

380001077

O.Z. 12 513.

I 68 519 IVd/23 b.

21. Dezember 1940

15. Mai 1942.

Rh/Ha.

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 hat daher vorgeschlagen, die Umsetzung in mehrere Stufen zu zerlegen und dazwischen Heizvorrichtungen zu schalten, in denen die in der vorhergehenden Stufe erhaltenen Produkte zusammen mit frischem Ausgangsstoff auf die für die folgende Stufe nötige Temperatur erhitzt werden. In diesem Fall genügt eine Überhitzung vor den einzelnen Stufen um etwa 50 bis 60°.

Bei empfindlichen Ausgangsstoffen, z.B. bei leicht unter Gasbildung aufspaltbaren Benzinen, verursacht jedoch auch diese Art der Beheizung unerwünschte Zersetzungen. Ausserdem werden dabei die temperaturempfindlichen Bestandteile der Produkte der ersten Stufen und auch die Katalysatoren durch die hohe Temperatur, die im ersten Teil der nachgeschalteten Reaktionsräume herrscht, oft erheblich geschädigt. Überhitzt man dagegen weniger stark, so reicht die zugeführte Wärme zur Aufrechterhaltung der nötigen Temperatur im letzten Teil der Reaktionsräume nicht aus.

8 x

Es wurde nun gefunden, dass man beim Spalten von Kohlenwasserstoffölen und beim Umwandeln von klopfendem Benzin oder Schwebbenzin 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 unter den üblichen Bedingungen in mehreren Stufen unter Zwischenschaltung von Heizvorrichtungen arbeitet und in jede Stufe ausser den Ausgangsstoffen und gegebenenfalls Katalysatoren Kohlenwasserstoffe der Methanreihe mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen im Molekül einbringt, nachdem sie allein oder zusammen mit den Ausgangsstoffen nur wenig über die günstigste Reaktionsstemperatur erhitzt wurden. Die Methankohlenwasserstoffe, die zweckmässig aus den Produkten einer vorhergehenden Reaktionsstufe abgetrennt werden, verbrauchen im Gegensatz zu den umzusetzenden Kohlenwasserstoffen keine oder nur sehr wenig Wärme und wirken also nur als Wärmeträger. Sie ermöglichen es, bei wesentlich schwächerer Überhitzung der Ausgangsstoffe oder der Katalysatoren als bei den bekannten Verfahren 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 bis 30° über der günstigsten Reaktionsstemperatur 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 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 bis 200 %, bezogen auf Ausgangsstoff, gegebenenfalls zusammen mit Wasserstoff in das Reaktionsgefäss eingebracht.

Patentabteilung  
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 die Kohlenwasserstoffe mit 5 und weniger Kohlenstoffatomen im Molekül abgetrennt und davon 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 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 10-stündiger Benutzung wiederbelebt zu werden.

Unterläßt man bei sonst gleicher Arbeitsweise die Zugabe von niedermolekularen Methankohlenwasserstoffen 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 75 %, bezogen auf Ausgangsstoff, ein von 45 bis 165° siedendes Benzin vom spezifischen Gewicht 0,800, dem Anilinpunkt 3,2°, der Oktanzahl 76 und mit 45 % aromatischen Kohlenwasserstoffen. Schon nach dreistündiger Benutzung muss der Katalysator wiederbelebt werden.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffölen und Umwandeln von klopfendem Benzin oder Schwerbenzin in nichtklopfende Kohlenwasserstoffe durch Behandlung der Ausgangsstoffe in mehreren Stufen, die durch Zwischenerhitzer verbunden sind, in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls von Wasserstoff unter den üblichen Bedingungen, dadurch gekennzeichnet, dass man den Ausgangsstoffen in jeder Stufe Kohlenwasserstoffe der Methanreihe mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen im Molekül in erhitztem Zustand zusetzt.

380001080

- 4 -

O.Z. 12 513.

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. Holdermann ppa. Kleber*

(doppelt).

**Durchschlag**