

Referenz: Dr. Helz.
Dr. Barkow

3042-168

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 83 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Unser Zeichen: O.Z. 14426

39/4.02
163002686

Ludwigshafen a. Rhein, den 11. Oktober 1943.

Hb/Va.

Verfahren zur Herstellung von aromatenreichen, hochklopfesten Benzinen aus aromatenreichen, schwer spaltbaren Mittelölen.

Die Verarbeitung aromatenreicher, schwer spaltbarer Mittelöle, wie Fraktionen aus Steinkohlenteer, Schwelteer von Braun- oder Steinkohle, oder Sumpfphasemittelölen der Druckhydrierung von Kohlen oder Teeren, auf Benzine in einem Arbeitsgang durch spaltende Druckhydrierung hat sich bisher in den meisten Fällen nur bei sehr hohen Wasserstoffdrucken, z. B. 700 at, durchführen lassen. Wenn diese Mittelöle reich an Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen, Olefinen und an Aromaten mit kondensierten Benzolringen sind, tritt ein schnelles Abklingen des Katalysators bei niedrigeren Drucken ein. Man hat deshalb auch vorgeschlagen, die Mittelöle zunächst über stark wirkenden Hydrierkatalysatoren bei Temperaturen um 400° herum und hohen Wasserstoffdrucken so zu hydrieren, dass möglichst wenig niedriger siedende oder gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet, jedoch Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefelverbindungen und Olefine aufgespalten oder hydriert werden. Nach den bisher bekannten Arbeitsweisen werden aber dabei auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den entsprechenden Naphthenen hydriert. Das erhaltene Mittelöl lässt sich zwar leicht und in guter Ausbeute durch spaltende Druckhydrierung in Benzin überführen, jedoch besteht dieses zum überwiegenden Teil aus paraffinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen. Es erfüllt daher in seinen motortechnischen Eigenschaften (Klopffverhalten) nicht die Anforderungen, die an ein sogenanntes Hochleistungs-Flugbenzin gestellt werden müssen.

Es wurde nun gefunden, dass man bei Anwendung möglichst hoher Temperaturen in der Hydrierstufe, nämlich solchen von 480 bis 550°, vorzugsweise bis 520°, und bei Drucken von 100 bis 700 at,

vorzugsweise

vorzugsweise von 100 bis 300 at, und einem Wasserstoffpartialdruck von über 50 at, über Katalysatoren, die eine verhältnismässig geringe spaltende und hydrierende Wirkung besitzen, aromatische Mittelöle erhält, aus denen Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen sowie die Olefine verschwunden sind, und die sich überraschenderweise in einer darauffolgenden Stufe bei Bedingungen der spaltenden Druckhydrierung unmittelbar in aromatenreiche Benzine überführen lassen.

Die für die Ausführung der ersten Stufe erforderlichen Katalysatoren bestehen aus Oxyden oder Sulfiden der Metalle der 2. bis 8. Gruppe des Periodischen Systems, vorzugsweise der 5. und 6. Gruppe, die zweckmässig nur in Mengen bis zu etwa 30 % auf Träger von geringer Spaltwirkung, z.B. aktive Tonerde, Kieselgel oder Aktivkohle, aufgebracht sind; Träger, wie z.B. künstlich hergestellte Silikate, sind hierfür also ungeeignet. Unter diesen Bedingungen in der Hydrierstufe werden nur die Aromaten mit kondensierten Benzolringen, z.B. Naphthalinderivate, hydriert, und zwar überwiegend nur teilweise so, dass z.B. Naphthalin in Tetrahydronaphthalin übergeführt wird. Kohlenwasserstoffe mit nichtkondensierten Benzolringen bleiben grösstenteils unverändert oder es werden lediglich durch Abspaltung von Alkylgruppen ihre Siedepunkte herabgesetzt, so dass der Aromatengehalt im Ganzen fast unverändert bleibt. Die Arbeitsweise für die erste Hydrierstufe unterscheidet sich weiterhin von der bisher bekannten dadurch, dass die Bedingungen so scharf gewählt werden, dass eine gewisse Gas- und Benzinbildung nicht vermieden werden kann, doch lässt man diese durch entsprechende Wahl des Durchsatzes zweckmässig nicht über 30 Gew.-% des Ausgangsstoffes ansteigen.

Das in dieser Stufe gebildete Benzin besitzt bereits einen hohen Aromatengehalt (etwa 50 Vol.-%). Bei Katalysatoren, wie sie für die bisher bekannten Arbeitsweisen zur Vorhydrierung zur Anwendung kamen, mussten Temperaturen von über 480° bei hohem Wasserstoffdruck auf jeden Fall vermieden werden, da bei solchen Bedingungen eine zu starke Aufspaltung des Mittelöles stattfand. Bei der der Erfindung zugrunde liegenden Arbeitsweise ist dagegen eine solch hohe Temperatur schon zur Erhaltung der

Wirksamkeit

Wirksamkeit des Katalysators unbedingt erforderlich. Wird als katalytisch wirkender Stoff und als Träger ein Metalloxyd gewählt, so kann bei einem Abklingen des Katalysators die alte Aktivität durch Abbrennen der auf dem Katalysator gebildeten Ablagerungen mit sauerstoffhaltigen Gasen wiederhergestellt werden.

Die zweite Stufe, die Überführung des in der ersten Stufe hergestellten aromatenreichen Mittelöls in ein hocharomatisches Benzin, muss so gelenkt werden, dass bei der Spaltung nur die gebildeten ungesättigten Verbindungen, dagegen nicht die Benzolringe, hydriert werden. Dies wird durch besonders geeignete Katalysatoren erreicht. Solche erhält man dadurch, dass man auf Katalysatoren mit hoher Spaltwirkung, nämlich künstlich hergestellte Aluminium- und bzw. oder Magnesiumsilikate, geringe Mengen, d.h. etwa 0,1 bis 5 %, eines Oxydes oder Sulfides eines Metalles der 2. bis 8. Gruppe des Periodischen Systems aufbringt. Bei Anwendung solcher Katalysatoren ist es dann nicht nur nicht mehr erforderlich, sondern sogar unzweckmässig, bei Drucken oberhalb etwa 300 at zu arbeiten. Bei Temperaturen von 350 bis 500°, vorzugsweise 400 bis 440°, und Wasserstoffdrucken von 40 bis 300 at, vorzugsweise 100 bis 200 at, erhält man aus Mittelöl der ersten Stufe ein Benzin mit 50 bis 90 Vol.-% Aromaten.

Das in der ersten Stufe (Vorhydrierung) hergestellte aromatenreiche Benzin besitzt die Eigenschaften besonders hochwertiger Flugbenzine, sog. Hochleistungsbenzine. Es wird aber vor allem in Bezug auf seine motorischen Eigenschaften, wie sie in der Überladekurve zum Ausdruck kommen, noch von dem in der zweiten Stufe entstehenden Benzin übertroffen. Die ausgezeichneten motorischen Eigenschaften des Benzins sind auf den hohen Aromatengehalt und den starken Verzweigungsgrad der paraffinischen Kohlenwasserstoffe zurückzuführen. Ein Gemisch aus den Benzinen der ersten und zweiten Stufe hat meistens schon bessere Eigenschaften, als sie für ein Hochleistungs-Flugbenzin erforderlich sind, und kann deshalb mit Benzinen von geringerem Wert, z.B. straight-run-Benzin aus Erdölen, verschnitten werden. Infolge des hohen Aromatengehaltes können aus den erhaltenen Benzinen auch reine aromatische Kohlenwasserstoffe, vor allen Dingen das für Sprengstoffzwecke ausserordentlich wichtige Toluol, gewonnen werden.

Beispiel.

Beispiel.

Ein im Siedebereich von 170 bis 310° siedendes Mittelöl aus einem Steinkohlenteer mit hohem Naphthalingehalt wird mit wasserstoffhaltigem Gas bei 200 at Druck und 500° über einen Katalysator aus aktiver Tonerde mit 10 % Molybdänoxid geleitet. Der Durchsatz beträgt 1 kg Öl je Liter Katalysator und Stunde und die Menge des wasserstoffhaltigen Gases 5000 Liter je kg Öl und Stunde. Man erhält 3,3 % gasförmige Kohlenwasserstoffe, 18,7 % Benzin und 78 % Mittelöl.

Das Benzin und das Mittelöl weisen folgende Kennzahlen auf:

Benzin: $d_{20} = 0,725$, Bromzahl 1, Aromatengehalt 50 Vol.-%, Oktanzahl (MM) 82, Siedebereich 60 bis 165°, 29 Vol.-% bis 100° siedend.

Mittelöl: $d_{20} = 0,943$, Bromzahl 1,5, Aromatengehalt 90 Vol.-%, Siedebereich 170 bis 290°.

Das in dieser Stufe erhaltene Mittelöl wird weiterhin bei 420° und 200-at über einem künstlichen Aluminiumsilikat mit besonders hoher Spaltwirkung, das 1 % Molybdänoxid enthält, weiterbehandelt. Der Durchsatz beträgt 0,9 kg Öl je Liter Katalysator und Stunde, die Menge des wasserstoffhaltigen Gases 5000 Liter je kg Öl und Stunde. Das im Reaktionserzeugnis vorhandene Benzin (45 %) wird abdestilliert und das Mittelöl in die gleiche Stufe zurückgeführt. Auf diese Art kann das gesamte Mittelöl in Benzin und gasförmige Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden. Es entstehen aus 100 Gew.-Teilen Mittelöl 82 Gew.-Teile Benzin und 18 Gew.-Teile Gas (hauptsächlich Propan und Butan). Das Benzin ist durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet: $d_{20} = 0,795$, Bromzahl = 0,8, Aromaten 58 Vol.-%, Oktanzahl (MM) 81, Siedebereich 50 bis 165°, 57 Vol.-% bis 100° siedend.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von aromatenreichen, besonders kloppfesten Benzinen aus aromatenreichen, schwer spaltbaren Mittelölen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mittelöle zunächst über Oxyden oder Sulfiden der Metalle der 2. bis 8. Gruppe des Periodischen Systems, die auf Träger mit geringer Spaltwirkung,

Spaltwirkung, z.B. Aluminiumoxyd, Kieselgel, Aktivkohle, aufgebracht sind, bei Temperaturen von 480 bis 550°, Drucken von 100 bis 700 at und einem Wasserstoffpartialdruck von über 50 at unter Erhaltung des Aromatengehalts von Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen und ungesättigten Anteilen befreit, das entstandene Benzin abtrennt und die über dem Benzinsiedebereich siedenden Kohlenwasserstoffe über stark spaltend wirkenden, künstlich hergestellten Aluminium- und bzw. oder Magnesiumsilikaten, die geringe Mengen von Oxyden oder Sulfiden der Metalle der 2. bis 8. Gruppe des Periodischen Systems enthalten, bei Temperaturen von 350 bis 500° und Drucken von 40 bis 300 at in aromatenreiches Benzin überführt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in den beiden Stufen erhaltenen Benzine miteinander oder mit anderen, auch weniger kloppfesten Benzinen vereinigt werden.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT