

BILDUNG VON HÖHEREN ALKYL BENZOLEN BEI DER REFORMING VON BENZINFRAKTIONEN AN EINEM BIMETALLISCHEN KATALYSATOR

Von

I. SZEBÉNYI, G. SZÉCHY, L. ACKERMANN und S. GÖBÖLÖS

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 28. Januar, 1977

Die höheren Alkylbenzole haben zahlreiche potentielle Verwendungsmöglichkeiten [1]. Unter diesen Verbindungen sind einige Polymethylbenzole, die als Ausgangsstoffe zur Herstellung von hochwertigen Alkydharzen, Polyester und Weichmachern dienen können [2]. 1974 berichteten die Verfasser über die Konzentrationen einiger Polymethylbenzole, die in an einem industriellen Pt—Al₂O₃-Katalysator reformierten Benzinfraktionen zu finden sind [3].

Damals wurden schon in vielen Betrieben nicht diese, sondern die bimetalischen Pt—Re—Al₂O₃-Katalysatoren benutzt. Die Erscheinung der bimetalischen Katalysatoren im Jahre 1968 eröffnete ein neues Kapitel in der Geschichte der katalytischen Reformierung. Die Zugabe von Rhenium zum Katalysatorsystem ergab nämlich einen so stabilen Kontakt, daß der Druck beim Verfahren wesentlich [auf 10–20 kp/cm², in manchen Fällen unter 10 kp/cm²] herabgesetzt werden konnte, ohne eine Verkürzung der bei Pt—Al₂O₃-Katalysatoren üblichen Produktionsperioden zu verursachen [4, 5]. Es ist seit langer Zeit bekannt, daß der niedrige Druck die Bildung der Aromaten beim Reformingprozeß begünstigt. Das thermodynamische Gleichgewicht der Kohlenwasserstoffsysteme ist nämlich bei niedrigem Druck gegen die Aromaten verschoben.

So bestand im Laufe der Ausgestaltung und Entwicklung der Technologien der katalytischen Reformierung immer ein Bestreben, den Verfahrensdruck herabzusetzen. Diesem Bestreben wurden aber durch die Stabilität des Katalysators Grenzen gesetzt, denn die früheren Reforming-Katalysatoren verloren bei niedrigem Druck sehr schnell ihre Aktivität, und so verkürzte sich die Produktionsperiode.

Durch die Zugabe von Rhenium wurde diese Lage verbessert. Die Wirkung des Rheniums besteht wahrscheinlich darin, daß durch die Verminderung der Dehydrierungsaktivität des Platins das Gleichgewicht zwischen der Dehydrierungs- und der Azidfunktion des Katalysators für eine längere Zeit bestehen bleibt [6].

Ein zusätzlicher Vorteil der Pt—Re—Al₂O₃-Katalysatoren besteht darin, daß sie nach geringerer Modifikation der Anlagen auch in schon bestehenden Betrieben anwendbar sind.

So versprach die Untersuchung der Bildung der Polymethylbenzole (und im allgemeinen der C_9 - und C_{10} -Aromaten) bei der Reformierung an einem industriellen Pt—Re— Al_2O_3 -Katalysator bzw. unter den durch diesen Katalysator ermöglichten vorteilhaften Parameterwerten von Interesse zu sein. In letzter Zeit hatten wir die Möglichkeit, solche Versuche durchzuführen.

Das Ziel dieser Arbeit war also, die Mengen der C_9 - und C_{10} -Aromaten — hauptsächlich der Polymethylbenzole — in solchen Reformaten festzustellen, die an einem industriellen Pt—Re— Al_2O_3 -Katalysator aus dem oben erwähnten Ausgangsbenzin [3] und aus dessen Fraktionen hergestellt wurden. Außerdem sollte die Frage geklärt werden, ob sich das Verhältnis, das zwischen den einzelnen, bei der Reformierung entstehenden Polymethylbenzolen besteht, gegenüber zur Reformierung mit einem Pt— Al_2O_3 -Katalysator verändere oder nicht.

Als Ausgangsmaterial diente ein entschwefeltes Benzin mit Siedegrenzen von 75—185 °C der Donauer Erdölraffinerie (Százhalombatta). Aus diesem Benzin wurden durch einfache Destillation im Laboratorium auch zwei schwerere Fraktionen hergestellt, die neben dem Ausgangsbenzin ebenfalls dem Reformingverfahren unterzogen wurden.

Bei der Auswahl der Siedegrenzen der Fraktionen wurde der Gesichtspunkt verfolgt, eine breitere und eine verhältnismäßig engere Fraktion zu erhalten, wo in der einen die C_9 -Naphthene, in der anderen die C_{10} -Naphthene überwiegen.

Einige Untersuchungsergebnisse für das Ausgangsbenzin und die zwei Fraktionen sind in Tafel I zusammengefaßt. Die Versuche wurden in einem druckbeständigen sog. »Zwillingsreaktor« durchgeführt [7]. Der Reaktor wurde im Institut für Hochdruckforschung hergestellt. 50 cm³ industrieller Pt—Re— Al_2O_3 -Kontakt (Kommerzieller E-601 Katalysator von Kali-Chemie Engelhard Katalysatoren GmbH., Hannover) wurde bei den Versuchen verwendet. Die Versuche wurden in kontinuierlicher Arbeitsweise durchgeführt, nachdem der Katalysator nach den Hinweisen der Herstellerfirma aktiviert wurde. Die Temperatur wurde zwischen 470 und 530 °C verändert, die anderen drei technologischen Parameter wurden auf den folgenden, bei Anlagen mit Pt—Re— Al_2O_3 -Katalysator üblichen, konstanten Werten gehalten:

Druck	15 kp/cm ²
Kontaktbelastung	3 ml/ml Stunde
H ₂ : CH Molverhältnis*	5:1

Das H₂: CH Molverhältnis wurde nicht mit Gasrezirkulation, sondern mit kontinuierlicher Zuführung von frischem, elektrolytischem Wasserstoff eingestellt. Der Wasserstoff wurde vor dem Reaktor von Sauerstoffspuren befreit und getrocknet.

* Wasserstoff: Kohlenwasserstoff Molverhältnis

Tafel I
Charakteristik der Einsatzmaterialien

	Ausgangsbenzin	Aus dem Ausgangsbenzin hergestellte	
		Fraktion I	Fraktion II
ASTM-Destillation			
Siedebeginn, °C	75	126	145
10 Vol.%, °C	98	136	156
50 Vol.%, °C	129	147	163
90 Vol.%, °C	164	164	173
Sieende, °C	185	178	182
Dichte bei 20 °C	0,740	0,758	0,769
Kohlenwasserstoff Zusammensetzung,			
Gew.%			
C ₈ Paraffine	15,4	12,0	2,0
C ₉ +Paraffine	24,8	40,2	50,8
Gesamtparaffine	56,2	53,5	52,8
C ₈ Naphthene	8,6	6,9	2,5
C ₉ Naphthene	9,0	13,0	10,3
C ₁₀ +Naphthene	7,0	11,2	18,1
Gesamtnaphthene	33,2	32,4	30,9
C ₈ Aromaten	4,1	6,2	3,9
C ₉ +Aromaten	3,8	7,0	11,6
Trimethylbenzole	1,1	1,6	2,9
Gesamtaromaten	10,3	13,9	16,0
Gesamtolefine	0,3	0,2	0,3
Materialmenge, auf das Ausgangs-			
benzin bezogen, Gew.%	100,0	22,1	15,2

Die bei der Reformierung des Ausgangsbenzins ermittelten Ergebnisse sind in Tafel 2, die bei der Reformierung der Fraktion I bzw. Fraktion II erhaltenen Aromatenanfänge in Tafel 3 bzw. Tafel 4 zusammengefaßt.

Aus Tafel 2 ist es ersichtlich, daß die Temperaturerhöhung im ganzen untersuchten Bereich auf die Bildung der Aromaten im allgemeinen günstig wirkt, der Gesamtaromatenanfall erhöht sich, obwohl die Bildung der C₁₀-Aromaten durch die Erhöhung der Temperatur wenig — und eher unvorteilhaft — beeinflußt wird. Über 500 °C nahmen die in dieser Arbeit bestimmten C₁₀ Alkylbenzolanfänge — mit Ausnahme des 1-Methyl-2-n-Propylbenzols — ab.

Der Verlauf des C₉-Alkylbenzolanfalls ist in Abb. 1 dargestellt. Unter diesen Verbindungen ist das Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol) in der größten Quantität vorhanden, was aufgrund der thermodynamischen Ver-

Tafel 2

Zusammensetzung der Aromaten bei der Reformierung des Ausgangsbenzins
(Einsatz: 75 bis 185 °C)

	Temperatur der Reformierung				
	470	480	500	515	530
	Gewichts% bezogen auf Einsatz				
Benzol	1,6	1,7	2,1	2,4	2,4
Toluol	8,7	8,4	8,9	10,5	8,8
Äthylbenzol	2,3	2,4	2,8	2,9	3,3
m- und p-Xylol	7,6	8,4	10,2	11,4	12,7
i-Propylbenzol	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
o-Xylol	3,4	3,9	4,6	4,8	5,2
n-Propylbenzol	1,0	1,1	1,2	1,0	1,0
m- und p-Äthyltoluol	4,0	4,5	5,1	5,4	5,7
Mesitylen(1,3,5-Trimethylbenzol)	1,6	1,9	2,3	2,3	2,5
o-Äthyltoluol	1,5	1,6	1,7	1,4	0,9
Pseudocumol(1,2,4-Trimethylbenzol)	5,0	5,7	5,8	5,9	6,5
n-Butyl- und 1,3-Diäthylbenzol	1,7	1,9	1,5	0,9	1,0
1-Methyl-2n-Propylbenzol	0,5	0,8	0,8	0,8	0,9
Hemellitol (1,2,3-Trimethylbenzol)	1,6	1,7	1,7	1,4	1,5
Indan und 1,2-Dimethyl-4-Äthylbenzol	1,8	2,2	2,2	1,9	2,0
Inden	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2
1,2-Dimethyl 1-3-Äthylbenzol	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2
Durol(1,2,4,5-Tetramethylbenzol)	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5
i-Durol(1,2,3,5-Tetramethylbenzol)	0,9	0,8	0,9	0,8	0,8
5-Methylindan	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
Prehnithol(1,2,3,4-Tetramethylbenzol)	0,7	0,4	0,4	0,4	0,5
Aromaten C ₆ - C ₁₃	45,5	48,5	54,0	55,0	58,1
C ₉ -Aromaten	14,9	16,7	18,1	17,6	18,4
C ₁₀ -Aromaten	6,5	6,9	7,0	5,4	6,1

hältnisse auch erwartet wurde. Bei 530 °C ergab sich ein Pseudocumol-Anfall von 6,3 Gew.%, der im Reformat einer Konzentration von 8,3 Gew.% entspricht.

Der C₉-Aromatenanfall betrug 14,9 Gew.% bei 470 °C und 18,4 Gew.% bei 530 °C. Aus Abbildung 1 ist es ersichtlich, daß die Erhöhung der Temperatur über 500 °C die Bildung nicht aller C₉-Aromaten vorteilhaft beeinflusst, so nehmen die Anfälle von Hemellitol (1,2,3-Trimethylbenzol) und o-Äthyltoluol mit steigender Temperatur ab, und auch die n-Propylbenzol- und Mesity-

Tafel 3

Zusammensetzung der Aromaten bei der Reformierung der Fraktion I.
(Einsatz: 126 bis 178 °C)

	Temperatur der Reformierung				
	470	480	500	515	530
	Gewichts%, bezogen auf Einsatz				
Benzol	1,1	0,5	—	—	—
Toluol	5,6	4,9	6,3	7,0	6,2
Äthylbenzol	2,9	3,0	3,3	3,4	3,1
m- und p-Xylol	8,7	8,6	11,3	11,8	10,3
i-Propylbenzol	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1
o-Xylol	4,3	4,2	4,8	5,0	4,2
n-Propylbenzol	1,5	1,4	1,1	1,1	0,9
m- und p-Äthyltoluol	5,8	6,1	6,6	6,9	6,2
Mesitylen(1,3,5-Trimethylbenzol)	2,3	2,6	3,1	3,3	3,0
o-Äthyltoluol	2,3	1,9	1,4	1,5	1,1
Pseudocumol(1,2,4-Trimethylbenzol)	9,3	9,3	10,3	10,1	8,5
n-Butyl und 1,3-Diäthylbenzol	1,5	1,5	0,8	0,8	0,8
1-Methyl-2n-Propylbenzol	0,6	0,9	1,0	0,8	0,7
Hemellitol (1,2,3-Trimethylbenzol)	2,6	2,5	2,3	1,9	1,5
Indan	0,6	0,6	0,7	0,6	1,6
1,2-Dimethyl-4-Äthylbenzol	1,7	1,8	1,7	1,4	
Inden	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
1,2-Dimethyl-3-Äthylbenzol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
Durol(1,2,4,5-Tetramethylbenzol)	0,9	0,9	1,1	1,1	0,6
i-Durol(1,2,3,5-Tetramethylbenzol)	1,5	1,5	1,5	1,3	1,1
5-Methylindan	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Prehnitol(1,2,3,4-Tetramethylbenzol)	1,0	0,6	0,7	0,7	0,6
Aromaten C ₆ —C ₁₀	54,6	53,5	58,4	59,3	51,9
C ₉ -Aromaten	24,0	24,1	25,0	24,9	21,5
C ₁₀ -Aromaten	7,3	8,0	6,9	6,9	5,4

lenanfalle (1,3,5-Trimethylbenzol) werden von der Temperatur praktisch kaum beeinflusst. Die immer sehr kleinen Mengen von i-Propylbenzol können als von der Reformierungstemperatur unabhängige, konstante Werte betrachtet werden. In Tafel 5 wurde die Verteilung der C₉-Aromaten in den Reformaten bei 470 und 515 °C mit dem thermodynamischen Gleichgewicht verglichen. Es ist aus Tafel 5 ersichtlich, daß die Verteilung der C₉-Aromaten in dem aus dem Ausgangsbenzin stammenden Reformat das Gleichgewicht bereits bei 470 °C

Tafel 4

Zusammensetzung der Aromaten bei der Reformierung der Fraktion II
(Einsatz: 145 bis 182 °C)

	Temperatur der Reformierung				
	470	480	500	515	530
	Gewichts%, bezogen auf Einsatz				
Benzol	1,7	0,7	1,5	1,9	2,0
Toluol	5,9	5,7	5,4	6,3	6,2
Äthylbenzol	2,0	1,6	1,7	1,8	1,7
m- und p-Xylol	5,3	4,8	6,3	7,2	7,4
i-Propylbenzol	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4
o-Xylol	2,5	2,6	3,3	3,5	3,5
n-Propylbenzol	1,9	1,8	1,7	1,4	1,2
m- und p-Äthyltoluol	6,0	6,6	7,1	7,5	6,9
Mesitylen(1,3,5-Trimethylbenzol)	2,7	2,9	3,5	3,5	3,6
o-Äthyltoluol	2,8	2,8	2,3	2,2	1,9
Pseudocumol(1,2,4-Trimethylbenzol)	9,4	9,7	10,6	11,3	10,2
n-Butyl- und 1,3-Diäthylbenzol	3,2	3,6	2,9	2,4	2,4
1-Methyl-2n-Propylbenzol	1,3	1,4	1,7	1,8	1,8
Hemellitol(1,2,3-Trimethylbenzol)	3,2	3,0	2,8	2,5	2,3
Indan	1,1	4,0	4,2	4,1	3,9
1,2-Dimethyl-4-Äthylbenzol	3,0				
Inden	0,2	0,5	0,5	0,2	0,2
1,2-Dimethyl-3-Äthylbenzol	0,3	0,3	0,5	0,1	0,1
Durol(1,2,4,5-Tetramethylbenzol)	1,3	1,4	1,2	1,1	1,0
i-Durol (1,2,3,5-Tetramethylbenzol)	2,0	2,3	2,6	1,8	1,4
5-Methylindan	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
Prehnithol (1,2,3,4-Tetramethylbenzol)	1,2	1,0	1,0	0,8	0,8
Aromaten C ₆ —C ₁₀	57,5	57,2	61,2	62,2	60,3
C ₉ -Aromaten	26,3	27,0	28,3	28,6	26,5
C ₁₀ -Aromaten	13,5	14,1	14,2	12,2	11,5

ziemlich gut annähert, aber die Übereinstimmung ist bei 515 °C noch besser. Die kleineren Abweichungen können sich auch aus experimentellen bzw. aus analytischen Fehlern ergeben.

Bei der Reformierung der Fraktion I haben von den C₉-Aromaten die Hemellitol-, o-Äthyltoluol-, und n-Propylbenzolanfälle im ganzen untersuchten Bereich mit steigender Temperatur abgenommen (s. Tafel 3). Es ist aber auffallend, daß hier — im Gegensatz zum Ausgangsbenzin — die Erhöhung der

Tafel 5

Verteilung der C₉-Alkylbenzole in Gew.%

	Temperatur 470 °C				Temperatur 515 °C			
	Thermodynamisches Gleichgewicht	Reformat			Thermodynamisches Gleichgewicht	Reformat		
		aus Ausgangsbenzin	aus Fraktion I	aus Fraktion II		aus Ausgangsbenzin	aus Fraktion I	aus Fraktion II
Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol)	38,6	33,4	38,8	35,8	35,7	33,6	38,8	39,4
Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol)	13,6	11,0	9,4	10,1	12,8	12,8	12,6	12,2
Hemellitol (1,2,3-Trimethylbenzol)	9,3	10,5	10,7	12,2	9,5	8,2	8,4	8,8
m- und p-Äthyltoluol	28,4	27,0	24,3	22,7	30,0	30,4	29,1	26,1
o-Äthyltoluol	6,6	10,3	9,4	10,7	7,5	8,1	6,1	7,6
i-Propylbenzol	1,0	1,3	1,3	1,4	1,2	1,2	0,6	1,1
n-Propylbenzol	2,5	6,5	6,1	7,1	3,3	5,7	4,4	4,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Reformierungstemperatur über 515 °C den Gesamtaromatenanfall ausgesprochen ungünstig beeinflusst, und sich die C₉-Aromatenanfänge sogar zwischen 500 und 515 °C kaum verändern. In diesem Fall ist es also unzweck-

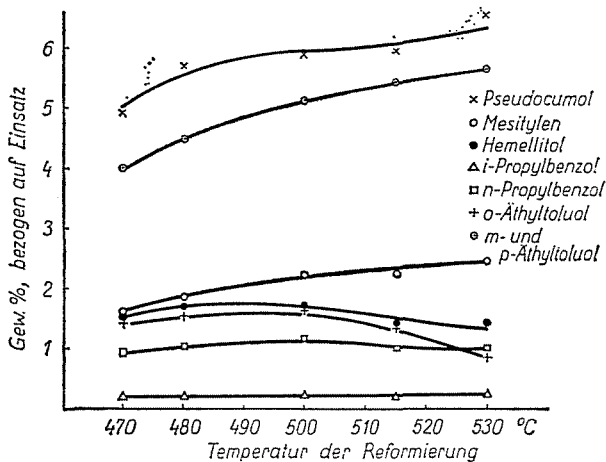


Abb. 1. Zusammensetzung der C₉-Alkylbenzole bei der Reformierung des Ausgangsbenzins
Einsatz: (Benzin 75 bis 185 °C)

mäßig, die Reformierung über 500 °C durchzuführen. Die Ursache liegt darin, daß Fraktion I ein höheres Durchschnittsmolekulargewicht besitzt als das Ausgangsbenzin und dadurch auch eine größere Neigung zur Hydrosplaltung aufweist. So nimmt die Menge des Reformats über 500 °C mit zunehmender Temperatur stark ab, und obwohl die Konzentration der meisten C₉-Aromaten im Reformat noch leicht zunimmt, ergeben sich durch die Abnahme der Menge des Reformats kleinere Aromatenmengen. Aus der Fraktion I haben sich bei 470 °C 24,0 Gew.%, bei 500 °C 25,0 Gew.% und bei 530 °C 21,5 Gew.% C₉-Aromaten ergeben. Bei 500 °C liegt der Pseudocumolanfall bei 10,3 Gew.%, der einer Konzentration von 13,6 Gew.% im Reformat entspricht. Aus einem solchen Reformat kann die Gewinnung des Pseudocumols auch in industriellem Maßstab rentabel sein.

Vergleicht man die Polymethylbenzolanfälle bei der Reformierung der Fraktion I an einem Pt—Al₂O₃ und an einem Pt—Re—Al₂O₃-Katalysator (Abb. 2), sieht man, daß die an dem bimetallicen Katalysator erhaltenen Pseudocumol- und Mesitylen-Anfälle den mit der Anwendung eines Pt—Al₂O₃ Kontaktes erhaltenen gegenüber mehr als doppelt so hoch sind. Zu bemerken ist, daß die Versuche mit dem Pt—Al₂O₃-Katalysator (RD-150 C) bei 30 kp/cm² Druck und mit 9,2 : 1 H₂ : CH Molverhältnis durchgeführt wurden. Die Kontaktbelastung und die sonstigen experimentellen Bedingungen stimmten mit denen der bimetallicen Reformierung überein. Es ist von Interesse zu bemerken, daß der Aromatenanfall bei der Anwendung eines Pt—Al₂O₃-Katalysators über 515 °C nicht abnimmt, und der Pseudocumolanfall sogar

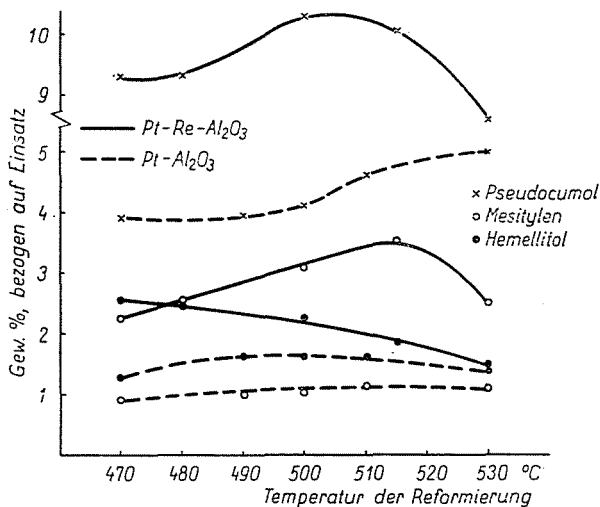


Abb. 2. Trimethylbenzole bei der Reformierung der Fraktion I mit einem Pt—Al₂O₃- und einem Pt—Re—Al₂O₃-Katalysator

zugenommen hat. Einen, auf das ganze Temperaturbereich geltenden Rückgang des Hemellitolanfalls kann man bei einem Pt—Al₂O₃-Katalysator auch nicht beobachten, und es wurde sogar mit diesem Katalysator mehr Hemellitol als Mesitylen erhalten, während das Verhältnis dieser Verbindungen in dem bei Anwendung des bimetallischen Katalysators erhaltenen Reformat umgekehrt ist.

In Tafel 6 wurde die Verteilung der mit den beiden Katalysatorotypen erhaltenen Trimethylbenzole mit dem thermodynamischen Gleichgewicht bei 500 °C verglichen. Hier sieht man, daß bei dem Pt—Al₂O₃-Katalysator die Hemellitol- und Mesitylenanfänge dem Gleichgewicht gegenüber gerade umgekehrt sind. Die mit dem bimetallischen Katalysator erhaltene Verteilung nähert also das Gleichgewicht besser an, obwohl die Verteilung hier zugunsten des Pseudocumols ein wenig verschoben ist. Das umgekehrte Verhältnis zwischen Hemellitol und Pseudocumol sieht man auch bei dem bimetallischen Katalysator, aber nur bei 470 °C (s. Abb. 2 und Tafel 5). Der Verlauf der C₁₀-Aromatenanfänge ist ähnlich wie bei der Reformierung des Ausgangsbenzins. Die Temperaturerhöhung hat eine geringe und eher ungünstige Wirkung auf die Anfänge dieser Verbindungen. Diese ungünstige Wirkung kann mit der verhältnismäßig starken Neigung der C₁₀-Verbindungen zur Hydrosplaltung und mit der Entalkylierung der C₁₀-Aromaten erklärt werden, die zu Aromaten mit einer niedrigen C-Zahl führt. Auf die Entalkylierung kann daraus geschlossen werden, daß die Konzentration der C₁₀-Aromaten im Reformat schon abnimmt, als die der anderen Aromaten noch wächst. Unter den C₁₀-Aromaten kommen als einzelne Verbindungen 1,2-Dimethyl-4-Äthylbenzol und Isodurool in der größten Menge vor. Die Verteilung der Tetramethylbenzole entspricht im großen und ganzen dem thermodynamischen Gleichgewicht (Tafel 7). Bei 470 °C ergeben sich 7,3 Gew.%, bei 500 °C 6,9 Gew.% und bei 530 °C 5,4 Gew.% C₁₀-Aromaten aus der Fraktion I.

Tafel 6

Verteilung der Trimethylbenzole bei der Reformierung mit einem Pt—Al₂O₃ und einem Pt—Re—Al₂O₃-Katalysator in Gew.%

	Temperatur 500 °C		
	Thermodynamisches Gleichgewicht	Reformat aus Fraktion I hergestellt an Katalysator	
		Pt—Al ₂ O ₃	Pt—Re—Al ₂ O ₃
Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol)	61,0	60,3	65,6
Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol)	22,8	16,2	19,8
Hemellitol (1,2,3-Trimethylbenzol)	16,2	23,5	14,6
	100,0	100,0	100,0

Bei der Reformierung der Fraktion II wurden ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet wie bei der Fraktion I (Tafel 4). Über 515 °C tritt auch in diesem Falle der Rückgang der Aromatenanfalle infolge von Hydrosplaltung ein, aber schon zwischen 500 und 515 °C ist die Zunahme des Aromatenanfalls gering, so daß sich die Erhöhung der Temperatur über 500 °C nicht lohnt. In Abb. 3 sind die bei der Reformierung der Fraktion II anfallenden C₉-Alkylbenzole dargestellt. Die Erhöhung der Temperatur hat auch hier eine durchgehend ungünstige Wirkung auf die Bildung des Hemellitols, des o-Äthyltoluols und des n-Propylbenzols. Aus Tafel 5 ist es ersichtlich, daß die Verteilung der C₉-Alkylbenzole das Gleichgewicht bei 470 °C weniger, bei 515 °C aber mehr annähert. Die bei 515 °C erhaltene experimentelle Verteilung weicht nur insofern von dem Gleichgewicht ab, daß sie zugunsten des Pseudocumols auf Kosten des m- und p-Äthylbenzols ein wenig verschoben ist.

Aus Fraktion II sind bei 515 °C 28,6 Gew. % C₉-Aromaten (davon 17,3 Gew. % Trimethylbenzole) angefallen. Der Pseudocumolanfall ergab sich bei dieser Temperatur zu 11,3 Gew. %, was einer Konzentration von 15,0 Gew. % im Reformat entspricht. Aus einem solchen Ausgangsmaterial kann man vorteilhaft Pseudocumol gewinnen.

In den Reformaten aus Fraktion II sind auch C₁₀-Aromaten in bedeutender Menge vorzufinden. Der Anfall dieser Verbindungen war bei 500 °C mit 14,2 Gew. % der höchste. Die Temperaturerhöhung bringt nur im Bereich von

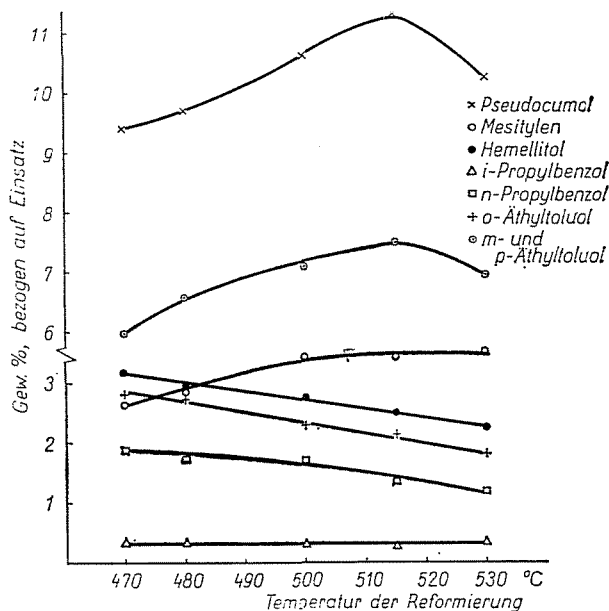


Abb. 3. Zusammensetzung der C₉-Alkylbenzole bei der Reformierung der Fraktion II (Einsatz: 145 bis 182 °C)

480—500 °C eine geringe Zunahme des Anfalls, Temperaturen über 500 °C wirken ausgesprochen ungünstig. Zur Veranschaulichung dieser Feststellung wird in Abb. 4 der Verlauf einiger C₁₀-Aromatenanfalle gezeigt. Es ist aus Abb. 4 ersichtlich, daß im ganzen Temperaturbereich des Reformingprozesses unter den Tetramethylbenzolen Isodurool in der größten Menge vorkommt. Diese Erscheinung entspricht der Tatsache, daß unter den Tetramethylbenzolen diese Verbindung die größte Stabilität hat. Bei 500 °C ergaben sich 4,7 Gew.% Tetramethylbenzole aus Fraktion II. Tafel 7 zeigt, daß die Verteilung der Tetramethylbenzole von dem thermodynamischen Gleichgewicht auch hier nicht sehr abweicht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Verteilung der C₉- und C₁₀-Aromaten von dem Siedebereich des Einsatzbenzins praktisch unabhängig ist, wenn die Einsatzbenzine aus demselben Ausgangsmaterial stammen. Zur Unterstützung dieser Feststellung wird auf Tafel 5 hingewiesen. Aus diesen Versuchen geht auch hervor, daß infolge der hohen Aktivität des Pt—Re—Al₂O₃-Katalysators schon bei 470—480 °C ein großer Aromatengehalt in den Reformaten zu finden ist, und der Aromatenanfall von den Siede-

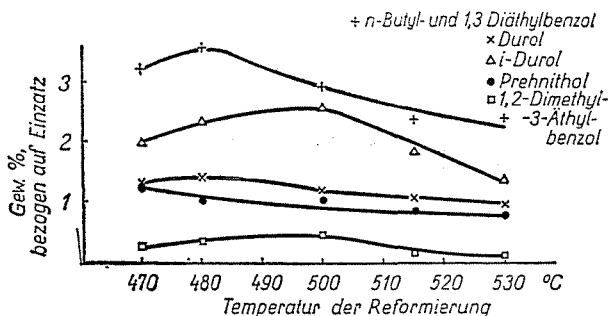


Abb. 4. Einige C₁₀-Aromaten bei der Reformierung der Fraktion II (Einsatz: 145 bis 182 °C)

Tafel 7

Verteilung der Tetramethylbenzole in Reformaten in Gew.%

	Temperatur 530 °C		
	Thermodynamisches Gleichgewicht	Reformat aus Fraktion	
		I.	II.
Durool (1,2,4,5-Tetramethylbenzol)	31,5	27,9	30,5
iso-Durool (1,2,3,5-Tetramethylbenzol)	49,9	47,4	43,6
Prehnithol (1,2,3,4-Tetramethylbenzol)	18,6	24,7	25,9
	100,0	100,0	100,0

grenzen des Einsatzbenzins stärker abhängt als von der Temperatur. Das wird in Abb. 5 gezeigt, wo die Trimethylbenzolanfälle bei der Reformierung des Ausgangsbenzins und der zwei Fraktionen aufgezeichnet sind. Aus Abb. 5 ist auch ersichtlich, daß es sich kaum lohnt, Fraktionen mit sehr engen Siedebereichen zu reformieren, denn der Trimethylbenzolanfall zeigt nur eine geringe Zunahme. Es folgt ebenfalls aus der hohen Aktivität des bimetalischen Katalysators, daß die Aromatenanfälle bei der Reformierung von Benzinfraktionen, die einen höheren mittleren Molekulargewicht besitzen, mit der übermäßigen Erhöhung der Temperatur (über 515 °C) abnehmen, weil die Hydrosplaltungsreaktionen in den Vordergrund treten. Wenn also die Zielsetzung der Reformierung die Herstellung von C₉- und C₁₀-Aromaten ist, dann ist — wenn man vernünftigerweise schwerere Fraktionen als Einsatz nimmt — die Erhöhung der Temperatur über 515 °C ungünstig, und es lohnt sich selbst kaum die Reformierung über 500 °C durchzuführen.

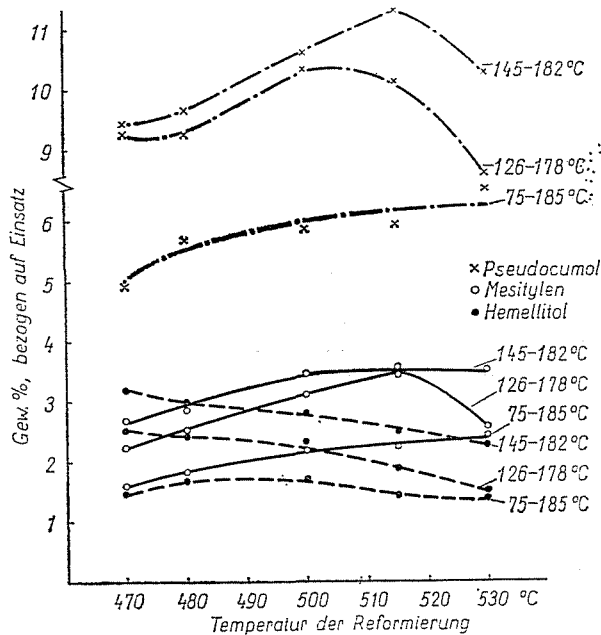


Abb. 5. Trimethylbenzole bei der Reformierung des Ausgangsbenzins und der zwei Benzinfraktionen

Zusammenfassung

Drei aus Romaschkinoer Erdöl stammende Benzinfraktionen wurden bei 470–530 °C und 15 kp/cm² reformiert.

Die Zusammensetzung der C₉-Aromatenfraktion in den erhaltenen Reformaten näherte das thermodynamische Gleichgewicht schon bei 470 °C ziemlich gut an, und bei

515 °C war die Übereinstimmung noch besser. Die Verteilung der Tetramethylbenzole in den aus der schwersten Fraktion hergestellten Reformaten weicht von dem thermodynamischen Gleichgewicht auch nicht stark ab.

Bei dem Reforming der schwereren Benzinfraktionen erwies sich die Erhöhung der Temperatur über 515 °C als ungünstig.

Aus den über 130 °C siedenden Benzinfraktionen ergibt sich ein Pseudocumol-Anfall von 10,3–11,3 Gew.%, der einer Konzentration von 13,9–15,0 Gew.% im Reformat entspricht. Solche Reformate bieten eine vorteilhafte Möglichkeit zur Gewinnung von Pseudocumol.

Die an dem bimetalischen Katalysator ermittelten Trimethylbenzol-Anfälle waren ungefähr zweimal so hoch als bei Anwendung eines Pt–Al₂O₃-Katalysators.

Literatur

1. WINGERTER, K. H.: *Chemische Technik* 14, 333 (1962)
2. OCKERBLOOM, N. E.: *Hydrocarbon Processing* 51, N° 4, 114 (1972)
3. SZEÉNYI, I.—SZÉCHY, G.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* 19, N° 1–2, 33–41 (1975)
4. BLUE, E. M.: *Hydrocarbon Processing* 48, N° 9, 141–144 (1969)
5. STORMONT, D. H.: *Oil and Gas Journal* 67, N° 17, 63–65 (1969)
6. POLLITZER, E. L.—HANSEL, V.—HAYES, S. C.: *Proceedings of the 8th World Petroleum Congress, Moscow 1971*. Applied Science Publishers, London 1971. Vol. 4. 255–261
7. HEVESI, J.: *Erdöl und Kohle* 24, 687–689 (1971)

dr. Imre SZEÉNYI

Gábor SZÉCHY

dr. László ACKERMANN

Sándor GÖBÖLÖS

} H-1521 Budapest