

DIE ROLLE DER INSTRUMENTALEN ANALYTIK IN DER TECHNOLOGISCHEN FORSCHUNG ZUR HERSTELLUNG VON $C_9 - C_{10}$ AROMATEN DURCH KATALYTISCHES BENZIN-REFORMING*

Von

I. SZEBÉNYI, G. SZÉCHY, L. ACKERMANN und L. VIDA

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

Eingegangen am 24. September 1980

Bei dem katalytischen Benzin-reforming — falls das Ausgangsbenzin auch höhersiedende Teile als 130°C enthält — entstehen auch Aromaten die eine Kohlenstoffzahl 9 oder 10 besitzen (d. h. $C_9 - C_{10}$ -Aromaten). Mehrere Vertreter dieser Aromatengruppe, nämlich zwei Trimethyl-benzole und ein Tetramethyl-benzol besitzen vorteilhafte petrolchemische Verwendungsmöglichkeiten (Abb. 1) [1].

Zur Zeit wird der größte Teil der $C_9 - C_{10}$ -Aromaten ins Motorbenzin (Vergaserkraftstoff) eingemischt. Ihre Oktanzahl ist über 100, die große Klopfestigkeit kommt jedoch wegen ihrer geringen Flüchtigkeit in der Wirklichkeit kaum zur Geltung. Dagegen wird die Bildung von Ablagerungen und CO-Emission des Motors durch die Anwesenheit dieser Aromaten begünstigt [2]. Es wäre also vorteilhafter, wenigstens einen Teil dieser Verbindungen als petrochemischen Ausgangstoff zu verwerten.

Das katalytische Benzinreforming wurde auch in Ungarn zu einer sehr wichtigen Technologie mit großem Produktionsvolumen. Die erste Anlage lief im Jahre 1964 an und gegenwärtig beträgt die nominale Gesamtkapazität der ungarischen Reforming-Anlagen rund 1 Million Tonnen/Jahr. Die quantitative und qualitative Entwicklung der Reforming-Technologie macht die Mengen der einzelnen C_9 - und C_{10} -Aromaten-Isomere so bedeutend, daß Forschung erforderlich wird.

An unserem Lehrstuhl haben wir in 1968 begonnen, uns mit diesem Themenkreis zu beschäftigen. Die Zielsetzung der Forschung war die Feststellung, in welchen Mengen und Verteilungen diese Verbindungen in Produkten ungarischer Reforming-Anlagen vorkommen, in welchem Maße die technologischen Parameter die Bildung dieser Verbindungen beeinflussen und durch welche Reaktionswege die Bildung dieser Aromaten geschieht.

Eine Grundbedingung zu dieser Forschung ist das Vorhandensein effektiver moderner analytischer Methoden, die die eingehende Analyse der Aus-

* Vortrag gehalten an der III. Konferenz der Lehrstühle für chemische Technologie der sozialistischen Länder, am 18 April 1980, in Balatonfüred.

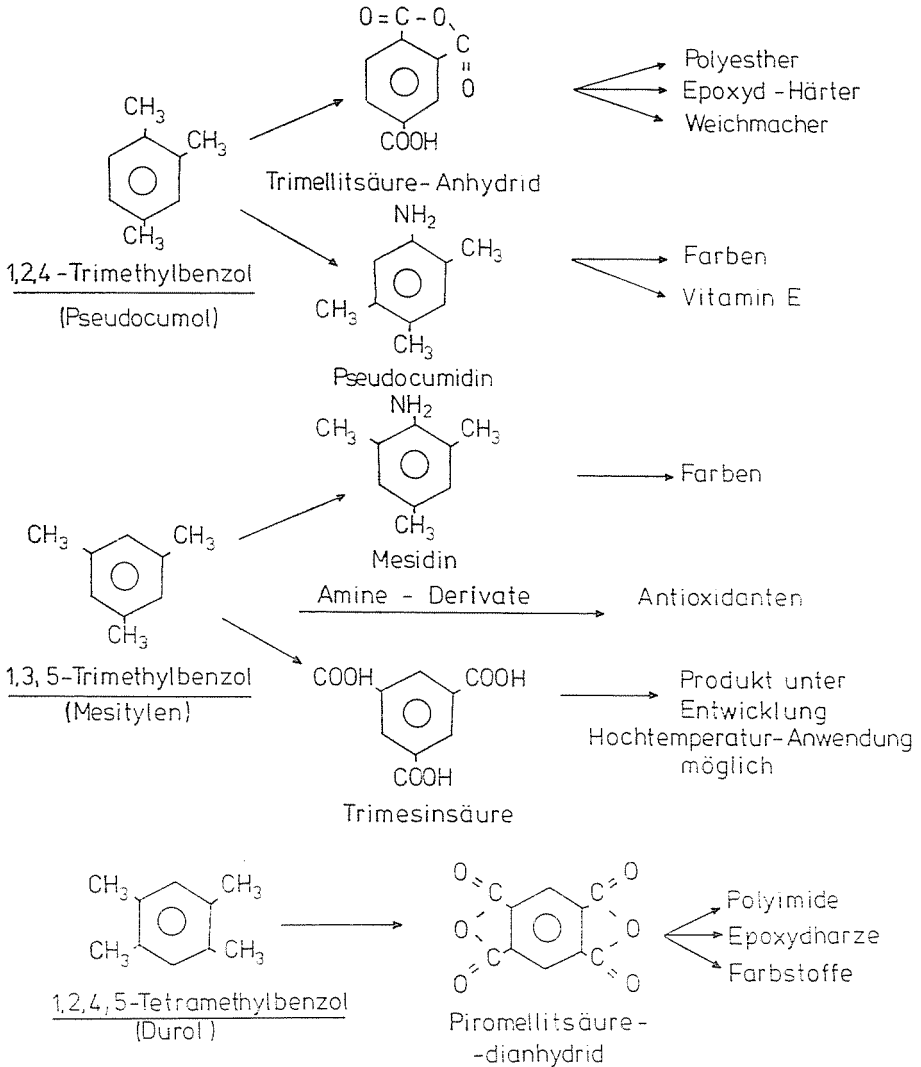


Abb. 1

Verwendungsmöglichkeiten von drei Polymethylbenzolen

gangsstoffe und Produkte ermöglichen. So wurde in der ersten Phase der Arbeit eine gaschromatographische Methode zur Bestimmung der einzelnen C_9 - und C_{10} -Aromaten entwickelt.

Die Methode wurde auf Grund einer Publikation von TA-CHUANG LO CHANG und KARR [3] ausgearbeitet, in der die Verfasser für Apiezon L Trennphase feststellen, daß die Logarithmen der relativen Retentionen der einzelnen Alkyl-Aromaten, dargestellt gegen die Siedepunkte für die C_8 -, C_9 - bzw. C_{10} -Alkyl-Benzole je eine Gerade ergeben.

Bei derselben Kolonnenfüllung und Arbeitsparameter sind die Geraden parallel.

Wir haben festgestellt, daß der oben erwähnte Zusammenhang nicht nur für die apolare Apiezon L Phase, sondern auch für Polyäthylen-Glykol-Adipat (PEGA) Trennphase gültig ist [4].

Mit der Hilfe einiger C₈-, C₉- und C₁₀-Alkylbenzol-Modelle wurden bei 120 °C Chromatogramme aufgenommen und die auf Toluol bezogenen relativen Retentionen bestimmt. Die Logarithmen der relativen Retentionen, dargestellt gegen die Siedepunkte der entsprechenden Verbindungen, liegen an drei Geraden (Abb 2).

Die mit gefüllter Kolonne arbeitenden gaschromatographischen Bestimmungen wurden im Laufe der ganzen Forschung an PEGA-Trennphase unter den folgenden Meßbedingungen durchgeführt:

Kolonnenlänge: 3,6 M

Kolonnen Durchmesser: 6 mm

Füllung: 10 % PEGA auf Rysorb C Träger mit 0,2—0,3 mm Korngröße

Temperatur: von 40 °C bis 120 °C laut eines Temperaturprogrammes

Mit dieser Methode konnten die C₉-Aromaten und die Tetramethylbenzole gut bestimmt werden (Selbstverständlich haben sich das Meta- und Para-Ethyl-toluol an der PEGA-Phase nicht getrennt). Mit der so ausgearbeiteten Methode wurden z. B. 1970 die Mengen der Trimethylbenzole und des Durols in Reformaten aus ungarischen Betrieben gemessen [3].

In der nächsten Phase der Arbeit wurde zur eingehenden Analyse der Reformate Kapillare Gaschromatographie benutzt. Die Trennphase in der 50 m langen Kapillarkolonnen war Squalan. Mit dieser Methode wurden die in der Tafel 1 zusammengestellten Daten, wo wir die detaillierte Aromatenzusammensetzung in verschiedenen, aus den Komárom Erdölraffineriewerke stammenden Reformaten sehen (Tafel 1).

In dieser Tafel sieht man, daß neben den C₉-Aromaten auch 18 Isomere der C₁₀-Aromaten bestimmt werden konnten. Aus Tafel 1 ist es auch ersichtlich, daß 1,2,4-Trimethylbenzol unter den Gesamtaromaten einen bedeutenden Platz einnimmt. In den hier gezeigten Reformaten ist der 1,2,4-Trimethylbenzolgehalt rund der Zweifache des Ethylbenzolgehaltes und höher als der o-Xylolgehalt (Selbstverständlich sind diese Proportionen auch von den Siedegrenzen des Ausgangsbenzins abhängig). Es kann noch weiter festgestellt werden, daß das Durol unter den C₁₀-Aromaten leider keinen hervorragenden Platz einnimmt, innerhalb dieser Gruppe kommen 1,2-Dimethyl-4-ethylbenzol und 1-Methyl-3-n-propylbenzol in verhältnismäßig großen Mengen vor.

Im Besitz der bisher erwähnten gaschromatographischen Methoden wurden mit einzelnen, reinen Kohlenwasserstoffen und mit Benzinfraktionen

Tafel 1

Der Anteil der einzelnen Aromaten bezogen auf Gesamtaromaten, in Reformaten aus der Komárom Erdölraffineriewerke

Komponent	Gew.-% bezogen auf Gesamtaromaten Bezeichnung der Probe			
	A	B	C	D
Benzol	4,6	5,9	4,5	4,6
Methylbenzol	15,1	15,2	13,4	18,0
Äthylbenzol	5,4	4,2	5,5	5,9
1,4-Dimethylbenzol	18,7	18,6	19,8	20,3
1,3-Dimethylbenzol				
1,2-Dimethylbenzol	5,8	7,2	6,9	6,5
C ₈ Aromaten	29,9	30,0	32,2	32,7
Isopropylbenzol	0,4	0,4	0,5	0,6
n-Propylbenzol	2,2	2,1	2,0	2,1
1-Methyl-3-Äthylbenzol	5,4	5,9	4,9	5,7
1-Methyl-4-Äthylbenzol	2,9	2,9	3,0	2,9
1-Methyl-2-Äthylbenzol	2,9	2,9	2,0	2,8
1,3,5-Trimethylbenzol	2,5	3,8	2,5	2,6
1,2,4-Trimethylbenzol	10,5	9,3	10,4	9,6
1,2,3-Trimethylbenzol	3,6	2,9	3,2	2,9
Indan	0,7	0,6	0,6	0,5
C ₉ Aromaten	31,1	30,8	29,1	29,7
iso-Butylbenzol	0,4	0,1	0,1	0,2
1-Methyl-3-iso-Propylbenzol	0,7	0,4	0,6	0,7
1-Methyl-2-iso-Propylbenzol	0,2	0,1	0,1	—
1,3-Diäthylbenzol	1,0	1,0	1,0	0,8
1-Methyl-3-n-Propylbenzol	2,3	2,1	2,5	2,1
n-Butylbenzol	0,8	0,6	1,1	0,3
1,2-Diäthylbenzol	1,5	1,5	1,8	1,4
1-Methyl-4-n-Propylbenzol				
1-Methyl-2-n-Propylbenzol	0,7	0,7	1,1	1,7
1,3-Dimethyl-5-Äthylbenzol	1,9	1,9	2,0	1,4
1,4-Dimethyl-2-Äthylbenzol	1,4	1,4	1,5	1,0
1,3-Dimethyl-4-Äthylbenzol	1,3	1,2	2,5	0,9
1,2-Dimethyl-4-Äthylbenzol	2,5	1,9	1,3	1,8
1,2-Dimethyl-3-Äthylbenzol	0,4	0,2	0,5	0,5
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	1,2	1,0	1,2	0,9
1,2,3,5-Tetramethylbenzol	1,6	1,7	2,0	1,2
1-Methyl-3,5-Diäthylbenzol	0,2	0,4	0,1	0,2
5-Methylindan	0,3	0,5	0,3	0,1
1-Methyl-3,4-Diäthylbenzol	0,1	0,2	Spuren	Spuren
1,2,3,4-Tetramethylbenzol	0,5	0,4	0,5	0,3
C ₁₀ Aromaten	18,4	17,1	20,2	14,5
Nicht identifiziert	0,9	1,0	0,6	0,5
Gesamtaromaten	100,0	100,0	100,0	100,0

zahlreiche Reformingversuche durchgeführt, um die Wirkungen der technologischen Parameter zu ermitteln. Die reinen Kohlenwasserstoffe waren C₉—C₁₀-Alkyl-Cyklohexane, Alkyl-Cyklopentane, iso- und normal-Paraffine. Diese Versuche sind nötig, um die Wirkung der technologischen Parameter durch die so vereinfachten Reaktionsmöglichkeiten besser zu verstehen.

Auf Grund der Reformingversuche mit reinen Kohlenwasserstoffen und Benzinfraktionen wurden zahlreiche Erkenntnisse von technologischem Charakter ermittelt, die in mehreren Publikationen beschrieben sind [5, 6, 7, 8]. Mit diesen Erkenntnissen möchten wir uns hier nicht befassen.

Bei der Mehrheit der Reformingversuche war die Effektivität der Trennung der Gaschromatographie mit gefüllter Kolonne ausreichend, um technologische Aussagen machen zu können.

Was aber die Reaktionswege anbelangt, erheben sich hier zahlreiche Fragen, besonders bei dem Reforming von normal-Paraffinen. Bei diesen Versuchen ist sogar die oben erwähnte gaschromatographische Methode mit Kapillarkolonne nicht genügend an sich, denn nicht nur die detaillierte Kenntnis der Aromatenzusammensetzung ist erforderlich, sondern auch andere Komponenten des Reformates sollen bestimmt werden. Nehmen wir z. B. das Reforming des n-Nonans.

Die Analyse eines bei dem Reforming des n-Nonans erhaltenen Reformates wird in Tafel 2 gezeigt, zusammen mit den Parametern der Reforming. Die Analyse erfolgte hier mit Gaschromatographie an einer mit PEGA-Trennphase gefüllter Kolonne (Tafel 2).

Die zwei Produkte der Dehydrozyklisierung des n-Nonans sind o-Äthyltoluol und n-Propylbenzol. Diese zwei Aromaten sind zwar im Produkt in bedeutenden Mengen vorhanden und ihr Anteil innerhalb der C₉-Aromaten ist größer als die thermodynamischen Gleichgewichtswerte, aber man sieht, daß auch andere (besonders C₉)-Aromaten im Produkt in bedeutenden Mengen zu finden sind, z. B. Pseudokumol, m- und p-Äthyltoluol usw. Es erhebt sich also die Frage, ob die Aromaten, die sich nicht mit der Dehydrozyklisierung des n-Nonans bilden können, mit der Isomerisierung des o-Äthyltoluols oder des n-Propylbenzols entstehen, oder findet die Isomerisierung des n-Nonans vor der Dehydrozyklisierung statt und bilden sich die übrigen Aromaten mit dem Ringschluß der entsprechenden Isoparaffine?

Zur Beantwortung dieser Frage braucht man die eingehende Analyse des Reformates. Das kann mit der Identifikation der Peaks auf dem mit Kapillarkolonne erhaltenen Gaschromatogramm mit der Hilfe von Massenspektrometrie, also mit der Hilfe der sog. GC/MS Technik erreicht werden. Hier möchten wir erwähnen, daß auch die Richtigkeit der Identifikation der in der Tafel 1 angegebenen Verbindungen bzw. Peaks mit einigen auf dem GC/MS System LKB-9000 der Prager Hochschule für Chemische Technologie durchgeführten Messungen kontrolliert wurde.

Tafel 2

Zusammensetzung eines, bei dem Reforming des n-Nonans erhaltenen Reformates

Reaktionsbedingungen des Reforming:

Temperatur: 531 °C (isothermisch)

Druck: $14,7 \cdot 10^5$ Pa (15 kp/cm²)

Wasserstoff: Kohlenwasserstoff Molverhältnis: 5 : 1

Katalysatorbelastung: 3 vol/vol.h

Katalysator: E-601

Komponent	Gew.-% im Reformat
n-Nonan (unkonvertiert)	13,5
Benzol	0,4
Toluol	2,4
Äthylbenzol	1,7
m/p-Xylol	3,7
iso-Propylbenzol	0,6
o-Xylol	1,4
n-Propylbenzol	4,5
m/p-Äthyltoluol	10,7
Mesitylen	1,1
o-Äthyltoluol	9,3
Pseudocumul	7,4
Hemellitol	2,5
Indan	1,0
C ₈ Aromaten	6,8
C ₉ Aromaten	37,1
C ₁₀ Aromaten	—
Gesamtaromaten	46,7
Reformatanfall als Gew.-% des Einsatzes	80,7

An unserem Lehrstuhl arbeitet seit 1976 ein GC/MS Gerät des Typs Finnigan 3200. Mit dieser Einrichtung wurden die bei dem Reforming des n-Nonans erhaltenen Reformate untersucht. Die Gaschromatogramme wurden in einer 110 m langen Kapillarkolonne bei 75 °C aufgenommen. Die Trennphase war Squalan.

In Tafel 3 sehen wir die Resultate einer eingehenden Analyse derselben Probe, die in Tafel 2 gezeigt wurde. Diese Analyse wurde mit GC/MS-Technik durchgeführt (Tafel 3).

Man kann feststellen, daß statt der 15 Komponenten in Tafel 2 hier zahlreiche iso- und normal-Paraffine und auch Cycloparaffine, insgesamt 54 Komponenten, bestimmt werden konnten. Die Mengen der mit zwei verschiedenen gaschromatographischen Methoden bestimmten Aromaten zeigen eine gute Übereinstimmung.

Tafel 3

Eingehende Analyse des in Tafel 2 gezeigten Reformates mit der Hilfe der GC/MS-Technik

Komponent	Gew.-% im Reformat
2-Methylpentan	0,1
3-Methylpentan	0,2
n-Hexan	0,6
Methylcyklopentan	0,2
Benzol	0,3
2-Methylhexan	0,9
3-Methylhexan	1,3
3-Äthylpentan	0,2
Dimethylcyklopentan	0,2
n-Heptan	1,8
2,2-Dimethylheptan	0,1
Trimethylcyklopentan	0,1
2,5-Dimethylhexan	0,1
Äthylcyklopentan	0,1
Toluol	2,6
2,3-Dimethylhexan	0,1
2-Methylheptan	0,3
4-Methylheptan	0,2
3-Methylheptan	0,5
3-Methyl-3-Äthylpentan	0,1
Trimethylcyklopentan	0,1
Trimethylcyklopentan	0,1
n-Oktan	0,6
Cykloheptan	0,1
2,2,3-Trimethylhexan	0,5
2,5-Dimethylheptan	0,8
2,4,4-Trimethylhexan	0,2
2,6-Trimethylheptan	0,5
2,4-Dimethylheptan	2,1
Äthylbenzol	1,7
2-Methyl-3-Äthylhexan	0,6
p-Xylol	0,7
m-Xylol	2,9
4-Methyloktan	1,8
2,3,4-Trimethylhexan	4,1
2-Methyloktan	5,2
3-Methyloktan	6,1
3-Äthylheptan	1,6
o-Xylol	1,5
Dialkylcyklopentan	0,5
Äthylcyklopentan	0,6
1,2-Dimethylcyklohexan	0,1
Äthylcyklopentan	0,4
n-Nonan	14,5

Komponent	Gew.% im Reformat
1,1,3-Trimethylcyclopentan	0,1
n-Propylbenzol	5,2
n-Butylcyclopentan	0,2
m-Äthyltoluol	6,2
p-Äthyltoluol	5,0
o-Äthyltoluol	9,3
Mesitylen	1,3
Pseudocumol	7,4
Hemellitol	2,2
o-Methylstyrol	2,6
Identifizierte Paraffine	45,1
Identifizierte Cykloparaffine	2,8
Identifizierte Aromaten (mit o-Methylstyrol)	48,9
Unidentifizierte Kohlenwasserstoffe	3,2

Aus Tafel 3 sieht man, daß im Reformat unter den Komponenten einige C_9 -Isoparaffine in bedeutenden Mengen vorkommen (so z. B. die drei Äthyl-oktan Isomere, 2,3,4-Trimethylhexan, 2,4-Dimethylheptan usw.).

Die Mengen dieser Iso-paraffine vermindern sich mit der Verminderung der Raumgeschwindigkeit, d. h. mit der Verlängerung der Verweilzeit, während die Menge der aus diesen Isoparaffinen ableitbaren Aromaten zunimmt (Tafel 4).

Auf diesem Grund kann die Frage über die Reihenfolge der Isomerisierung und Dehydrozyklisierung wenigstens teilweise beantwortet werden. Eine Isomerisierung findet vor der Dehydrozyklisierung des n-Nonans statt und die übrigen C_9 -Aromaten neben e-Äthyltoluol und n-Propylbenzol können sich auch mit der Dehydrozyklisierung dieser Isoparaffine bilden. Natürlicherweise kann damit die Isomerisierung der schon vorhandenen Aromaten nicht ausgeschlossen werden.

Aus dieser detaillierten Produktanalyse kann man auch darauf folgen, daß sich die C_6 — C_8 -Aromaten nicht nur durch die Entalkylierung der C_9 -Aromaten, sondern auch durch die Dehydrozyklisierung der anwesenden C_6 — C_8 -Paraffine (3-Methylhexan, n-Heptan) bilden können. Die C_6 — C_8 -Paraffine entstehen durch die Hydrospaltung des n-Nonans.

Die Äthyl-Cyclopentane, die in kleinen Mengen im Reformat zu finden sind, sind Zwischenprodukte der C_5 -Dehydrozyklisierung des n-Nonans und der aus n-Nonan entstandenen Isoparaffine und weisen darauf hin, daß die C_5 -Dehydrozyklisierung sogar bei einem Paraffin mit verhältnismäßig hoher Kohlenstoffzahl (n-Nonan) neben der C_3 -Dehydrozyklisierung noch immer eine bedeutende Rolle spielt.

Tafel 4

Isomerisierung und Aromatisierung bei dem Reforming des n-Nonans

Reaktionsbedingungen des Reforming:

Temperatur: 531 °C (isothermisch)

Druck: 14,7 · 10⁵ Pa (15 kp/cm²)

Wasserstoff: Kohlenwasserstoff Molverhältnis: 5 : 1

Katalysator: E-601

Katalysatorbelastung vol/vol · hr	1,5	3	5
<i>Komponent</i>	<i>Konzentration im Reformat Gew.-%</i>		
2-Methyloktan	2,9	5,2	8,1
3-Methyloktan	1,7	6,1	7,1
4-Methyloktan	0,9	1,8	2,2
C ₉ -Aromaten (ohne Indan)	46,0	36,1	17,0
Gesamtaromaten	61,3	46,7	21,1
Reformatanfall als Gew.-% des Einsatzes	70,1	80,7	91,2

Es ist sehr interessant, daß im Reformat auch eine ungesättigte Verbindung, nämlich das o-Methylstirol, vorkommt, und zwar in einer relativ bedeutenden Konzentration. Diese Verbindung ist das Zwischenprodukt der Dehydrozyklisierung des n-Nonans zu Äthyltoluol, sollte aber in dem letzten Schritt der Reaktion gesättigt werden. Daß ein Teil des o-Methylstyrols doch ungesättigt bleibt, kann wahrscheinlich mit der aus der konjugierten Doppelbindung folgenden Stabilität erklärt werden.

Die erwähnten Aussagen zeigen, daß die eingehende Produktanalyse über die technologisch unmittelbar wichtigen Kenntnissen hinaus auch wertvolle wissenschaftliche Informationen darbietet. Die eingehende Produktanalyse kann aber nur mit der Hilfe von hocheffektiven instrumentalanalytischen Methoden, z. B. mit GC/MS-Technik, erzielt werden.

Die ausgearbeiteten analytischen Methoden und ein Teil der erforschten Kenntnisse wurden auch in der Lehrtätigkeit angewandt bzw. weiterentwickelt. In diesem Themenkreis wurden 3 Diplomarbeiten, eine Facharbeit und eine Arbeit im Rahmen der Wissenschaftlichen Studentenkreis-Bewegung gefertigt.

Zusammenfassung

An dem Lehrstuhl für Chemische Technologie wurde das Thema der technologischen Forschungen zur Herstellung von C_9 – C_{10} -Aromaten 1968 begonnen. Die instrumentale Analytik spielt in dieser Forschung eine unentbehrliche Rolle. Zuerst wurde eine gaschromatographische Methode entwickelt, die zur Bestimmung aller C_9 - und der wichtigste C_{10} -Aromaten-Isomere geeignet war. Für einen großen Teil der Versuche war diese Methode genügend, um technologisch unmittelbar wichtige Kenntnisse zu ermitteln. Bei der Untersuchung der Reaktionswege, besonders aber bei dem Reforming von n-Paraffinen, erheben sich Fragen, die nur auf Grund einer eingehenden Produktanalyse beantwortet werden können. Solche Produktanalysen wurden mit der Hilfe der kombinierten Methode der Kapillargaschromatographie/Massenspektrometrie erreicht. So konnten z. B. in einem Reformat aus n-Nonan 54 Komponenten bestimmt werden. Die ausgearbeiteten analytischen Methoden wurden auch in der Lehrtätigkeit angewandt.

Literatur

1. OCKERBLOOM, N. E.: Hydrocarbon Processing **51**, 4 114 (1972)
2. ADAMS, F. H.: Hydrocarbon Processing **52**, 10 113 (1973)
3. TA CHUANG LO CHANG—KARR, O.: Anal. Chim. Acta **21**, 474 (1959)
4. ACKERMANN, L.—SZE BÉNYI, I.—VERMES, E.: Per. Polyt. Chem. Eng. **16**, 279 (1972)
5. SZE BÉNYI, I.—ACKERMANN, L.—SZÉCHY, G.—GÖBÖLÖS, S.: Acta Chimica **90**, 313 (1976)
6. SZE BÉNYI, I.—SZÉCHY, G.: Acta Chimica **98**, 115 (1978)
7. SZE BÉNYI, I.—SZÉCHY, G.—ACKERMANN, L.—GÖBÖLÖS, S.: Per. Polyt. Chem. Eng. **22**, 49 (1978)
8. SZE BÉNYI, I.—SZÉCHY, G.—ISAÁK, L.: Per. Polyt. Chem. Eng. **24**, 113 (1980)

Prof. Dr. Imre SZE BÉNYI
Dr. Gábor SZÉCHY
Dr. László ACKERMANN
László VIDA

} H-1521 Budapest

PRINTED IN HUNGARY

Akadémiai Nyomda, Budapest