

980001130

3042-98

30/4.02

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

768519 nd/234
eingereicht am 23.12.40Dtsch. 830/1942
Unser Zeichen: O.Z.12 513.

7.9.42

Ludwigshafen am Rhein, den 21. Dezember 1940

Rh/Scht.

Verfahren zur Gewinnung von klopfestem Benzin.

Die Einführung von Wärme in Vorrichtungen zum Spalten von Kohlenwasserstoffölen oder zum Umwandeln klopfender Benzine in nichtklopfende durch die Wand des Reaktionsgefäßes hindurch ist oft schwierig und unwirtschaftlich. Man heizt daher vielfach die Ausgangsstoffe vor Einbringen in den Reaktionsraum so hoch auf, dass eine Zuführung weiterer Wärme während der Umsetzung unnötig ist. Da aber die genannten Umsetzungen unter Wärmeverbrauch verlaufen, ist es notwendig, die Ausgangsstoffe und gegebenenfalls auch den Katalysator vor dem Einbringen in den Reaktionsraum stark zu überhitzen, damit die für die Umsetzung benötigte Temperatur nicht nur im ersten Teil des Reaktionsraumes, sondern auch noch in der Mitte und am Ende herrscht. Durch eine solche Überhitzung werden jedoch vielfach die umzusetzenden Stoffe stark geschädigt. Man zerlegt daher die Umsetzung zweckmässig in mehrere Stufen und schaltet dazwischen Heizvorrichtungen, in denen die in der vorhergehenden Stufe verbrauchte Wärme wieder ersetzt wird. In diesem Fall genügt eine Überhitzung vor den einzelnen Stufen um etwa 50-60°.

Bei empfindlichen Ausgangsstoffen, z.B. bei leicht unter Gasbildung aufspaltbaren Benzinen, kann jedoch auch diese Überhitzung noch schädlich sein. Auch die Katalysatoren werden durch die hohe Temperatur im ersten Teil des Reaktionsraumes oft erheblich geschädigt. Überhitzt man dagegen weniger stark, so reicht die zugeführte

O.Z.12 513.

- 2 -

Wärme zur Aufrechterhaltung der nötigen Temperatur im letzten Teil des Reaktionsraumes nicht aus.

Es wurde nun gefunden, dass man beim Spalten von Kohlenwasserstoffölen und beim Umwandeln von klopfendem Benzin oder Schwerbenzin in nicht klopfende Kohlenwasserstoffe durch Isomerisieren, Cyclisieren und Dehydrieren, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff, eine schädliche Überhitzung der Ausgangsstoffe und der Katalysatoren vermeiden und doch einen gleichmässigen Verlauf der Umsetzung erzielen kann, wenn man in mehreren Stufen unter Zwischenschaltung von Heizvorrichtungen arbeitet und in jede Stufe ausser den Ausgangsstoffen und gegebenenfalls Katalysatoren einen Teil der Produkte des Verfahrens oder Kohlenwasserstoffe der Methanreihe mit zweckmässig höchstens 5 Kohlenstoffatomen im Molekül einbringt, nachdem sie allein oder zusammen mit den Ausgangsstoffen nur wenig über die günstigste Reaktionstemperatur erhitzt wurden. Die zurückgeführten Produkte und die genannten niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffe verbrauchen im Gegensatz zu den umzusetzenden Kohlenwasserstoffen keine oder nur sehr wenig Wärme und wirken also nur als Wärmeträger. Sie ermöglichen es, ohne nennenswertes Überhitzen der Ausgangsstoffe oder der Katalysatoren solche Wärmemengen in jede Reaktionsstufe einzubringen, dass die Umsetzung auch im letzten Teil jeder Stufe noch rasch genug verläuft.

Zur Aufrechterhaltung eines gleichmässigen Reaktionsverlaufes genügt es, die Ausgangsstoffe und die Wärmeträger vor jeder Stufe einzeln oder gemeinsam auf eine um etwa 20-30° über der günstigsten Reaktionstemperatur liegende Temperatur zu erhitzen. Verwendet man in der zweiten und in späteren Stufen Katalysatoren, die schon bei tieferen Temperaturen sehr wirksam sind, so genügt es, die

O.Z.12 513.

- 3 -

Ausgangsstoffe und Wärmeträger in diese Stufen mit der in der ersten oder in der vorhergehenden Stufe herrschenden oder einer niedrigeren Temperatur einzuführen. Durch richtiges Anpassen von Temperatur und Katalysator kann man so auch bei fallenden Temperaturen einen gleichmässigen Reaktionsverlauf erzielen. Der Katalysator kann in den einzelnen Stufen fest angeordnet sein oder zusammen mit den Ausgangsstoffen in den Reaktionsraum eingebracht werden. In diesem Falle kann er ebenfalls erhitzt werden und dazu dienen, Wärme in das Reaktionsgefäss einzubringen.

Die als Wärmeträger dienenden Stoffe werden in Mengen von etwa 40-200 %, bezogen auf Ausgangsstoff, in das Reaktionsgefäss eingebracht. Zweckmässig führt man einen entsprechenden Teil der Endprodukte, gegebenenfalls zusammen mit Wasserstoff, im Kreislauf.

Beispiel.

Ein durch Destillation von rumänischem Erdöl gewonnenes, zwischen 80 und 165° siedendes Schwerbenzin vom spezifischen Gewicht 0,770 bei 20°, dem Anilinpunkt 48°, der Oktanzahl 55 und einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von 12 % wird in drei hintereinandergeschalteten, durch Zwischenerhitzer verbundenen Umsetzungsgefässen bei einem Durchsatz von 0,4 Liter je Liter Katalysatorraum und Stunde zusammen mit 1200 Liter Wasserstoff je Liter Ausgangsöl und Stunde unter einem Druck von 15 at über einen 10 % Molybdänsäure enthaltenden Aluminiumoxyd-Katalysator geleitet. Von dem dabei erhaltenen Produkt werden stündlich 0,3 Liter dem einzubringenden Schwerbenzin zugesetzt und das Gemisch auf etwa 485° erhitzt. Der Temperaturrückgang in der ersten Stufe um etwa 30° wird durch Erhitzen des in die zweite Stufe einzuführenden Gemisches auf 490° ausgeglichen. Die Temperatur sinkt in dieser Stufe wieder um etwa 20°, weshalb das

O.Z.12 513.

- 4 -

Gemisch vor Überführung in die dritte Stufe auf 500° erhitzt wird.

Man erhält, bezogen auf angewandtes Schwerbenzin, 80 Gewichts-% von 45 bis 165° siedendes Benzin vom spezifischen Gewicht $0,790$ bei 20° , dem Anilinpunkt -8° , der Oktanzahl 81 und einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von 60% . Der Katalysator braucht erst nach 10stündiger Benutzung wiederbelebt zu werden.

Unterlässt man bei sonst gleicher Arbeitsweise die Zugabe von Endprodukt zu dem Ausgangsstoff und heizt das umzusetzende Gut vor der ersten Stufe auf 485° , vor der zweiten und dritten Stufe auf 500° , so fällt die Temperatur in jeder Stufe durchschnittlich um 47° und man erhält in einer Ausbeute von 78% bezogen auf Ausgangsstoff ein von 45 bis 165° siedendes Benzin vom spezifischen Gewicht $0,800$, dem Anilinpunkt $3,2^{\circ}$, der Oktanzahl 76 und mit 45% aromatischen Kohlenwasserstoffen und schon nach dreistündiger Benutzung muss der Katalysator wiederbelebt werden.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffölen und Umwandeln von klopfendem Benzin oder Schwerbenzin in nicht-klopfende Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsstoffe in mehreren Stufen, die durch Zwischenerhitzer verbunden sind, in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls von Wasserstoff unter an sich bekannten Bedingungen, jedoch unter Zusatz eines Teils der dabei erhaltenen Produkte oder von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe mit zweckmässig höchstens 5 Kohlenstoffatomen im Molekül in erhitztem Zustand umsetzt.

O.Z.12 513.

- 5 -

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in den einzelnen Stufen verschiedene Katalysatoren mit von Stufe zu Stufe steigender Wirksamkeit verwendet.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Braun ppa. Kleber