G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

V

Unser Zeichen: O.Z. 14810.
Ludwigshafen/Rh., den 17.Juni 1944.
Rh/K.

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen.

Es wurde gefunden, dass man die Spaltung von Kohlenwasserstoffölen, die Umwandlung von klopfendem Benzin oder Schwerbenzin in nicht klopfende Kohlenwasserstoffe sowie die Dehydrierung niedrigmolekularer, insbesondere gasförmiger Kohlenwasserstoffe unter besonderer Schonung der Ausgangsstoffe und der Katalysatoren und Erzielung hoher Ausbeuten mit Vorteil in der Weise durchführt, dass man die Ausgangsstoffe über Katalysatoren verschiedener Korngrösse leitet, die im Reaktionsraum so angeordnet sind, dass die Ausgangsstoffe zunächst mit dem gröbsten und dann mit feinerem Katalysator in Berührung kommen.

Das Verfahren hat besondere Bedeutung, wenn die zur Umsetzung nötige Wärme den Ausgangsstoffen vor Eintritt in das Reaktionsgefäss zugeführt wird. In diesem Falle geht nämlich die Temperatur während des Durchtritts des Ausgangsstoffes durch den Reaktionsraum mehr oder weniger stark zurück, wodurch bei der gebräuchlichen Arbeitsweise ein gleichmässiger Verlauf der Umsetzung unmöglich gemacht wird. Trifft nun der Ausgangsstoff gemäss der Erfindung mit abnehmender Temperatur auf Katalysatoren von abnehmender Korngrösse, so wird durch die grössere Oberfläche der feinkörnigen Katalysatoren der Temperaturabfall ganz oder weitgehend ausgeglichen.

Besonders vorteilhaft ist es, in mehreren Stufen zu arbeiten, wobei vor jeder Stufe Wärme zugeführt wird und in jeder einzelnen Stufe Katalysatoren von verschiedener, vom Eingang zum Ausgang abnehmender Korngrösse verwendet werden. Der Temperaturabfall ist bei dieser Arbeitsweise dank der Unterteilung in Stufen so gering, dass er durch die Verwendung von Katalysatoren von abnehmender Korngrösse fast völlig ausgeglichen wird.

Auch durch Zuführen von erhitzten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen, die für sich oder zusammen mit den Ausgangsstoffen wenig über die günstigste Reaktionstemperatur erhitzt wurden, in den Reaktionsraum oder in die einzelnen Stufen lässt sich bei ~~der Verarbeitung~~ flüssiger Kohlenwasserstoffe die Notwendigkeit einer Überhitzung der Katalysatoren und der Ausgangsstoffe noch weiter vermindern. Die Methankohlenwasserstoffe, die zweckmässig aus den Reaktionsprodukten selbst abgetrennt werden, verbrauchen im Gegensatz zu den umzusetzenden Stoffen keine oder nur sehr wenig Wärme und wirken also nur als Wärmeträger.

Das Verfahren kommt vor allem für die Spaltung von Kohlenwasserstoffölen in Frage sowie für die Dehydrierung, Isomerisierung und Cyclisierung von Benzin oder Schwerbenzin oder auch von niedrigermolekularen Kohlenwasserstoffen. Die Ausgangsstoffe werden vor Eintritt in das Reaktionsgefäss oder, wenn in mehreren Stufen gearbeitet wird, vor jeder Stufe soweit über die günstigste Reaktionstemperatur erhitzt, dass die Temperatur am Ende des Katalysatorraumes oder der betreffenden Stufe nicht wesentlich unter der günstigsten Reaktionstemperatur liegt. Im allgemeinen genügt eine Überhitzung um 30 bis 40° vor jeder Stufe.

Die Arbeitsweise kann auch unter Zuführung von Wasserstoff und unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Der Durchmesser der Katalysatorkörner liegt vorteilhaft zwischen etwa 3 und 20 mm. Gröbere Katalysatoren kommen im allgemeinen nicht in Frage, da dann die Wiederbelebung unbefriedigend verläuft. Die Katalysatoren von verschiedener Korngrösse können die gleiche oder verschiedene Zusammensetzung und Beschaffenheit haben. Ein besonders weitgehender Ausgleich für den unvermeidlichen Temperaturabfall im Reaktionsraum wird dann erzielt, wenn man in der Richtung des Durchgangs des Ausgangsstoffs Katalysatoren verwendet, die nicht nur infolge abnehmender Korngrösse, sondern auch auf Grund ihrer Zusammensetzung eine steigende katalytische Wirksamkeit besitzen.

Beispiel.

Eine aus rumänischem Erdöl stammende zwischen 80 und 165° siedende Schwerbenzinfraktion vom spez. Gewicht 0,770 (20°), dem

Anilinpunkt 48°, der Oktanzahl 58 und mit einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von 12 % wird in 4 hintereinandergeschalteten, durch Zwischenerhitzer verbundenen Umsetzungsgefässen bei einem Durchsatz von 0,6 kg je Liter Katalysatorraum und Stunde zusammen mit 1000 Liter Wasserstoff je kg Benzin und Stunde unter einem Druck von 15 at über einen Aluminiumoxyd-Katalysator geleitet, der 10 % Molybdänsäure enthält. Der Durchmesser der Katalysatorkörner beträgt im ersten Teil eines jeden Gefässes 14 bis 16 mm, in der Mitte 8 bis 10 mm und am Ende 4 bis 6 mm. Das Benzin-Wasserstoff-Gemisch wird vor dem ersten Gefäss auf 490°, vor dem zweiten auf 500°, vor dem 3. auf 505° und vor dem 4. auf 510° erhitzt. Der Temperaturabfall beträgt im ersten Gefäss etwa 40°, im zweiten und dritten etwa 20° und im letzten etwa 10°.

Bezogen auf angewandtes Schwerbenzin erhält man 82 Gew.% von 45 bis 165° siedendes Benzin mit dem spez.Gewicht 0,790 (20°), der Oktanzahl 80 und einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von 60 %. Nach einer Betriebsperiode von 12 Stunden wird der Katalysator in der üblichen Weise durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen wiederbelebt.

Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen mit einem Katalysator von einheitlicher Korngrösse, so erhält man ein Benzin, das nur 40 % aromatische Kohlenwasserstoffe enthält.

Patentanspruch.

Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffölen, Umwandeln von klopfendem Benzin oder Schwerbenzin in nichtklopfende Kohlenwasserstoffe und Dehydrieren von niedrigermolekularen Kohlenwasserstoffen durch Überleiten der Ausgangsstoffe über fest im Reaktionsraum angeordnete Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatoren verschiedener Korngrösse so im Reaktionsraum angeordnet werden, dass die Ausgangsstoffe zunächst mit den gröbsten, dann mit feineren Katalysatoren in Berührung kommen.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT