

990001137

3042-99

30/4.02

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Erfinder:

Kaundarcz Gil.

D. Kaufmann.

567348 IVd/234.

Unser Zeichen: O. Z. 12240.

Ludwigshafen a. Rh., den 9. Juli 1940 Rh/R.

Verfahren zur Herstellung v. Spaltkatalysatoren.

Verfahren zur Herstellung klopffester Kohlenwasserstoffe.

Man hat schon vorgeschlagen, beim Spalten oder spaltenden Druckhydrieren von Kohlenwasserstoffölen als Katalysatoren Aluminiumoxyd zusammen mit Schwermetallverbindungen, insbesondere Oxyden, zu verwenden. Dabei hat sich jedoch gezeigt, dass entweder die Ausbeute an Benzin infolge hoher Gasbildung unbefriedigend ist, oder aber, wenn durch entsprechende Wahl der Arbeitsbedingungen die Gasbildung zurückgedrängt wird, das erhaltene Benzin keine genügende Klopffestigkeit besitzt.

Es wurde nun gefunden, dass man beim Spalten oder spaltenden Druckhydrieren von Kohlenwasserstoffölen, insbesondere Schwerbenzinen, gleichzeitig eine hohe Ausbeute an Benzin und einen hohen Klopffwert des Benzins erzielen kann, wenn man als Katalysator Aluminiumoxyd, das durch Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf aktiviertes metallisches Aluminium und Erhitzen der so erhaltenen Aluminiumverbindung auf 600 bis 700° erhalten wurde, zusammen mit einem oder mehreren Schwermetalloxyden verwendet.

Zur Herstellung des Aluminiumoxyds lässt man auf metallisches Aluminium nach Aktivierung, z.B. durch Ätzen mit Natronlauge und Behandeln mit einer 1%igen Quecksilbersalzlösung, verdünnte

Essigsäure bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur, z.B. 30 bis 50°, unter Rühren einwirken. Nach Entfernen der ungelösten Anteile wird die Lösung langsam eingedampft. Der verbleibende glasige Rückstand wird bei 100° getrocknet und dann auf 600 bis 700° erhitzt, wobei harte, glasige Körner entstehen.

Zur Gewinnung von grösseren Formstücken dieses Aluminiumoxyds vermahlt man die glasigen Körner zu feinem Pulver und formt dieses dann zu den gewünschten Presslingen. Beim Vermahlen setzt man zweckmässig Wasser, vorteilhaft ammoniakhaltiges, zu.

Das zusammen mit dem Aluminiumoxyd als Katalysator dienende Schwermetalloxyd, z.B. ein Oxyd von Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadin oder Uran oder eine entsprechende Verbindung, aus der sich ein Oxyd bilden kann, wird in der üblichen Weise, z.B. in gelöster Form, auf das Aluminiumoxyd aufgebracht. Man kann auch die Metallverbindung mit dem Aluminiumoxyd, bevor oder während dieses gemahlen wird, mischen oder ihre Lösung nach dem in Gegenwart von wässrigem Ammoniak durchgeführten Mahlen und nach dem Trocknen der dabei entstehenden weichen porösen Masse zusetzen und die Mischung dann nochmals kurz trocknen.

Das so erhaltene Produkt wird durch nochmaliges kurzes Mahlen in ein feines Pulver, das sich leicht zu Presslingen formen lässt, übergeführt. Die katalytisch wirksame Metallverbindung kann mit dem gepulverten Aluminiumoxyd auch erst vor dem Pressen vermischt werden.

Mit den so hergestellten Katalysatoren werden die in klopffeste Betriebsstoffe umzuwandelnden Öle, z.B. Schwebbenzin, bei etwa 450 bis 600° unter einem Wasserstoffdruck von 1 bis 40 at,

vorzugsweise 15 bis 30 at, behandelt. Nach längerer Benutzungsdaue kann der Katalysator durch Überleiten von Luft bei 400 bis 700° in einfacher Weise erneuert werden.

Beispiel 1.

70 g Aluminiumdrehspäne werden mit einer 20%igen Natronlauge angeätzt, mit Wasser gewaschen, mit einer 1%igen Quecksilbersalzlösung aktiviert und nochmals gewaschen. Hierauf werden sie mit einer Lösung von 50 ccm Eisessig in 4 Liter Wasser übergossen und etwa 24 Stunden lang bei 35 bis 45° gerührt. Die kolloidale Lösung wird von den ungelösten Spänen abgegossen und bei 60° langsam eingedampft. Der Rückstand wird dann durch Trocknen bei etwa 100° in eine harte glasige durchscheinende Masse übergeführt, die schliesslich noch auf 600 bis 700° erhitzt wird.

900 g so in Form von glasigen Körnern gewonnenes Aluminiumoxyd werden mit einer wässrigen Lösung von 136 g Ammoniummolybdat getränkt und 12 Stunden lang bei 150° getrocknet.

Leitet man über den so hergestellten Katalysator ein Schwerbenzin mit einer Oktanzahl 30 und einem Anilinpunkt +59° bei 480° unter einem Wasserstoffdruck von etwa 30 at mit einem Durchsatz von 0,5 Volumen Schwerbenzin je Volumen Katalysator und Stunde, so erhält man, bezogen auf Ausgangsstoff, 84% Benzin mit einem Anilinpunkt +10° und einer Oktanzahl 80. Durch Zusatz von Tetraäthylblei lässt sich die Oktanzahl auf 92 erhöhen.

Verwendet man als Katalysatorbestandteil statt des in der angegebenen Weise hergestellten ein in bekannter Weise gewonnenes Aluminiumoxyd und arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen, so

beträgt die Ausbeute an Benzin mit dem gleichen Anilinpunkt und der gleichen Oktanzahl höchstens 70%.

#### Beispiel 2.

Etwa 900 g nach Beispiel 1 hergestelltes Aluminiumoxyd werden nach Zusatz von 500 ccm Wasser und 150 ccm 20%igem wässrigem Ammoniak mit 118 g Molybdänsäurehydrat vermischt und 16 Stunden lang in einer Kugelmühle vermahlen. Nach 12-stündigem Trocknen bei etwa 150° erhält man weiche Stücke, die nochmals eine Stunde lange gemahlen, dann mit 2% Graphit versetzt und schliesslich zu Pillen gepresst werden.

Leitet man über diesen Katalysator unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen das gleiche Schwerbenzin, so erhält man, bezogen auf Ausgangsstoff, 86% Benzin mit einem Anilinpunkt +8° und einer Oktanzahl 82. Durch Zusatz von Tetraäthylblei lässt sich die Oktanzahl auf 93 erhöhen.

#### Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung klopffester Kohlenwasserstoffgemische durch Spalten oder spaltendes Druckhydrieren von Kohlenwasserstoffölen in Gegenwart eines Aluminiumoxyd und ein oder mehrere Schwermetalloxyde enthaltenden Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Aluminiumoxyd verwendet, das durch Einwirkung verdünnter Essigsäure auf aktiviertes metallisches Aluminium und Erhitzen der dabei entstehenden Aluminiumverbindung auf etwa 600 bis 700° gewonnen wurde.