

Pat.-Abt. Tr-Ham/Am
R 643

Verfahren zur Aromatisierung und Dehydrierung von
Kohlenwasserstoffen

In der Patentschrift (Pat.-Ann. R) sind Aromatisierungskontakte beschrieben worden, die aus Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Mischungen bestehen und einen kleinen Gehalt an Alkali bzw. Erdalkali aufweisen. Es wurde gefunden, dass diese Kontakte durch einen geringen Zusatz von Mangan noch weiter verbessert werden können. Während bei manganfrei hergestellten alkalisierten Kontakten die Kohlenstoffabscheidung beispielsweise bei der Aromatisierung eines Heptan- Hepten-Gemisches 2,2 Gew.% beträgt, wobei im Reaktionsprodukt 45 % Aromaten enthalten sind, gelingt es bei gleicher Aromatenkonzentration durch Zugabe von Mangan beispielsweise in Form von Mangannitrat die Kohlenstoffabscheidung auf 1,5 Gew.% und weniger herunterzudrücken.

An sich erscheint diese Verringerung der Kohlenstoffabscheidung nicht allzu wesentlich. Gerade bei dem beschriebenen Verfahren haben aber auch geringfügige Herabsetzungen der Kohlenstoffabscheidung besondere Wirkungen. Bei der Aromatisierung und Dehydrierung erfolgt nach jeder Reaktionsperiode eine Ausbrennung des Kohlenstoffs mit Luft. Hierbei wird durch den auf dem Kontakt abgesetzten Kohlenstoff Wärme erzeugt, die eine Temperaturerhöhung des Kontaktes zur Folge hat. Je geringer die Kohlenstoffmenge ist, umso kleiner wird bei der Regenerierung sowohl die momentane als auch die mittlere Aufheizung des Kontaktes sein. Mit besonderem Vorteil können Katalysatoren mit niedriger Kohlenstoffbildung als ruhende Kontakte angewendet werden, die gleichzeitig Wärmespeicher für die Reaktion sind.

Eine Überschlagsrechnung zeigt beispielsweise folgendes:
Bei 14 Vol.% Kontaktbelastung werden über 1 Ltr. Kontakt = 600 g Kontakt, 140 ccm = ca. 100 g Heptan geleitet. Bei 1,5 % Kohlenstoffabscheidung werden also stündlich 1,5 g Kohlenstoff auf dem Kontakt niedergeschlagen. Die Kontakt-Ausbrennung erzeugt mit 1 g Kohlenstoff annähernd 9 kcal., 1,5 g erzeugen

also 12,5 kcal. Die spez. Wärme des Kontaktes beträgt ca. 0,25. Demnach sind zur Temperaturerhöhung von 600 g Kontakt um je 1°C $0,6 \times 0,25 = 0,15$ kcal erforderlich. Da 12,5 kcal erzeugt werden, tritt bei der Ausbrennung dieser Kohlenstoffmenge eine Erwärmung des Kontaktes um etwa 85°C ein. Die Speicherung dieser Wärme im Kontakt ist noch ohne weiteres zulässig, ohne dass durch die Temperaturerhöhung der Kontakt wesentlich geschädigt wird.

Bei den manganfreien Kontakten gleicher Zusammensetzung würde sich eine Kontakterwärmung ergeben, die um 50 - 60 % höher liegt, d.h. der Kontakt würde sich um rd. 140°C erwärmen. Eine derartige Erwärmung aber ist für den Kontakt schon nicht mehr tragbar. Man ist daher gezwungen, die Reaktion in einem früheren Stadium abubrechen, d.h. häufiger auszubrennen. Dadurch wird die Belastbarkeit der Anlage kleiner und man hat für die nunmehr häufiger stattfindende Regenerierung wesentlich mehr Zeit und Energie aufzuwenden. Eine anscheinend kleine Verbesserung in der Kohlenstoffabscheidung ist bei der technischen Durchführung der Kontaktreaktion von grosser Bedeutung.

Ausführungsbeispiel

Der Kontakt wurde in der aus Patent Pat.-Anm.) beschriebenen Weise hergestellt. Während der Herstellung wurde so viel Mangannitrat zugegeben, dass der fertige Kontakt 1,3 % MnO enthielt. Von diesem Kontakt wurden 250 ccm in einem elektr. Ofen auf 445° erhitzt und stündlich mit 25 ccm Heptan beaufschlagt. Auch nach 6 Wochen war die Aktivität des Kontaktes noch so gut, dass er bei unveränderter Temperatur noch 47 Vol.% Toluol erzeugte. Die Spaltgasmenge betrug 2,0 % des Einsatzes, die Kohlenstoffmenge 1,5 %. Ein gleicher Kontakt ohne Manganzusatz hergestellt, ergab unter sonst völlig gleichen Betriebsbedingungen nach dieser Zeit eine Spaltgasmenge von 2,5 %, während die Kohlenstoffmenge sich auf 2,2 % belief.

Patentanspruch

Verfahren zur Aromatisierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen mit alkalisierten Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakten nach Patent ... (Pat.-Anm.) d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die verwendeten Kontakte verhältnismässig kleine Mengen, zweckmässig etwa 1 - 3 % Manganoxyd, enthalten.