

Patent applications.

Polymerization

Condensation

Bag 3041 - 30

Target 30/4.02

500000774

H. Brande Kopie 2/18.40

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

H. Wenzel Kopie 19/2.43

Unser Zeichen: O.Z. 12147.

Ludwigshafen a. Rh., den 16. Mai 1940 J/R.

Verfahren zur Herstellung wertvoller Kohlenwasserstoffe.

Es wurde gefunden, dass man Treibstoffe von hoher Klopfestigkeit in vorteilhafter Weise dadurch herstellen kann, dass man aromatische Kohlenwasserstoffe zusammen mit höhersiedenden Produkten der Methanolsynthese (die aliphatische Alkohole mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten) bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Dampfphase über kondensierend wirkende Katalysatoren leitet. Die hierbei eintretende Kondensation verläuft nicht einfach unter Wasserabspaltung aus den genannten Produkten und Anlagerung der gebildeten Olefine an die aromatischen Kohlenwasserstoffe, sondern es findet neben der Wasserabspaltung gleichzeitig eine Aufspaltung der aliphatischen Kohlenwasserstoffreste in kleinere Bruchstücke statt, von denen sich die olefinischen an die aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Verbindungen gemischt-aromatisch-aliphatischer Natur anlagern, deren Seitenketten kürzer sind als die Ketten der in den angewandten Produkten enthaltenen Alkohole. (Bei Verwendung von Alkoholgemischen sind die Seitenketten im Durchschnitt kleiner als der Mittelwert der Ketten der einzelnen Alkohole).

Die so erhaltenen Treibstoffe haben sehr hohe Oktanzahlen von z.B. 115 oder mehr und können wegen ihres verhältnismässig

704/39 hohen Anfangssiedepunkts vorteilhaft als Sicherheitstreibstoffe ver-

wendet werden.

Geeignete kondensierend wirkende Katalysatoren sind insbesondere die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Phosphors, wie Ortho-, Meta- oder Pyrophosphorsäure, deren saure Salze, Anhydride, Halogenderivate und Ester oder Gemische dieser Verbindungen miteinander. Diese Verbindungen oder ihre Gemische werden zweckmässig auf silikatische Träger, z.B. auf Bleicherden, wie Fullererde, Floridaerde oder Diatomeenerde, oder auf Kieselgel, Bimsstein oder Schamotte, auch besonders vorteilhaft auf silikatische Träger faseriger Struktur, wie Asbest und Schlackenwolle, aufgebracht. Einen sehr gut wirkenden Katalysator kann man z.B. dadurch herstellen, dass man Asbest mit der doppelten Gewichtsmenge Orthophosphorsäure zu einem steifen Brei anrührt und verknetet und diesen zweckmässig auf Rosten oder Blechen flach ausbreitet und nach Unterteilung in würfelförmige Stücke bei Temperaturen nicht über 150° trocknet. Die Trocknung geschieht zweckmässig im Trockenschrank bei Temperaturen zwischen 100 und 150° , insbesondere zwischen 110 und 130° , gegebenenfalls im Vakuum, solange bis der Katalysator spröde und damit genügend fest wird und etwa 70 bis 80% freie Phosphorsäure enthält.

Als Ausgangsstoffe kommen einerseits Benzol oder seine Homologen oder Gemische dieser Stoffe in Betracht, andererseits die bei der Methanolsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur gebildeten und nach Abtrennen des Methanols und der weiteren niedrigmolekularen Alkohole (bis zum Isobutylalkohol) erhaltenen höhersiedenden Produkte. Diese Produkte können vor der erwähnten Behandlung auch einer Hydrierung in Gegenwart von Katalysatoren unterworfen werden. Das Verfahren gestattet, diese bis-

her als wertlos angesehenen Produkte in vorteilhafter Weise unter Herstellung sehr wertvoller Treibstoffe aufzuarbeiten, ohne dass man sie vor der Anlagerung einer Wasserabspaltung unterwerfen muss. Es gestattet daher eine wesentlich bessere Verwertung dieser Produkte als sie bisher durch Reduktion der darin enthaltenen Alkohole in die entsprechenden Paraffine versucht worden ist, wobei verhältnismässig niedrigsiedende Benzine mit Oktanzahlen von nur etwa 80 oder wenig mehr erhalten wurden.

Die Kondensation selbst wird zweckmässig bei Temperaturen zwischen etwa 250 und 450°, vorteilhaft zwischen 300 und 400°, und bei erhöhten Drucken bis zu etwa 200 at, vorteilhaft zwischen 20 und 100 at, durchgeführt. Am besten arbeitet man in der Weise, dass man die Umsetzungsteilnehmer zunächst im flüssigen Zustand mischt, hierauf unter erhöhtem Druck in einem Verdampfer, z.B. in einer Rohrschlange, verdampft und die gebildeten Dämpfe zweckmässig durch ein aufrecht stehendes, mit dem Katalysator gefülltes Umsetzungsgefäss entweder von unten nach oben oder umgekehrt leitet, und zwar in einer Menge, die, bezogen auf das flüssige Ausgangsgemisch, stündlich etwa das halbe bis doppelte Katalysatorvolumen beträgt. Die Umsetzungsteilnehmer werden vorteilhaft in äquivalenten Mengen (bei Alkoholgemischen und/oder Gemischen aromatischer Kohlenwasserstoffe berechnet aus den mittleren Molekulargewichten) verwendet. Man kann die genannten Bedingungen jedoch auch weitgehend abändern, z.B. auch bei Drucken über 200 at arbeiten oder andere Strömungsgeschwindigkeiten oder Mischungsverhältnisse oder andere Katalysatoren anwenden.

Die aus dem Umsetzungsgefäss austretenden Dämpfe werden zweckmässig sofort, d.h. ohne längeres Verbleiben bei den Um-

setzungsbedingungen, kondensiert; wobei sich zwei Flüssigkeitsschichten bilden, von denen die untere hauptsächlich aus Wasser und die obere aus alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen neben nicht umgesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Olefinen besteht, die durch Dehydratisierung der Alkohole oder durch Polymerisation der hierbei gebildeten Olefine entstanden sind. Man trennt die nicht umgesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffe und die niedrigeren Anteile der Olefine zweckmässig durch Destillation der oberen Flüssigkeitsschicht ab und führt sie zur Umsetzung zurück. Die höheren Anteile der Olefine kann man je nach dem Verwendungszweck des Produktes entweder von den alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen abtrennen oder in diesen belassen. Will man die Klopfestigkeit des Produktes erhöhen, so unterwirft man es zweckmässig einer Nachhydrierung unter milden Bedingungen, wobei nur die Olefine in Paraffine übergeführt werden. Man kann die alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffe aber auch für andere Zwecke, z.B. für weitere chemische Synthesen verwenden, wobei man sie gegebenenfalls vorher, z.B. durch fraktionierende Destillation, in ihre Einzelbestandteile zerlegt.

Beispiel.

100 Gewichtsteile Asbest werden mit 200 Gewichtsteilen wasserfreier Pyrophosphorsäure verrührt und verknetet. Der entstandene Brei wird auf einem Blech dünn ausgebreitet, in rechteckige Stücke unterteilt und anschliessend bei 125° getrocknet. Nachdem die Körper vollkommen trocken und fest geworden sind, werden sie gebrochen und mit einer Korngrösse von 2 bis 4 mm ausgesiebt. Der so erhaltene, gleichmässig gekörnte Katalysator hat ein Schüttgewicht von 0,71.

Von diesem Katalysator werden 80 Raumteile in ein senkrecht angeordnetes druckfestes Rohr eingefüllt, das am oberen Ende mit einer Verdampfvorrichtung und am unteren Ende mit einer Kühlvorrichtung ausgestattet ist (an diese ist ein Absitzgefäß angeschlossen). In das druckfeste Rohr werden stündlich bei 50 at und 322° 40 Raumteile eines gleichmolaren Gemisches von 412 Gewichtsteilen Benzol und 588 Gewichtsteilen einer Mischung einwertiger Alkohole mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen eingespritzt, die bei der Synthese von Methanol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff als Nebenprodukte erhalten wurden. Die Alkohole haben ein mittleres Molekulargewicht von 112 und einen Endsiedepunkt von 189° (nach Engler). Das aus dem Umsetzungsrohr austretende Produkt wird im Kühler kondensiert, worauf man von dem Kondensat das Wasser entfernt und durch Destillieren die bis 90° siedenden Anteile (nichtungesetztes Benzol und nichtpolymerisierte Olefine) abtrennt. Diese Anteile werden zur weiteren Umsetzung unter den gleichen Bedingungen zurückgeführt. Man erhält aus 1000 Gewichtsteilen des erwähnten Ausgangsgemisches folgende

Produkte:

95,0	Gewichtsteile	Wasser
32,8	"	Tiefkühlkondensat (hauptsächlich niedrigere Olefine)
33,0	"	einer bis 75° siedenden Fraktion
206,3	"	einer zwischen 75 und 90° siedenden Fraktion (hauptsächlich nichtungesetztes Benzol)
563,8	"	einer zwischen 90 und 200° siedenden Fraktion (Alkylbenzol und höhere Olefine)
69,1	"	einer über 200° siedenden Fraktion (disubstituierte Alkylbenzole und höhere Olefine)

Die erwünschte Hauptfraktion, die zwischen 90 und 200° siedet und in einer Ausbeute von etwa 114%, bezogen auf die zuge-

fürten Alkohole, (oder von 137%, bezogen auf das zugeführte Benzol) erhalten wird, unterwirft man einer milden Nachhydrierung in an sich bekannter Weise bei etwa 200 at und 190° in Gegenwart eines Nickel-Wolframsulfid-Katalysators, wobei nur die Olefine hydriert werden. Es entsteht ein olefinfreies Produkt mit einer Oktanzahl von etwa 115 (C.F.R.-Methode).

Patentansprüche.

- 1.) Verfahren zur Herstellung wertvoller Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man aromatische Kohlenwasserstoffe zusammen mit höhersiedenden Produkten der Methanolsynthese bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in der Dampfphase über kondensierend wirkende Katalysatoren leitet.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysatoren sauerstoffhaltige Phosphorverbindungen verwendet, die vorzugsweise auf silikatischen Trägern aufgebracht wurden.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man silikatische Träger faseriger Struktur verwendet.
- 4.) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das gebildete Produkte einer Nachhydrierung unterwirft.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT