

- 3648 - 30/5 01 - 36 -

B

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL - Rg/Mm.

13. April 1942.

42/4/4

Patentstelle.

300050

Betrifft: Verfahren zur Erhöhung der Klopfestigkeit von Kohlenwasserstoffen.

Zur Verbesserung der motorischen Eigenschaften vor allem gradkettiger Kohlenwasserstoffe sind die verschiedenartigsten Methoden bekannt. Im Benzinsiedebereich von ca. 60 bis 160° dient hierzu neben den Isomerisierungsverfahren, d.h. dem Überleiten des klopfreudigen Produktes über Katalysatoren, wie beispielsweise aktivierte Bleicherden, natürlich vorkommend oder künstlich hergestellt, Gemische von Silikaten und Hydrosilikaten der verschiedensten Struktur und Zusammensetzung mit und ohne Zusatz von Wasserdampf, HCl usw. Das Aromatisierungsverfahren, das im wesentlichen darin besteht, aus den gradkettigen oder schwach verzweigten Paraffinen und Olefinen durch Überleiten über beispielsweise aus Aluminiumoxyd und Chromoxyd bestehende Katalysatoren in aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol, Toluol u.s.w., umzuwandeln. Auch naphthenische Kohlenwasserstoffe lassen sich auf diese Weise in ihrer Klopfestigkeit erheblich verbessern, da die Dehydrierung von Naphthenen zu Aromaten mit einer erheblichen Oktanzahlsteigerung verbunden ist. Katalytische Spaltreaktionen fallen im Benzinsiedebereich praktisch aus, jedenfalls zur Verbesserung der Eigenschaften des Primärproduktes, es sei denn, man spaltet weitgehend in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe auf, um diese in einer zweiten Stufe wieder zu polymerisieren oder dergl.

Durchschrift

- 2 -

Es hat sich nun gezeigt, daß eine unmittelbare einstufige Verbesserung von gewissen Erdölprodukten, vor allem, wenn die Benzine in erheblichem Maße neben Paraffinen auch noch Naphthene enthalten, mittels eines der oben geschilderten Verfahren (Isomerisierung oder Aromatisierung) häufig nicht zu dem gewünschten Ziel führen. Im Falle der Aromatisierung allein stört die Anwesenheit besonders von 5-Ring-Naphthenen, da diese - wie in der Literatur bereits bekannt - beim Überleiten über Chromoxydkontakte und erhöhten Temperaturen sehr stark zur Kohlenstoffbildung neigen, so daß manche Verfahren eine Entfernung bzw. Umwandlung dieser 5-Ring-Naphthene in 6-Ring-Naphthene mittels $AlCl_3$ und HCl voraussetzen. 6-Ring-Naphthene bilden in weit geringeren Maße bei der Aromatisierung Kohlenstoff. Die Umwandlung ist aber zeitraubend, umständlich und teuer.

Beschränkt man sich andererseits darauf, mit einem derartigen Produkt nur über Isomerisierungskontakte zu gehen, so ergeben sich andere Nachteile, die anscheinend vor allem in der naphthenischen Struktur des Paraffins liegen, ferner neigen die meistens in gewissen Mengen anwesenden Aromaten in erheblichem Umfange zur Kohlenstoffbildung, auch sinken Dichte und Siedekennziffer in oft unerwünscht hohem Maße infolge der Bildung niedrig siedender Spaltprodukte. Auch der Olefingehalt ist häufig recht hoch, so erwünscht diese Tatsache einerseits des öfteren auch sein mag, so bedeutet sie andererseits für ein sofort einsatzbereit gedachtes Reaktionsprodukt und verschiedene andere Zwecke eine zusätzliche Belastung, da eine Hydrierung nunmehr notwendig wird.

Es hat sich nun gezeigt, daß eine unmittelbare einstufige Verbesserung von gewissen Erdölprodukten, vor allem, wenn die Benzine in erheblichem Maße neben Paraffinen auch noch Naphthene enthalten, mittels eines der oben geschilderten Verfahren (Isomerisierung oder Aromatisierung) häufig nicht zu dem gewünschten Ziel führen. Im Falle der Aromatisierung allein stört die Anwesenheit besonders von 5-Ring-Naphthenen, da diese - wie in der Literatur bereits bekannt - beim Überleiten über Chromoxydkontakte und erhöhten Temperaturen sehr stark zur Kohlenstoffbildung neigen, so daß manche Verfahren eine Entfernung bzw. Umwandlung dieser 5-Ring-Naphthene in 6-Ring-Naphthene mittels $AlCl_3$ und HCl voraussetzen. 6-Ring-Naphthene bilden in weit geringerem Maße bei der Aromatisierung Kohlenstoff. Die Umwandlung ist aber zeitraubend, umständlich und teuer.

Beschränkt man sich andererseits darauf, mit einem derartigen Produkt nur über Isomerisierungskontakte zu gehen, so ergeben sich andere Nachteile, die anscheinend vor allem in der naphthenischen Struktur des Paraffins liegen, ferner neigen die meistens in gewissen Mengen anwesenden Aromaten in erheblichem Umfange zur Kohlenstoffbildung, auch sinken Dichte und Siedekennziffer in oft unerwünscht hohem Maße infolge der Bildung niedrig siedender Spaltprodukte. Auch der Olefingehalt ist häufig recht hoch, so erwünscht diese Tatsache einerseits des öfteren auch sein mag, so bedeutet sie andererseits für ein sofort einsatzbereit gedachtes Reaktionsprodukt und verschiedene andere Zwecke eine zusätzliche Belastung, da eine Hydrierung nunmehr notwendig wird.

Es war daher überraschend, daß es gelingt, aus derartig gemischt naphthenisch-parafrinischen Produkten mit guter Ausbeuten bei verhältnismäßig niedrigen Reaktionstemperaturen wertvolle klopfeste Treibstoffe herzustellen, wenn man Aromatisierungskontakte, wie beispielsweise $Al_2O_3-Cr_2O_3$, $Al_2O_3-MoO_3$, $MgO - Cr_2O_3$ in Mischung mit Spaltkontakten wie z.B. Granosil, aktivierte künstliche und natürliche Bleicherden, Borylphosphat usw. anwendet. Die Mischungsverhältnisse können innerhalb weiter Grenzen variiert werden ($90 \rightarrow 10$ bzw. $10 \rightarrow 90$ usw.), es ist ferner möglich, die Kontakte innig miteinander zu mischen (auf mechanischem Wege) oder in miteinander abwechselnden Schichten anzuwenden, wobei die einzelnen Schichtdicken jeweils zweckmäßig nicht zu hoch bemessen wird.

Das Verfahren läßt sich bei erhöhtem Druck, Normaldruck und Vakuum durchführen, zweckmäßig sind die beiden letzteren Arbeitsweisen. Die Reaktionstemperaturen bewegen sich zwischen 400 und 650°.

Beispiel 1.

Über 250 ccm eines aus 1 Vol. Aromatisierungskontakt und 1 Vol. Granosil bestehenden Mischkontaktes leitet man stündlich 50 ccm eines von 150 - 220° siedenden deutschen Erdöldestillates, das eine Dichte von 0,795, einen Anilinpunkt von 52° und eine O.Z. von 47 aufweist. Die Reaktionstemperatur beträgt hierbei 440°. Man erhält in einer Ausbeute von 87 Gew.-% ein Produkt mit einer O.Z. von 77 und einer Dichte von 0,801.

Es war daher überraschend, daß es gelingt, aus derartig gemischt naphthenisch-parafrinischen Produkten mit guten Ausbeuten bei verhältnismäßig niedrigen Reaktionstemperaturen wertvolle klopfeste Treibstoffe herzustellen, wenn man Aromatisierungskontakte, wie beispielsweise $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $\text{MgO - Cr}_2\text{O}_3$ in Mischung mit Spaltkontakten wie z.B. Granosil, aktivierte künstliche und natürliche Bleicherden, Borylphosphat usw. anwendet. Die Mischungsverhältnisse können innerhalb weiter Grenzen variiert werden (90 → 10 bzw. 0 → 90 usw.), es ist ferner möglich, die Kontakte innig miteinander zu mischen (auf mechanischem Wege) oder in miteinander abwechselnden Schichten anzuwenden, wobei die einzelnen Schichtdicken zweckmäßig nicht zu hoch bemessen wird.

Das Verfahren läßt sich bei erhöhtem Druck, Normaldruck und Vakuum durchführen, zweckmäßig sind die beiden letzteren Arbeitsweisen. Die Reaktionstemperaturen bewegen sich zwischen 400 und 650°.

Beispiel 1.

Über 250 ccm eines aus 1 Vol. Aromatisierungskontakt und 1 Vol. Granosil bestehenden Mischkontaktes leitet man stündlich 50 ccm eines von 150 - 220° siedenden deutschen Erdöldestillates, das eine Dichte von 0,795, einen Anilinpunkt von 52° und eine O.Z. von 47 aufweist. Die Reaktionstemperatur beträgt hierbei 440°. Man erhält in einer Ausbeute von 87 Gew.-% ein Produkt mit einer O.Z. von 77 und einer Dichte von 0,801.

Wählt man anstatt 440° als Reaktionstemperatur 460° , erhält man in einer Ausbeute von 83 Gew.-% ein Produkt mit einer O.Z. von 81 und einer Dichte von 0,804

Beispiel 2.

Über 250 ccm eines auf 1 Vol. Aromatisierungskontakt und 1 Vol. Borylphosphat bestehenden Mischkontaktes leitet man bei 440° stündlich 50 ccm des gleichen Produktes wie im Beispiel 1. Man erhält in einer Ausbeute von 91 Gew.-% ein Produkt mit einer Dichte von 0,808 und einer O.Z. von 72.

Wählt man anstatt 440° eine Reaktionstemperatur von 460° , so fällt in einer Ausbeute von 87 Gew.-% ein Produkt mit einer Dichte von 0,819 und einer O.Z. von 81 an.

Beispiel 3.

Über 250 ccm eines aus 1 Vol. Aromatisierungskontakt und 1 Vol. aktivierter deutscher Bleicherde bestehenden Mischkontaktes leitet man bei 440° stündlich 50 ccm des gleichen Produktes wie in Beisp. 1. Man erhält in einer Ausbeute von 88 Gew.-% ein Produkt mit einer O.Z. von 76 und einer Dichte von 0,805.

Bei 460° anstatt 440° erhält man unter sonst gleichen Bedingungen ein Produkt mit einer Dichte von 0,808 und einer O.Z. von 85 in einer Ausbeute von 84 Gew.-%.

Ansprüche.

Verfahren zur Erhöhung der Klopfestigkeit von Kohlenwasserstoff-Gemischen, dadurch gekennzeichnet -

Wählt man anstatt 440° als Reaktionstemperatur 460° , erhält man in einer Ausbeute von 83 Gew.-% ein Produkt mit einer O.Z. von 81 und einer Dichte von 0,804.

Beispiel 2.

Über 250 ccm eines auf 1 Vol. Aromatisierungskontakt und 1 Vol. Borylphosphat bestehenden Mischkontaktes leitet man bei 440° stündlich 50 ccm des gleichen Produktes wie im Beispiel 1. Man erhält in einer Ausbeute von 91 Gew.-% ein Produkt mit einer Dichte von 0,808 und einer O.Z. von 72.

Wählt man anstatt 440° eine Reaktionstemperatur von 460° , so fällt in einer Ausbeute von 87 Gew.-% ein Produkt mit einer Dichte von 0,819 und einer O.Z. von 81 an.

Beispiel 3.

Über 250 ccm eines aus 1 Vol. Aromatisierungskontakt und 1 Vol. aktivierter deutscher Bleicherde bestehenden Mischkontaktes leitet man bei 440° stündlich 50 ccm des gleichen Produktes wie in Beisp. 1. Man erhält in einer Ausbeute von 88 Gew.-% ein Produkt mit einer O.Z. von 76 und einer Dichte von 0,805.

Bei 460° anstatt 440° erhält man unter sonst gleichen Bedingungen ein Produkt mit einer Dichte von 0,808 und einer O.Z. von 85 in einer Ausbeute von 84 Gew.-%.

Ansprüche.

Verfahren zur Erhöhung der Klopfestigkeit von Kohlenwasserstoff-Gemischen, dadurch gekennzeichnet -

n e t , daß man Aromatisierungs- und Isomerisierungs- bzw. Spaltkontakte gemeinsam miteinander im Reaktionsraum verwendet.

Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß man diese Kontakte vor dem Einsatz innig miteinander mischt, beispielsweise auf mechanischem Wege.

Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß man die Kontakte abwechselnd in reiner Form übereinander geschichtet anordnet, wobei die Schichtdicken zweckmäßig nicht allzu hoch gewählt werden.

Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß sich zwischen den einzelnen Schichten Leerräume befinden.

Verfahren nach Anspruch 1 - 4, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß bei Temperaturen von 400 - 700° gearbeitet wird.

Verfahren nach Anspruch 1 - 5, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß bei erhöhtem Druck Normaldruck oder Vakuum gearbeitet wird.

Verfahren nach Anspruch 1 - 6, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die Reaktion unter Zusatz von Trägergasen erfolgt.

Durchschrift

net, daß man Aromatisierungs- und Isomerisierungs- bzw. Spaltkontakte gemeinsam miteinander im Reaktionsraum verwendet.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Kontakte vor dem Einsatz innig miteinander mischt, beispielsweise auf mechanischem Wege.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kontakte abwechselnd in reiner Form übereinander geschichtet anordnet, wobei die Schichtdicken zweckmäßig nicht allzu hoch gewählt werden.

Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen den einzelnen Schichten Leerräume befinden.

Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen von 400 - 700° gearbeitet wird.

Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei erhöhtem Druck Normaldruck oder Vakuum gearbeitet wird.

Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter Zusatz von Trägergasen erfolgt.

Durchschrift