

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

00002423

Unser Zeichen: O.Z. 14 248.

Ludwigshafen/Rh., den 18. Juni 1943
Hb/Wg.

Verfahren zur Herstellung niedrigsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Bei der Herstellung niedrigsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe aus höhersiedenden aromatenarmen oder -reichen Ausgangsstoffen durch Druckhydrierung bei Temperaturen oberhalb 480° erhielt man bisher die grössten Ausbeuten an niedrigsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen bei verhältnismässig kleinen Verlusten durch unerwünschte Nebenreaktionen nur dann, wenn man in Gegenwart eines Katalysators arbeitete, der aus aktiver Tonerde bestand, die mit Oxyden der Metalle der 6. Gruppe versehen war.

Es wurde nun gefunden, dass man bei Verwendung eines bestimmten, über 170° siedenden Ausgangsstoffes, nämlich eines aromatenreichen, von Sauerstoff und Stickstoffverbindungen befreiten Kohlenwasserstoffgemisches innerhalb einer bestimmten Temperaturgrenze, die zwischen 390 und 440°, insbesondere 410 und 430° liegt, und innerhalb eines Druckbereiches von 200 bis 700 at den Tonerdekatalysator durch ein bestimmtes Silikat ersetzen kann, nämlich ein künstlich hergestelltes Aluminium- und bzw. oder Magnesiumsilikat, das nicht allgemein mit einem Oxyd eines Metalles der 6. Gruppe, sondern mit einem ganz bestimmten Oxyd, nämlich Molybdänoxyd, und zwar in einer Menge von 0,2 bis 10 %, insbesondere 1 bis 6 %, versehen ist.

Gerade mit diesem Katalysator werden in diesem engen und ungewöhnlich niedrigen Temperaturbereich unter der Voraussetzung, dass sauerstoff- und stickstofffreie Ausgangsstoffe verwendet werden, überraschend grosse Ausbeuten an niedrigsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen erzielt, wobei nur verhältnismässig wenig gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Unterhalb dieser Temperaturgren-

ze sinkt die Ausbeute an niedrigsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen auf die Hälfte oder weniger und oberhalb der angegebenen Grenze tritt eine um 100 bis 300 % grössere Menge an gasförmigen Kohlenwasserstoffen und ein schnelles Abklingen des Katalysators auf.

Es ist überraschend, dass man mit diesem Katalysator eine mindestens ebenso grosse oder eine noch grössere Ausbeute an niedrigsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen als mit einem Tonerdekatalysator erhält, obwohl man eine wesentlich tiefere Temperatur anwendet.

Als Ausgangsstoffe kommen Kohlenwasserstoffgemische in Frage, die über 170° , zweckmässig von 200 bis 325° , gegebenenfalls bis 370° , sieden und eine grosse Menge, insbesondere mehr als 60 %, zweckmässig über 80 %, aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Diese gewinnt man aus Kohlenerzeugnissen oder Erdölen, insbesondere Steinkohleerzeugnissen oder wasserstoffarmen, asphaltbasischen Erdölen, z.B. durch Destillation, Cracken, Extrahieren, Druckhydrieren oder Dehydrieren. Man kann auch eine verhältnismässig enge, vorwiegend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehende Fraktion, die z.B. ein Siedebereich von nur 5 bis 50° aufweist, verwenden.

Die Ausgangsstoffe sollen einen Phenolgehalt von weniger als 0,2 %, insbesondere 0,05 %, und einen Gehalt an organischen Basen von weniger als 30 mg, zweckmässig weniger als 10 mg (berechnet als NH_3 je Liter Ausgangsstoff), besitzen.

Bei höherem Gehalt an Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen müssen die Ausgangsstoffe einer chemischen oder physikalischen raffinierenden Behandlung unterzogen werden.

Zur Ausführung des Verfahrens werden die Ausgangsstoffe in Dampfform zusammen mit Wasserstoff unter einem Druck von 200 bis 700 at, insbesondere 200 bis 350 at, und bei einer Temperatur von 390 bis 440° , insbesondere 400 bis 430° , vorteilhaft etwa 415 bis 425° , über den Katalysator geleitet. Hierbei wählt man einen Durchsatz von 0,5 bis 2,5 kg, insbesondere 0,8 bis 1,5 kg, je Liter Katalysatorraum und Stunde und eine Hydriergasmenge von 0,5 bis 6 cbm, insbesondere 1 bis 3 cbm, je kg Ausgangsstoff und Stunde.

Als Katalysator verwendet man ein künstlich hergestelltes Aluminium- und bzw. oder Magnesiumsilikat, wie es z.B. in den französischen Patentschriften 841 898, 852 416, 851 354 oder in den deutschen Patentschriften 711 317, (Patentanmeldung I 62 628 IVd/23b), (Patentanmeldung I 63 044 IVd/23b), (Patentanmeldung I 63 374 IVd/23b), (Patentanmeldung I 63 134 IVd/23b), (Patentanmeldung I 63 592 IVd/23b), (Patentanmeldung I 63 282 IVd/120) beschrieben ist. Vorteilhaft werden diese Katalysatoren im sauren Gebiet bei einem p_H unter 7 oder im alkalischen Gebiet nach den Angaben der deutschen Patentschrift (Patentanmeldung I 69 564 IVd/23b) hergestellt.

Beispiel.

Ein durch Druckhydrierung von Steinkohle erhaltenes Schwerbenzin wird bei 25 at Wasserstoffdruck dehydriert. Das Erzeugnis wird durch Destillation in zwei Fraktionen bis und über 170° zerlegt. Die über 170° bis 290° siedende Fraktion wird bei 250 at Druck mit einem Durchsatz von 1 kg je Liter Katalysatorraum und Stunde und 2,5 cbm Wasserstoff je kg Öl nach Zusatz von 0,5 % Schwefelkohlenstoff über einen künstlich hergestellten Aluminiumsilikatkatalysator mit 3 % Molybdänoxid bei 400° geleitet. Man erhält 43 % bis 170° siedendes Benzin, die höher siedenden Anteile werden zurückgeführt. Das Benzin enthält 40 % bis 100° siedende Anteile und 60 % Aromaten und hat die Jodzahl 1,5. Es ist ein wertvoller Hochleistungskraftstoff.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung niedrigsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe aus höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen durch katalytische Druckhydrierung, dadurch gekennzeichnet, dass man über 170° , insbesondere über 200° , siedende, vorwiegend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehende, von Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen befreite Kohlenwasserstoffgemische im dampfförmigen Zustand zusammen mit Wasserstoff unter einem Druck von etwa 200 bis 700 at bei 390 bis 440° , insbesondere 410 bis 430° , über ein künstlich hergestelltes Aluminium- und bzw. oder Magnesiumsilikat leitet, das mit 0,2 bis 10 % Molybdänoxid versehen ist.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Bag Tag

3.049.30/A.02