

380001070

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Vorstand: Hermann Schmitz, Vorsitz.

Fritz Gajewski, Heinrich Hürlimann, August v. Kolarow, Carl Krauch, Fritz von Meer, Christian Schneider, Georg v. Scholtzky

Otto Andres, Max Brüggemann, Ernst Bürger, Heinrich Göttsche, Gerhard Hehl, Paul Hoffinger, Max Jäger, Constantin Jakob, Friedrich Jähne, Hans Klose, Carl L. Löwensthalger, Wilhelm R. Mann, Heinrich Oster, Wilhelm Otto, Otto Schürf, Hermann Walzel, Hans Wulfer, Eduard Weber-Andreas, Carl Wurster.

Vorsitz des Aufsichtsrats: Carl Bosch.

Unser Zeichen: O.Z.12 069.

Ludwigshafen/Rh., 19. März 1940.

Rh/Scht.

Verfahren zur Gewinnung von kloppfestem, lagerbeständigem Benzin.

Es ist bekannt, die Lagerbeständigkeit von ungesättigtem Benzin durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure oder aktiven Erden oder durch Anlagerung von Wasserstoff zu verbessern. Dabei hat sich jedoch gezeigt, dass entweder erhebliche Mengen wertvoller ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z.B. durch Bildung von Säureharzen, verloren gehen oder der Kloppwert der Benzine durch Abnahme des Gehaltes an Olefinen stark zurückgeht.

Es wurde nun gefunden, dass man ungesättigte Benzine, z.B. Spaltbenzine oder Kohlenwasserstoffgemische, die durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd gewonnen wurden, lagerbeständig machen kann, wenn man sie zusammen mit einem für die Umsetzung zu Kohlenwasserstoffen geeigneten Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Katalysatoren unter solchen Bedingungen in Berührung bringt, dass sich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff beständige Kohlenwasserstoffe bilden.

Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff lassen sich bekanntlich sowohl beständige, nur etwa 25 - 30 % Olefine enthaltende Kohlenwasserstoffgemische gewinnen, als auch unbeständige, die etwa 45 - 75 % Olefine enthalten. Im ersten Fall dienen als Katalysa-

O.Z.12 069.

- 2 -

toren vor allem kobalt- oder nickelhaltige, im letzten Fall eisenhaltige Stoffe. Entsprechend dem geringeren Olefingehalt ist die Oktanzahl der mit Hilfe kobalt- oder nickelhaltiger Katalysatoren gewonnenen Benzine nur etwa 45 - 50, während sie bei den unter Verwendung eisenhaltiger Katalysatoren hergestellten Kohlenwasserstoffen etwa 66 - 73 beträgt.

Verbindet man nun die Verbesserung der unbeständigen, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gewonnenen Benzine mit der Umsetzung dieser Gase zu beständigen Kohlenwasserstoffen, so erhält man als Endprodukt eine beständige Kohlenwasserstoffmischung mit einer Oktanzahl von 60 - 70.

Die Synthese zu beständigen Kohlenwasserstoffen wird dabei ohne Rücksicht auf die gleichzeitig erfolgende Verbesserung der zugeführten unbeständigen Benzine durchgeführt. Im allgemeinen ist es jedoch zweckmässig, die Reaktionstemperatur um etwa 5 bis 10 % über die bei der Kohlenwasserstoffsynthese gebräuchliche Temperatur zu erhöhen. Arbeitet man bei erhöhtem Druck, so ist es vorteilhaft, die Gase, die das zu verbessernde Benzin enthalten, mit höherer Geschwindigkeit als bei gewöhnlichem Druck über den Katalysator zu führen.

Als unbeständige Benzine kommen ausser den aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in gasförmiger oder flüssiger Phase gewonnenen Benzinen auch solche beliebiger anderer Herkunft, z.B. Spaltbenzine aus Erdölen oder aus Kohlenoxydreduktionsprodukten, in Betracht. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass diese Benzine keine dem Katalysator des Syntheseverfahrens schädigende Stoffe, z.B. Schwefel, enthalten.

O.Z.12-069.

- 3 -

Die Menge der zugeführten unbeständigen Benzine wird so geregelt, dass die Synthese der beständigen Kohlenwasserstoffe dadurch nicht oder nur unwesentlich aufgehalten wird. Je Liter Katalysator beträgt sie täglich etwa 2 Liter. Durch entsprechende Wahl von Temperatur, Druck und Durchsatz kann man so arbeiten, dass die Lagerbeständigkeit des Endproduktes nur den Mindestforderungen entspricht, während die Oktanzahl etwa gleich derjenigen des angewandten unbeständigen Benzins ist.

Das zu verbessernde Benzin kann in der verschiedensten Weise mit dem umzusetzenden Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch zusammengebracht werden. So kann man z.B. das Benzin auf den für die Synthese verwendeten Katalysator rieseln lassen oder als Dampf, der auch durch Versprühen der unter Druck über den Siedepunkt erhitzten Flüssigkeit erzeugt werden kann, dem Gasgemisch zuführen oder dieses bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur durch das Benzin hindurchleiten und so damit beladen.

~~Man kann das Benzin auch erst im Verlauf der Synthese~~ zusetzen, z.B. die Synthese in zwei Stufen durchführen und das zu verbessernde Benzin nur in der zweiten Stufe zugeben. Ist das Benzin sehr unbeständig, so kann man es auch durch beide Synthesestufen führen.

Als Katalysatoren für die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsetzung dienen vor allem kobalt- oder nickelhaltige Stoffe, z.B. solche, die aus den entsprechenden Salzen, insbesondere Nitraten, unter Zusatz aktivierender Stoffe, wie Magnesium- und Thoriumsalze, durch Fällen mit Natrium- oder Kaliumkarbonat gewonnen wurden. Die Niederschläge werden zweckmässig auf Trägermassen, z.B. Kieselgur oder Tonerde, erzeugt oder damit gemischt. Einen gut geeigneten

O.Z.12 069.

- 4 -

Katalysator erhält man z.B. in folgender Weise:

Zu einer Lösung von 32,1 Gewichtsteilen metallischem Kobalt, 1,8 Gewichtsteilen Thoriumoxyd und 1,9 Gewichtsteilen Magnesiumoxyd in Salpetersäure wird 10%ige Sodalösung zugesetzt und in die Mischung dann Kieselgur (64,2 Gewichtsteile) einge-
rührt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird bei 120° getrocknet.

Statt Thoriumoxyd und Magnesiumoxyd kann man auch einen dieser Stoffe allein oder Uranoxyd als Aktivator verwenden. Wirksame Katalysatoren erhält man auch, wenn man aus einer Lösung von Nickel-, Mangan- und Aluminiumsalzen einen Niederschlag auf Trägern, z.B. Kieselgur, erzeugt oder wenn man aus Nickel-Aluminium- oder Nickel-Silizium-Legierungen das Aluminium oder Silizium herauslöst. Die letztgenannten Katalysatoren zeigen eine besondere Festigkeit.

Beispiel 1.

Kohlenoxyd und Wasserstoff werden in zwei Stufen in Röhrenöfen, die mit einem kobalthaltigen Katalysator beschickt sind, bei etwa 190° umgesetzt. Das in der ersten Stufe nach Abscheiden der entstandenen flüssigen Kohlenwasserstoffe verbliebene Gas besitzt folgende Zusammensetzung:

CO ₂	0,6 %
H ₂	60,2 %
CO	19,8 %
CH ₄	11,0 %
N ₂	8,4 %

Es dient als Synthesegas für die zweite Stufe. Gleichzeitig damit werden in diese Stufe je Liter Katalysator täglich 2 Liter eines Benzins versprüht, das durch Spalten eines durch Reduktion von Kohlenoxyd nach F. Fischer gewonnenen Benzins hergestellt wurde und

O.Z.12 069.

- 5 -

einen Olefingehalt von 41 %, eine Oktanzahl 68 und einen Abdampf-
test (Bomben-Test) 33 hat.

Das Endprodukt, das etwa 10 % durch Synthese gewonnenes
Benzin enthält, ergibt nach dem Abdestillieren von den höher als
200° siedenden Bestandteilen ein Benzin mit einem Olefingehalt
von 39 %, einer Oktanzahl 66 und einem Abdampf-Test 0. Verluste
durch Vergasung treten praktisch nicht auf. Die Synthese von be-
ständigen Kohlenwasserstoffen wird durch die Zuführung des Spalt-
benzins nicht nennenswert beeinträchtigt. Die Ausbeute geht dabei
nur auf etwa 95 % der normalen Ausbeute zurück.

Beispiel 2.

Ein bei der Methanolsynthese verbleibendes Restgas von
folgender Zusammensetzung:

CO ₂	=	5,4 %
H ₂	=	62,0 %
CO	=	21,8 %
CH₄	=	5,8 %
N ₂	=	5,0 %

wird in einem mit nickelhaltigen, durch Mangan- und Aluminiumoxyd
aktivierten Katalysatoren beschickten Ofen bei etwa 195° in der
Weise umgewälzt, dass je Liter Katalysator stündlich 100 Liter
Frischgas eingebracht werden und das Verhältnis von umgewälztem
Gas zu Frischgas 5 : 1 beträgt. In das auf etwa 250° erhitzte Frisch-
gas wird je Liter Katalysator und Tag 1 Liter einer unter 200°
siedenden Fraktion eines durch Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasser-
stoff in Gegenwart von eisenhaltigen Katalysatoren gewonnenen Benzins
versprüht, das einen Olefingehalt von 62 %, eine Oktanzahl 66 und
einen Abdampf-Test von 86 besitzt.

O.Z.12 069.

- 6 -

Man erhält ein Kohlenwasserstoffgemisch, das etwa 17 % synthetisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gebildetes Benzin enthält. Es ist vollkommen lagerbeständig, hat einen Olefingehalt von 58 %, eine Oktanzahl 63 und einen Abdampf-Test von 3,5.

Beispiel 3.

In einen mit kobalthaltigen Katalysatoren beschickten, für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff dienenden Ofen leitet man bei 205° nach Entspannen auf etwa 10 atü die gesamten flüssigen und gasförmigen Produkte, die bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff in der Gasphase in Gegenwart von eisenhaltigen Katalysatoren unter Umwälzung der Reaktionsgase gebildet wurden. Der gasförmige Anteil dieses Gemisches hat folgende Zusammensetzung:

CO ₂	=	20,8 %
H ₂	=	47,2 %
CO	=	26,6 %
CH ₄	=	2,8 %
N ₂	=	2,6 %

Die Benzinfraktion des flüssigen Anteils enthält 72 % Olefine, hat eine Oktanzahl 69, einen Abdampf-Test von 103 und neigt sehr zur Verharzung. Von dem flüssigen Produkt werden täglich 6 Liter je Liter Katalysator in den Ofen der zweiten Stufe eingeführt.

Man erhält ein lagerbeständiges Benzin mit einem Olefingehalt von 65, einer Oktanzahl 66 und einem Abdampf-Test von 4,5.

Beispiel 4.

In das Kreislaufgas eines zur Gewinnung von beständigen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in flüssiger Phase mit einem feinverteilten kobalthaltigen Katalysator dienenden Syntheseofens, der auf etwa 200° und 3 atü gehalten wird, werden

O.Z.12 069.

- 7 -

täglich je Liter Katalysator 3 Liter eines Spaltbenzins mit dem Endsiedepunkt 200° , einem Olefingehalt von 38 %, einer Oktanzahl 70 und einem Abdampf-Test von 35 eingeführt. Von dem flüssigen Reaktionsprodukt wird soviel im Kreislauf geführt, dass ständig die gleiche Flüssigkeitsmenge umläuft; der Rest wird abgezogen.

Aus dem abgezogenen Produkt erhält man nach dem Abtrennen des Katalysators durch Schleudern ein lagerbeständiges Benzin mit einer Oktanzahl 66 und einem Abdampf-Test von 3.

Patentanspruch.

Verfahren zur Verbesserung unbeständiger Benzine, insbesondere solcher, die durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen oder durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd erhalten wurden, durch Behandeln mit wasserstoff- und kohlenoxydhaltigen Gasgemischen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass die zu verbessernden Öle mit einem für die Umsetzung zu Kohlenwasserstoffen geeigneten Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd bei etwa solchen an sich bekannten Temperaturen und Drucken und in Gegenwart solcher bekannter Katalysatoren zusammengebracht werden, dass sich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff beständige Kohlenwasserstoffe bilden.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT \mathcal{R}

gez. Holdermann ppa. Kleber