

Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 — RGBl. II S. 150



AUSGEGEBEN AM
22. SEPTEMBER 1952

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 743 569

KLASSE 120 GRUPPE 103

St 60337 IVd/130

1908

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München
(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr. Herbert Kölbl und Dr. Paul Ackermann, Moers
sind als Erfinder genannt worden

Steinkohlen-Bergwerk Rheinpreußen, Homberg/Niederrhein

Verfahren zur Herstellung klopfester Benzine

Patentiert im Deutschen Reich vom 25. Dezember 1940 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)
Patenterteilung bekanntgemacht am 4. November 1943

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung klopfester Benzine durch Reduktion von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu flüssigen Kohlenwasserstoffen und anschließender Polymerisation der dabei entstehenden gasförmigen Olefine und Mischung der Polymerbenzine mit dem Primärbenzin.

Es ist bekannt, daß bei der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff verhältnismäßig klopfreudige Produkte, und zwar in einem konstanten Verhältnis von leichten und schweren Kraftstoffen entstehen. Bei wirtschaftlicher Ausnutzung des Synthesegases können die Klopf Eigenschaften und die relative

Menge des anfallenden Benzins kaum geändert werden. Nachteilig ist hierbei die Tatsache, daß die Reaktion nicht in Richtung eines bestimmten Produktes, beispielsweise Benzin, gelenkt werden kann, etwa in Anpassung an die gerade herrschende Marktlage. Die Beseitigung dieser Nachteile wird durch die Erfindung ermöglicht. Es ist zwar schon vorgeschlagen worden, durch Polymerisation der bei der Synthese zwangsläufig anfallenden, ungesättigten C_8 bis C_9 Kohlenwasserstoffe und durch Vermischen dieses Polymerbenzins mit dem Primärbenzin dessen Klopfestigkeit zu steigern. Die Menge des

15
20
25

so erhaltenen Polymerbenzins ist jedoch sehr gering (nur etwa 5%, bezogen auf die Gesamtprodukte oder höchstens 10%, bezogen auf Primärbenzin), da die Menge der zwangsläufig anfallenden C_3 bis C_5 Kohlenwasserstoffe etwa 10 bis 20% der Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen ausmacht und diese Gasolkohlenwasserstoffe nur etwa 30 bis 35% Olefine enthalten. Die Einwirkung des Polymerbenzins aus dem zwangsläufig anfallenden gasförmigen leicht kondensierbaren Kohlenwasserstoff auf die Klopffestigkeit des Gesamtbenzins ist nur gering.

Es sind zwar Vorschläge bekannt, die Bildung von ungesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung an Elemente der 8. Gruppe des Periodischen Systems enthaltenden Katalysatoren durch Zusatz von schwefelhaltigen Verbindungen oder durch Anwendung sehr geringer Gasströmungsgeschwindigkeiten zu begünstigen, wobei im letzteren Fall Temperaturen bis zu 400° C angewandt werden. Es ist jedoch erwiesen, daß ein Zusatz bereits von geringen Spuren von Schwefel, sei es zum Katalysator selbst oder zum Synthesegas, die Wirksamkeit von Katalysatoren für die Reduktion von Kohlenoxyd zu Kohlenwasserstoffen sehr stark herabsetzt, so daß der Vorteil der relativen Mehrbildung von gasförmigen Olefinen gegenüber dem Nachteil der verminderten absoluten Ausbeute und der Herabsetzung der Katalysatorlebensdauer bei weitem überwogen wird.

Andererseits wird durch die bekannte Anwendung hoher Reaktionstemperaturen von 370 bis 375° die unter der Bezeichnung Methanbildung bekannte Bildung gesättigter, gasförmiger Kohlenwasserstoffe, selbst an Eisenkatalysatoren unter Verminderung der Ausbeute an wertvollen Produkten sehr stark begünstigt, während an Nickel- und Kobaltkatalysatoren bei diesen Temperaturen bereits quantitative Methanbildung eintritt. Durch die bekannte Anwendung noch geringerer Synthesegasströmungsgeschwindigkeiten als zur Bildung hauptsächlich flüssiger Syntheseprodukte üblich, wird die Produktionsleistung des Synthesefofens herabgesetzt, besonders stark bei Kreislaufführung, wo, unter Einhaltung der geringen Strömungsgeschwindigkeit, die in der Zeiteinheit durchgesetzte Frischgasmenge nur einen Bruchteil der Frischgasmenge bei geradem Durchgang betragen darf.

Das Verfahren nach der Erfindung arbeitet nun so, daß unter Verwendung von Eisenkatalysatoren, deren Grundmetall mindestens 99,5% Eisen in elementarem oder gebundenem Zustand enthält und bei Temperaturen, die

zwischen der Optimaltemperatur zur Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe und der zur vorwiegenden Methanbildung erforderlichen Temperatur liegen, und bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten, als sie bei der Synthese mit dem Ziel vorwiegend flüssiger Kohlenwasserstoffe angewandt werden, bei der Reduktion des Kohlenoxyds vorwiegend gasförmige ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Das Synthesegas kann hierbei mit erhöhter Geschwindigkeit entweder in geradem Durchgang oder nach dem Kreislaufverfahren zusammen mit dem Restgas über den Katalysator geführt werden. Die ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden in an sich bekannter Weise zu klopffestem Benzin polymerisiert. Bei Durchführung der Synthese unter erhöhtem Druck wird der Synthesedruck zweckmäßigerweise für die anschließende Polymerisation ausgenutzt.

Nach dem Verfahren der Erfindung geht die Ausbeute an flüssigen Primärprodukten gegenüber der bekannten Benzinsynthese zwar etwas zurück, die Ausbeute an flüssigen Gesamtprodukten, die sich aus dem Primär- und dem Polymerprodukt zusammensetzen, ist jedoch ebenso hoch. Durch Beeinflussung der Menge der primär gebildeten ungesättigten C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe kann so der Anteil des Benzins am Gesamtprodukt in weiten Grenzen geregelt werden, wobei die motorischen Eigenschaften gleichzeitig erheblich verbessert werden.

Die Verwendung von Eisen-Einstoff-Katalysatoren entsprechend der Erfindung hat den besonderen Vorzug, daß über ihnen vorwiegend ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet werden, die für die anschließende Polymerisation sehr viel geeigneter sind als gesättigte Kohlenwasserstoffe. So entstehen aus einem Gas mit 29% CO und 58% H_2 z. B. über Kobalt gasförmige Kohlenwasserstoffe mit einem Olefingehalt von 45 bis 55 Volumprozent, über Eisenkontakten dagegen solche mit einem Olefingehalt von über 70%. Außerdem sind Eisenkontakte erheblich billiger und aus Inlandsrohstoffen herzustellen. Während Eisenkontakte für die direkte Herstellung von flüssigen Treibstoffen nach der Benzinsynthese unter gewöhnlichem Druck zu geringe Ausbeute liefern (etwa 25 g Benzin, insgesamt 45 bis 50 g flüssige Produkte je 1 cbm Gas mit 29% CO und 58% H_2), ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein wirtschaftlicher Betrieb mit Eisenkontakten möglich, da die Menge der erhältlichen gasförmigen Kohlenwasserstoffe und somit auch des Polymerbenzins wesentlich höher liegt.

Gegenüber den bekannten Eisenkatalysatoren, die neben Eisen noch wesentliche

Mengen anderer Stoffe enthalten, handelt es sich bei der Erfindung um die Verwendung von Eisen-Einstoff-Katalysatoren mit mindestens 99,5% Eisen, bezogen auf die insgesamt vorhandene Metallmenge. Die Verwendung dieses Katalysators bietet besondere Vorteile, da die Gesamtausbeute an gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen mit etwa 160 g/Ncbm wesentlich höher liegt, die Lebensdauer mit etwa 15 bis 24 Monaten bei weitem größer ist und der Gehalt an ungesättigten, niedrig siedenden Syntheseprodukten mit etwa 80 g/Ncbm unvergleichlich höher liegt. Bei den bisher bekannten Verfahren wurde lediglich die Umwandlung der zwangsläufig anfallenden gasförmigen Olefine zu Polymerbenzin vorgenommen. Nach der Erfindung wird unter Verwendung von Eisenkatalysatoren mit weniger als 0,5% Beimengungen im Zuge mit anderen Maßnahmen die vorwiegende Erzeugung gasförmiger Olefine und damit auch eine wesentlich höhere Ausbeute an Polymerbenzin erreicht.

Die Umwandlung des Synthesegases zu vorwiegend gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei höherer Temperatur bietet, zumal beim Eisenkontakt, außerdem noch den Vorteil der besseren Ausnutzung des Gases, während man zur Erzielung eines hohen Verflüssigungsgrades bekanntermaßen die Reaktionstemperatur möglichst niedrig hält, infolge dieser niederen Temperatur aber auf der anderen Seite keine vollständige Umsetzung des Synthesegases erfolgt, so wird dagegen bei der Synthese in der Richtung vorwiegend gasförmiger Kohlenwasserstoffe, die anschließend polymerisiert werden, infolge der höheren Reaktionstemperatur eine fast vollständige Aufarbeitung des Kohlenoxyds erreicht.

Die erzielten Fortschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind zusammengefaßt folgende: 1. Regelbarkeit der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck sowohl hinsichtlich der Menge als auch hinsichtlich der Klopfestigkeit. 2. Weitgehende Aufarbeitung des Synthesegases und bessere Wirtschaftlichkeit des Synthesebetriebs.

Beispiel 1

Über 10 l eines Katalysators, dessen Grundmetall zu 99,8% aus Eisen bestand (durch Fällen einer aus Schmelzeisenschrot mit 99,8% Eisengehalt durch Auflösen in Salpetersäure hergestellten Ferrinitratlösung mit Soda oder Ammoniak, Auswaschen des Niederschlags und Trocknen bei 110° als oxydischer Eisen-Einstoff-Katalysator hergestellt), wurden bei 250 bis 255° und 8 bis 15 atü stündlich 2,4 Ncbm eines 54% CO und 35,5% H₂ enthaltenden Synthesegases

umgesetzt. Je Normalkubikmeter angewandtes Synthesegas wurden bei einem CO-Umsatz von etwa 90% insgesamt 168 g Kohlenwasserstoffe gebildet, von welchen 11 g über 320°, 26 g zwischen 170 und 320° und 64 g zwischen 28 und 170° sieden. Die Gesamtfraktion der C₂- und C₄-Kohlenwasserstoffe umfaßt 55 g, während 12 g auf Methan und Äthan entfallen.

Die 72% ungesättigte enthaltende Gasolfraktion wurde nach bekanntem Verfahren der Polymerisation unterworfen. An zwischen 30 und 200° siedendem Polymerbenzin wurden hierbei 39 bis 40 g erhalten.

Durch Vermischen des Polymerbenzins mit dem zwischen 26 und 170° siedenden Primärbenzin, das eine Klopfestigkeit von 73 Oktanzahlen aufwies, wurden etwa 140 g je Normalkubikmeter Synthesegas eines Mischbenzins mit der Oktanzahl 86 gewonnen.

Beispiel 2

Eine technische Ferrinitratlösung nach Beispiel 1 wird nach Zugabe von 0,22% K₂CO₃, bezogen auf den Eisengehalt, bis zur Beendigung der Stickoxydentwicklung abgeröstet und der anfallende Eisenoxydkatalysator in kleine Stücke gebrochen oder zu Tabletten verformt. In einem Reaktionsraum von 15 l Nutzinhalt wurde ein Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:2 enthaltendes Synthesegas über diesem nur etwa 0,4% Fremdstoffe, bezogen auf das Grundmetall, enthaltenden Eisenkatalysator bei 260° und 15 atü unter Anwendung des Kreislaufverfahrens umgesetzt. Das etwa 56% CO und 29% enthaltende Frischgas wurde zusammen mit dem Umlaufgas über den Katalysator geleitet, und zwar in einem Mengenverhältnis von stündlich 3 Ncbm Frischgas auf 12 bis 15 Ncbm Umlaufgas.

Bezogen auf 1 Ncbm Frischgas wurden erhalten: 7 g Paraffin, 17 g einer Fraktion von 170 bis 320°, 42 g einer Benzinfraktion von 20 bis 170°, 89 g Gasolkohlenwasserstoffe und 17 g Methan und Äthan.

Durch Polymerisation der Gasololefine und Vermischen des Polymerbenzins mit dem Primärbenzin wurden, berechnet auf den Normalkubikmeter Synthesegas, 99 bis 101 g Mischbenzin mit der motorischen Oktanzahl 90 bis 91 erhalten.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung klopfester Benzine durch Reduktion von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu flüssigen Kohlenwasserstoffen und anschließender Polymerisation der dabei entstehenden gasförmigen Olefine und Mischung der Polymer-

benzine mit dem Primärbenzin, da-
durch gekennzeichnet, daß unter Verwen-
5 dung von Eisenkatalysatoren mit minde-
stens 99,5% Eisen in elementarem oder
gebundenem Zustand und Temperaturen,
die zwischen der Optimaltemperatur zur
Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe
und der zur vorwiegenden Methanbildung
erforderlichen Temperatur liegen, und bei
10 höheren Strömungsgeschwindigkeiten, als
sie bei der Synthese mit dem Ziel vor-
wiegend flüssiger Kohlenwasserstoffe an-

gewendet werden, bei der Reduktion des
Kohlenoxyds vorwiegend gasförmige un-
gesättigte Kohlenwasserstoffe hergestellt 15
werden.

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands
vom Stand der Technik sind im Erteilungs-
verfahren folgende Druckschriften in Betracht 20
gezogen worden:

Britische Patentschrift Nr. 293 572;
italienische Patentschrift Nr. 374 244;
belgische Patentschrift Nr. 434 524.