

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
8. JUNI 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

1806

№ 736 094

KLASSE 23b GRUPPE I 04

I 65390 IVd/23b

* Dr. Hermann Kaufmann und Dr. Harry Welz in Leuna, Kr. Merseburg, *
sind als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main
Verfahren zur Herstellung klopfester Benzine

Patentiert im Deutschen Reich vom 6. August 1939 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 29. April 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Bei der Spaltung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölen, deren Destillations- und Umwandlungsprodukten, Hydrierungs- oder Extraktionsprodukten von Kohle, Torf u. dgl. oder Kohlenwasserstoffen, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff synthetisch gewonnen werden, können die Eigenschaften des entstehenden Benzins, insbesondere sein Klopfwert, durch die Mitverwendung von Katalysatoren erheblich verbessert werden. Hierbei hat sich das Arbeiten mit fein verteiltem Katalysator unter Druck in flüssiger Phase als besonders zweckmäßig erwiesen, da so nicht nur hochwertige Benzine erzeugt werden, sondern das Verfahren auch in einfachen Vorrichtungen durchzuführen ist.

Den Kohlenwasserstoffen werden hierbei der fein gemahlene Katalysator in einer Menge von 1 bis 30%, vorzugsweise 2 bis 10%, zugemischt, worauf das Gemisch unter Druck und Aufrechterhaltung der Öl-Katalysator-Suspension durch eine erhitzte Schlange geleitet wird. Bei dem Spaltvorgang überzieht sich der Katalysator mit Koks oder hochmolekularen Kohlenwasserstoffen und verliert dadurch den größten Teil seiner Wirksamkeit. Er wird deshalb nach der Spaltung zusammen mit den Reaktionsprodukten ausgetragen, von diesen getrennt und mit sauerstoffhaltigen Gasen wiederbelebt.

Als geeignete Katalysatoren hat man hierbei unter zahlreichen anderen auch schon die

Oxyde oder Silicate der Metalle der 2., 3. und 8. Gruppe des periodischen Systems vorgeschlagen.

Der Druck beim Spalten muß mindestens so hoch sein, daß unbedingt ein Teil des Öles sich während der Spaltung in flüssiger Phase befindet. Er kann im übrigen beliebig hoch sein, während die Temperatur stets unter der kritischen Temperatur des flüssig zu haltenden Ölanteiles liegen muß. Die so erzielte Verbesserung des Spaltbenzins gegenüber dem beim nicht katalytischen Spalten erhaltenen besteht neben einer erhöhten Lagerbeständigkeit, einem geringen Schwefelgehalt und einem besseren Geruch hauptsächlich in einer höheren Oktanzahl. Diese kommt hauptsächlich durch die unter dem Einfluß des Katalysators erfolgende Isomerisierung paraffinischer Kohlenwasserstoffe während des Spaltvorgangs zustande. Demgemäß ist die Steigerung der Oktanzahl bei paraffinischen Ölen, z. B. den aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erzeugten, am größten, bei naphthenischen Ölen, z. B. persischen Erdölfractionen, am geringsten. So wurde bei einer synthetischen Kohlenwasserstofffraktion (230 bis 360°) eine Steigerung um 10, bei persischem Gasöl dagegen eine solche von nur 2 Einheiten erzielt.

Da beim katalytischen Spalten durch den anwesenden Katalysator keine Steigerung der Benzinausbeute gegenüber dem nicht katalytischen Spalten in flüssiger Phase bewirkt wird, wurden die bei dem katalytischen Verfahren zur Anwendung kommenden Durchsätze dem nicht katalytischen Spalten angepaßt, d. h. sie betragen ungefähr 1 bis 2 kg je Liter Raum und Stunde.

Es wurde nun gefunden, daß sich überraschenderweise die erreichbaren Vorteile des katalytischen Spaltens in flüssiger Phase, insbesondere hinsichtlich der Oktanzahl, bei geringer Vergasung um ein Vielfaches steigern lassen, wenn man die Spaltung bei ungewöhnlich hohem Durchsatz und bei entsprechend hoher Temperatur in Gegenwart bestimmter Katalysatoren durchführt. Es kommen hierfür Durchsätze von etwa 20 bis 40 kg je Liter Raum und Stunde und Temperaturen von 460° und darüber, vorwiegend solche von 480 bis 520°, in Frage, wobei jedoch die Temperatur immer so bemessen sein muß, daß sich ein Teil des Öles in flüssiger Phase befindet. Als Katalysatoren sind dabei die oben erwähnten zu verwenden.

Unter diesen Bedingungen sinkt die Benzinausbeute zwar auf 20 bis 30%, bezogen auf das eingeführte Öl, herab, jedoch werden die Eigenschaften des Benzins weiter stark verbessert. So konnte z. B. bei einem durch Kohlenoxydhydrierung synthetisch hergestellten Öl bei einem Durchsatz von 40 kg je

Liter Raum und Stunde und 500° eine Oktanzahlverbesserung um 26 Einheiten gegenüber dem nicht katalytischen Spalten, bei persischem Erdöl eine um 10 Einheiten erreicht werden, was um so auffallender ist, als z. B. beim nicht katalytischen Spalten unter Druck bei hohen Durchsätzen und hoher Temperatur mit naphthenbasischen Ölen keine Oktanzahlerhöhung gegenüber dem Spalten bei niedrigeren Durchsätzen erzielt, mit paraffinischen Kohlenwasserstoffen sogar eine Herabsetzung der Oktanzahl bewirkt wird.

Beim drucklosen katalytischen Spalten in Dampfphase wird durch hohe Durchsätze und hohe Temperatur die Bildung von Gas und Gasbenzin gesteigert und besonders die Lagerbeständigkeit des Benzins verschlechtert.

Wie sich gezeigt hat, wird die Wirksamkeit des Katalysators beim Arbeiten unter Druck in flüssiger Phase mit der Temperatur erhöht und durch die kurze Verweilzeit, die sich aus den hohen Durchsätzen ergibt, die Beschaffenheit des Benzins verbessert. Außerdem wird die je Liter Ofenraum erzielbare Benzinsmenge auf über das Zehnfache gegenüber der bei 2 kg je Liter Raum und Stunde erreichbaren gesteigert. Auch die Bildung von Nebenprodukten bei der katalytischen Spaltung wird durch den hohen Durchsatz herabgesetzt. So werden z. B. beim synthetischen, aus Kohlenoxyd gewonnenen Öl, bezogen auf den gesamten Umsatz, bei der katalytischen Spaltung folgende Prozentsätze an Nebenprodukten erhalten:

1. bei einem Durchsatz von 2 kg je Liter Raum und Stunde 5,8% Gas, 2,4% Koks und 17,8% Gasbenzin, zusammen 26,0%;
2. bei einem Durchsatz von 40 kg je Liter Raum und Stunde dagegen nur 4,2% Gas, 1% Koks und 8,9% Gasbenzin, zusammen 14,1%.

Da sich die nicht aufgespaltenen Ölanteile unter fast denselben Bedingungen bei geringer Temperaturerhöhung mit ähnlich günstigen Ergebnissen zu gleich gutem Benzin aufspalten lassen, kann man die Ausgangsstoffe schon im zweimaligen Durchgang bei hohen Durchsätzen bei gleicher Benzinausbeute, bezogen auf die eingeführte Ölmenge, aufspalten wie bei niedrigen Durchsätzen.

Beispiel 1

Ein synthetisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gewonnenes Mittelöl mit dem Siedebereich 230 bis 360°, der Dichte 0,767 und dem Anilinpunkt 94° wird unter Zumischung von fein gemahlenem, natürlichem Aluminiumhydroxidsilicat (Frankonit) vermischt und mittels einer Einspritzpumpe durch eine auf 490° erhitzte Rohrschlange von folgenden Maßen geleitet: innerer Durchmesser 6 mm, Länge

32 m, Inhalt etwa 0,9 Liter. Es werden stündlich 37 kg des Öl-Katalysator-Gemisches durch die Schlange geschickt. Aus dieser treten die Reaktionserzeugnisse mit dem beigemischten Katalysator in einen unbeheizten Abscheider. Der Druck in der Apparatur wird durch Entspannungsventile auf 100 at gehalten. Die Mengen der erhaltenen Reaktionserzeugnisse sowie die Eigenschaften des Benzins und auch die wichtigsten Arbeitsbedingungen sind folgende:

	Temperatur	490°
	kg Durchsatz je Liter Raum und Stunde	40,0
15	erhaltene Erzeugnisse: Gewichtsprozent (vom Einsatz) Benzin (bis 200°, stabilisiert)	20,3
	Gasbenzin	2,1
20	Gas	1,0
	Koks	0,2
	Restöl	76,4
	Oktanzahl des Benzins	67,5

25 Im Vergleich dazu erhält man jedoch bei den sonst üblichen Bedingungen folgende Ergebnisse:

	Temperatur	460°
30	kg Durchsatz je Liter Raum und Stunde	2,0
	erhaltene Erzeugnisse: Gewichtsprozent (vom Einsatz) Benzin (bis 200°, stabilisiert)	34,5
35	Gasbenzin	8,3
	Gas	2,7
	Koks	1,1
	Restöl	53,4
40	Oktanzahl des Benzins	60,0

Beispiel 2

45 Ein persisches Gasöl mit dem Siedebereich 230 bis 390°, der Dichte 0,843 und dem Anilinpunkt 62,8° wird unter Zumischung von 10 % Frankonit bei 500° und einem stündlichen Durchsatz von 20 kg je Liter Raum

aufgespalten. Die Mengen der dabei erhaltenen Erzeugnisse und die Eigenschaften des Benzins waren folgende:

	Erhaltene Erzeugnisse: Gewichtsprozent (vom Einsatz)	50
	Benzin (bis 200°, stabilisiert)	24,1
	Gasbenzin	3,0
55	Gas	1,3
	Koks	1,0
	Restöl	70,6
	Oktanzahl des Benzins	81,0

Bei einem stündlichen Durchsatz von 2 kg je Liter Raum und 460° konnten im Vergleich dazu nur folgende Ergebnisse erzielt werden:

	Erhaltene Erzeugnisse: Gewichtsprozent (vom Einsatz)	65
	Benzin (bis 200°, stabilisiert)	31,7
	Gasbenzin	4,4
	Gas	1,6
70	Koks	2,0
	Restöl	60,3
	Oktanzahl des Benzins	74,0

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung kloppfester Benzine aus Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölen, Hydrierungs- oder Extraktionsprodukten von Kohle, Torf u. dgl. oder synthetisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gewonnenen Kohlenwasserstoffen oder deren Destillations- und Umwandlungsprodukten, durch katalytische Spaltung mit fein verteilten Katalysatoren unter Druck in flüssiger Phase, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Oxyde oder Silicate der Metalle der 2., 3. oder 8. Gruppe des periodischen Systems verwendet werden und die Spaltung mit Durchsätzen von etwa 20 bis 40 kg je Liter Raum und Stunde und bei Temperaturen über 460°, vorwiegend bei 480 bis 520°, durchgeführt wird.