es zeigte sich, daß als bester Aktivator zwar Nickel und Mangan auf kalziniertem Tonstein gefunden wurde. Da aber gleichzeitig die Kohlenstoffbildung außerordentlich hoch war, mußte von Kontakten auf dieser Basis Abstand genommen werden. Fast so aktiv war ein Gemisch Kobalt - Thorium auf bayrischer Bleicherde. Die Lebensdauer war jedoch gering, zudem die Kohlenstoffbildung auch hier beträchtlich. Nachdem so aus einer größeren Anzahl von Kontakten die Hauptmenge aus Gründen mangelnder Aktivität, starker Kohlenstoff- und Crackgasbildung, geringer Festigkeit usw. ausgeschieden war, wurden mit dem Rest in einem größeren Reaktionsofen, der 250 cm³ Kontakt aufnehmen gestattete, weitere Versuche durchgeführt.

Das Kontaktrohr befand sich in einem senkrecht stehenden Ofen von 1.300 mm Länge, besaß einen Durchmesser von 18 - 20 mm lichter Weite und wurde auf eine Strecke von 90 cm mit Kontakt

gefüllt, sodaß jeweils 250 - 270 cm Kontakt vorhanden waren. Der Kontakt lagerte auf einer Schicht aus Quarzsplittern, deren Länge 20 cm betrug. Diese sollte eine immerhin mögliche Rückhydrierung des dehydrierten Benzins verhindern. In früheren Versuchen war beobachtet worden, daß unter Umständen ein mit Kontakt über die ganze Ofenlänge gefülltes Rohr, das natürlich am Ofenein- und Austritt tiefere Temperaturen als in der Mitte aufweist, imstande ist, eine bei erhöhten Temperaturen stattgefundene Dehydrierung durch eine bei tieferen Temperaturen gleichgewichtsmäßig günstig verlaufene Hydrierung wieder rückgängig zu machen. Auf dem Kontakt befand sich ebenfalls eine Schicht aus Quarzsplittern in einer Länge von 30 cm, diese diente als Vorwärmszone für das Einsatzprodukt.

Das Benzin wurde von oben her aus einer Vorratsbürette entnommen, die Zusatzgase, soweit erforderlich, 5 cm oberhalb des Ofens seitlich in das Reaktionsrohr eingeführt. Nach dem Passieren des Ofens erfolgte in einem luftgekühlten Abscheider die Kondensation der Hauptmenge des Flüssigproduktes. Daran schlossen sich ein Wasserkühler und zwei Tiefkondensatgefäße an, von denen eines zum Niederschlagen von Benzinnebeln, wie sie häufig bei der Reaktion mit Luft auftraten, mit einer Glasfritte ausgerüstet war. Die Kühltemperatur lag hier bei -30° , um die letzten Anteile eventuell gebildeten Spaltbensins zu kondensieren. Die Vakuumpumpe wurde so eingesteuert, daß der absolute Druck von 50 - 100 mm Quecksilber je nach den Versuchsbedingungen, innerhalb weniger mm konstant blieb. Nach der Vakuumpumpe wurde die Gasprobe gezogen. Eine Gasuhr sorgte für die Messung der entstandenen Reaktionsgasmenge.

Z.Zt. sind wir damit beschäftigt, 1. den Einsatz von Hand durch eine automatisch wirkende Vorrichtung nach Art einer kleinen Pumpe zu verbessern bzw. gleichmäßiger zu gestalten und 2. eine Probenahme direkt aus dem Vakuum zu entwickeln. Die Probenahme hinter der Vakuumpumpe ist sehr ungenau durch die erhebliche Verdünnung des Reaktionsgases mit Luft, und die auf der luftfrei umgerechneten Gasanalyse aufgebauten Bilanzen, besonders wenn Reaktionsgas in nur geringer Menge entsteht, sind eventuell Fehlern unterworfen.

Über die auf breiter Basis durchgeführten Kontaktprüfversuche kann als Ergebnis folgendes gesagt werden: Eine Mischung von sauren mit alkalischen Trägermaterialien, beispielsweise Tonsil, Silikagel mit Aluminiumoxyd, welche die größere Aktivität des Aluminiumoxyds für die Dehydrierung ausnutzen soll, ergab, daß Mengen bis zu 25 % Aluminiumoxyd keinen Effekt auf den Umsatz zu Olefinen besitzen. Erhöht man den Aluminiumoxydgehalt, so tritt auch in steigendem Maße eine Aromatisierung ein, und es ist bisher nicht gelungen, diese Aromatisierung, bei Anwesenheit von Aluminiumoxyd in größeren Mengen, zu verhindern. Vergleichsversuche ergaben ferner, daß eine Kalsination der Kontaktträger, d.h. eine kurzzeitige Erhitzung auf über 1000° , eine gewisse Überaktivität der späteren Kontakte, vor allem bezüglich Aromatisierung und Kohlenstoffbildung, verhindert. - Der Alkalisatz, der wie schon erwähnt, eine Verringerung der Kohlenstoffbildung und eine Verhinderung der Aromatisierung anstreben soll, muß in relativ großen Mengen (5 - 15 Gew. % des Gesamtkontaktes) erfolgen. Kleinere Mengen ergaben keinen Effekt im obigen Sinne. Der Frage der Promotoren wurden zahlreiche Versuche gewidmet,

nachdem sich Cr_2O_3 als bester Aktivator bewährt hatte. Untersucht wurden beispielsweise Kupfer, Kobalt, Thorium, Nickel, Vanadin, Eisen usw. einzeln und in verschiedenen Mengen und Mischungen miteinander. Eine Mischung mit speziellem Effekt, z.B. besonders hoher Olefinisierung, konnte nicht gefunden werden. Zur Zeit verwenden wir eine Mischung aus Chromoxyd, Kupferoxyd und größeren Mengen Natriumoxyd auf Granosil.

Temperaturen unterhalb 500° mit dem von uns hergestellten Kontakt sind unzweckmäßig. Entweder wird bei Normaldruck gefahren, hierbei tritt allerdings neben der Dehydrierung auch eine erhebliche Spaltung und Kohlenstoffbildung sowie vor allem Aromatisierung ein, oder es wird bei Vakuum gefahren, dann sind die Umsätze zu Olefinen infolge der tiefen Temperaturen sehr gering. Der Bereich, der überhaupt tragbare Werte für den Umsatz zu Olefinen ergibt, bewegt sich oberhalb 520° bei Anwendung von 50 - 100 mm absolut. In einer größeren Anzahl von Fällen hat sich der Zusatz von Luft, evtl. auch schon von Stickstoff als vorteilhaft herausgestellt. Vor allem konnte die Crackgasbildung, vermutlich infolge der verringerten Aufenthaltsdauer, nicht unwesentlich herabgesetzt werden. Außerdem dürfte bei Luft natürlich noch hinzukommen, daß durch die Verbrennung des entstehenden Wasserstoffs das Gleichgewicht auf die Seite der Olefine verschoben wird. Jedenfalls wurde bei analytischen Nachprüfungen festgestellt, daß der mit Luft hereingeschickte Sauerstoff im Endgas nicht vollständig wiedergefunden wurde. Eine Anzahl von Versuchen, die als Reaktionsgemisch ein mit Luft fein zerstäubtes Cetan verwendeten, ergaben keine eindeutig besseren Olefingehalte. Es scheint so, als hätte ein inniges Ausgangs-Gemisch Bensen-Luft bei der Dehydrierung keine besonderen Vorteile gegenüber der normalen Versuchsanordnung, welche das Bensen von der Luft getrennt in das Reaktionsrohr einführt. Die Luftmenge wurde innerhalb weiter Grenzen variiert. Zur Zeit scheint bei einer Kontaktbelastung von 25 % bzw. einem Einsatz von annähernd 70 ccm Cetan pro Stunde auf ca. 250 ccm Katalysator eine Menge von 10 l Luft das Optimum darzustellen.

Eine Untersuchung des Temperaturbereichs zwischen 520 und 540° ergab, daß die Umwandlung bei 540° nicht wesentlich die Umwandlung bei 520° übersteigt, daß dagegen die Nebenreaktionen, also Crackung und Kohlenstoffverluste, bei höheren Temperaturen, vor allem oberhalb 540° , erheblich zunehmen. Allerdings wurden diese Untersuchungen noch mit Kontakten durchgeführt, die große Mengen Nickel bzw. Kobalt als Aktivatoren enthielten. Vorgesehen ist eine Wiederholung dieser Versuche unter Verwendung unserer derzeitigen Kontakte auf Granosil, Cr_2O_3 , Cu und Na_2O Basis.

Anschließende Versuche befaßten sich mit dem Zusatz von verschiedenen Gasen, z.B. Luft, Stickstoff sowie Sauerstoff während der Reaktion. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurde der Zusatz von Luft als zweckmäßig beibehalten, da er relativ ungefährlich ist, gute Umsätze liefert und eine Oxydation der Kohlenwasserstoffe, wie eine Analyse der Reaktionsprodukte ergab, nicht zu befürchten steht. Die Luftmenge wurde auf 10 l/h und 70 ccm Cetan festgesetzt. - Zur Frage der Kontaktbelastung kann gesagt werden, daß zwischen 20 und 30 Vol. % Flüssigeinsatz kein nennenswerter Unterschied in der Ausbeute an Olefinen und den Nebenreaktionen vorhanden ist. Es soll

006425

~~000923~~

- 4 -

noch untersucht werden, ob die Kontaktbelastung weiter gesteigert werden kann.

Die bisherigen Versuche berechtigen zu der Auffassung, daß man mit den von uns entwickelten Kontakten über einen Olefingehalt von 20 - 22 % in der Ausgangssiedelage bei einmaligem Einsatz nicht rechnen kann, es sei, man nimmt größere Verluste an Spaltgas und Spaltbenzin sowie an Kohlenstoff mit in Kauf. Bei 20 % Olefinen im Flüssigprodukt betragen die Verluste an Crackgas 2 - 3 %, an Crackbenzin 5 - 7 %. Es sei allerdings darauf hingewiesen, daß das Crackbenzin hoch olefinhaltig ist (50 - 70 % Olefine), im allgemeinen zwischen 150 und 270° siedet, also beispielsweise für die Schmierölsynthese durchaus noch verwendbar sein dürfte, und vor allen Dingen große Mengen an endständigen Olefinen enthält, während im Gegensatz hierzu das dehydrierte Produkt in der Ausgangssiedelage vorwiegend mittelständige Olefine aufweist. Die Kohlenstoffverluste betragen 0,5 - 1 Gew. % vom Flüssigeinsatz. Als Ausgangsprodukt für die Dehydrierung verwenden wir, nachdem wir ursprünglich die Versuche mit I.G.-Cetan begonnen hatten, seit einiger Zeit das sogenannte Ruhrchemie-Cetan, welches zwischen 292 und 317° siedet und vorwiegend aus C_{18} -Kohlenwasserstoffen bestehen dürfte, in dem die Anwesenheit gewisser Mengen an Iso-Verbindungen als gesichert gelten kann.

Zusammenfassung

- 1) Untersucht wurde die Dehydrierung von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen, vorwiegend in der Siedelage 280° - 310°
- 2) Die besten Werte wurden mit Kontakten erhalten, welche aus hoch erhitzten Aluminiumsilikaten bestanden, die mit Chromnitrat sowie kleinen Mengen Kupfer- und Alkalinitrat innig gemischt, getrocknet und bei 600° zersetzt wurden.
- 3) Erreicht wird zur Zeit bei 530° eine 20 %ige Olefinbildung bei einmaligem Durchsatz und einer Kontaktbelastung von 25 - 30 % Flüssigeinsatz. Unter diesen Bedingungen betragen die Verluste an Crackgas und Crackbenzin 7 - 10 %, die CH-Verluste 0,5 - 1 Gew. %.

Humm -