

DIE RAFFINATION DER FLÜSSIGEN PRODUKTE DER BENZIN-PYROLYSE

Von

L. VAJTA, J. KÁROLYI, P. SIKLÓS, I. SZEBÉNYI und E. NEUMANN

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 26. Januar 1965)

Ihren Bedarf an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird die Petrochemie Ungarns — den Plänen zufolge — zum überwiegenden Teil aus der thermischen Spaltung (Pyrolyse) von Benzin decken, weshalb sich denn auch das Interesse im Inland in zunehmendem Masse der Spaltung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen zuwendet.

Besondere Beachtung wird hierbei der Verarbeitung und der Verwertbarkeit der flüssigen Produkte der Pyrolyse beigemessen, einerseits weil sie die Wirtschaftlichkeit der Äthylengewinnung entscheidend beeinflussen [1], andererseits weil es sich um Probleme handelt, die — abgesehen von einigen in Betrieb befindlichen Anlagen — auch sonst auf der Welt noch nicht zufriedenstellend gelöst sind. Erschwert wird die Lage zusätzlich durch die Tatsache, daß es schwierig ist, eine Vergleichs- und Auswertungsbasis für Versuche zu finden, die mit qualitativ voneinander abweichenden Rohstoffen und nach unterschiedlichen Spaltungsverfahren durchgeführt werden. Bei den hiesigen Versuchen wurden die flüssigen Produkte der bei 760° C erfolgenden thermischen Spaltung von Benzin untersucht, welches durch Destillation des für den Inlandsverbrauch in Frage kommenden, d. h. des sowjetischen Erdöls aus Romaschkino und aus Muchanow gewonnen wird [2, 12]. Die Untersuchungen erstreckten sich auch auf die Raffination der flüssigen Produkte mit Bleicherde (in der Dampfphase), mit Schwefelsäure und durch Hydrierung, ferner auf die Möglichkeiten des Zumischens von rohem und raffiniertem Pyrolysebenzin sowie auf den Einfluß, den derartige Beimischungen auf die Oktanzahl ausüben.

Durch die Raffination mit Schwefelsäure [3] und — nach dem aus der Literatur bekannten Verfahren — mit Phosphorsäure [4,5] wird die Qualität der Pyrolysebenzine infolge der Polymerisation der harzbildenden Verbindungen mehr oder minder verbessert, doch läßt sich diese Qualitätsverbesserung stets nur um den Preis erheblicher Verluste erzielen. Ähnlich nachteilig ist auch die Raffination mit Bleicherde in der Dampfphase. Dies der Grund, warum sich diese Verfahren nicht allgemein durchzusetzen vermochten und den neueren, wirtschaftlicheren selektiven Hydrierverfahren Platz machen mußten [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14].

Bei den selektiven raffinierenden Hydrierverfahren werden die Olefine und Diolefine derart in entsprechende Paraffin- oder Naphtenverbindungen umgewandelt, daß Möglichkeiten zu einer Polymerisation tunlichst ausgeschaltet bleiben, wobei auch eine Entschwefelung erfolgt. Auf diese Weise läßt sich der Gehalt des hydrierten Pyrolysebenzins an Thiophenen und Merkaptanen auf einen vernachlässigbaren Wert senken.

Da das Hydrieren der Olefine und Diolefine Produkte von niedriger Dichte liefert, hat die selektive Hydrierung, auf den Rohstoff bezogen, eine Flüssigkeitsausbeute, die die 100 Vol. % in der Regel erreicht oder sogar überschreitet.

Beim Erhitzen auf die Reaktionstemperatur werden die instabilen Verbindungen über Nebenreaktionen in Harze übergeführt, die beim Verdampfen als Rückstände ausfallen und schließlich verkoken. Zur Sicherung des ungestörten Betriebes müssen also die instabilen Kohlenwasserstoffe möglichst schonend hydriert werden. Deshalb wird das Pyrolysebenzin bei der einstufigen und in der ersten Stufe der selektiven Hydrierung bei niedrigen Temperaturen (40—150° C), bei mittleren Drücken (10—100 atü) und bei geringem Gasumlauf (100—1000 Nm³) — im wesentlichen in der Sumpffphase — hydriert. Die unerwünschte Bildung von Harz läßt sich selbst bei derartig niedrigen Temperaturen nicht ganz vermeiden, doch lassen sich die unter solchen Umständen anfallenden Polymerisationsprodukte im Verdampfer unter Druck mit gutem Wirkungsgrad abscheiden. Der Wasserstoffverbrauch, der auch von der gewünschten Qualität des Produkts abhängt, beträgt im allgemeinen 0,1—0,5 Gew. %.

Soll das Pyrolysebenzin bloß zu Treibstoff verarbeitet werden, genügt die Sättigung der in Diolefinbindung anwesenden Verbindungen *in einer Stufe* [4, 5, 6] will man dagegen Aromate gewinnen, muß auch sein Olefingehalt gesättigt werden, wozu es der *zwei- oder mehrstufigen Verarbeitung* [7, 8, 11, 12] bedarf.

Ein Vergleich der Kosten des Raffinierens durch Hydrierung, mit Phosphorsäure oder nach dem Kontaktverfahren in der Dampfphase läßt nach den Angaben von LESTER [5] erkennen, daß die Hydrierung — auf das raffinierte Produkt bezogen — das billigste Verfahren darstellt.

Rohmaterial

Die flüssigen Produkte der Benzinpyrolyse wurden von den Chemischen Werken der Tschechoslowakisch-Sowjetischen Freundschaft zur Verfügung gestellt. In diesem Versuchsbetrieb wurden — auf das zur thermischen Spaltung gelangte Benzin bezogen — an flüssiger Ausbeute 17% sogenannter Pyrolysebenzinrückstand und 14% sogenanntes Kondensatbenzin gewonnen.

Entsprechend wurden uns die Muster in zwei Teilen getrennt zugestellt. Der gesamte flüssige Rückstand betrug demnach 31% [2]. Die Technologie und das Produkt wurden in einer früheren Publikation beschrieben.

Das Pyrolysebenzin verdampfte im Siedepunktbereich von 71—203° C, während sich der Siedepunktbereich des Kondensats von 23° C bis 161° C erstreckte.

Zur *Raffination mit Bleicherde in der Dampfphase* und zur *Raffination mit Säure* benutzten wir ein Gemisch der soeben beschriebenen flüssigen Produkte im Verhältnis von 17 : 14, welches also der Zusammensetzung des 31%igen gesamten flüssigen Produktes entsprach, bzw. der bis 150° C siedenden Fraktion desselben

Zur *hydrierenden Raffination* wurde der bis 60° C siedende Vorlauf durch eine Kolonne abgezogen und für die Versuche der zwischen 60 und 170° C umdestillierende Teil verwendet.

Die Destillation in der Kolonne zeigte folgende Ausbeute:

Vordestillat (bis 60° C siedend)	4,5%
Hauptfraktion (zum Hydrieren)	83,6%
Rückstand (über 170° C siedend)	7,3%
Verlust	4,6%

Raffination mit Bleicherde in der Dampfphase

Die Dämpfe des zu raffinierenden Pyrolysebenzins wurden in einer Einrichtung gemäß Abb. 1 durch aktivierte Bleicherde als Katalysator hindurchgeleitet. Aus einer 200-ml-Bürette [1] trat das Benzin mit der nötigen Geschwindigkeit in den Verdampfer [2] — ein 30 cm langes Rohr aus säurefestem Stahl mit einem lichten Durchmesser von 4,2 cm — ein. Das Rohr ist mit einer elektrischen Heizspirale umgeben, mit Asbest isoliert und hat ein Gehäuse aus Aluminium. Aus dem Verdampfer gelangt der Benzindampf in den senkrecht zum Verdampfer angeordneten, ähnlich aufgebauten Reaktor [3], dessen Bleicherdefüllung von einer an seinem Boden angebrachten Siebplatte getragen wird. Der Reaktor hat einen Rauminhalt von 159 cm³. Sowohl im Verdampfer als auch im Reaktor steckt ein Thermometer. In dem an den Reaktor angeschlossenen Kühler [5] kondensieren sich die durch den Katalysator hindurchgeleiteten Dämpfe zum überwiegenden Teil. Von hier strömen sie durch einen Glaskühler [6] hindurch in die Vorlage.

Bei den Versuchen verwendeten wir vier verschiedene Sorten aktivierter Bleicherde, die vom Werk Nagytétény der Budapester Chemischen Werke (Budapesti Vegyiművek) eigens für diesen Zweck geliefert wurden, u. zw.

Tabelle I

Raffination der bis 150° C siedenden Fraktion des entgasten
Kennzahlen des Grundstoffes: Harzgehalt 482 mg/100

Katalysator	Harzgehalt mg/100 ml	Bromzahl	Induktions- periode min	Harzgehalt mg/100 ml
S ₁ graue Fullererde m. HCl aufgeschlossen ..	29	28,4	55	10
S ₂ gelbe Fullererde m. HCl aufgeschlossen ..	—	—	—	18
K ₁ graue Fullererde m. H ₂ SO ₄ aufgeschlossen	—	—	—	34
K ₂ gelbe Fullererde m. H ₂ SO ₄ aufgeschlossen	—	—	—	27

Die Eigenschaften der Kontakten

Katalysator	Spez. Oberfläche m ² /g	Volungewicht g/ml	Feuchtigkeit %
K ₁	134	2,47	5,64
K ₂	158	2,39	13,82
S ₁	244	2,37	14,00
S ₂	287	2,42	21,70

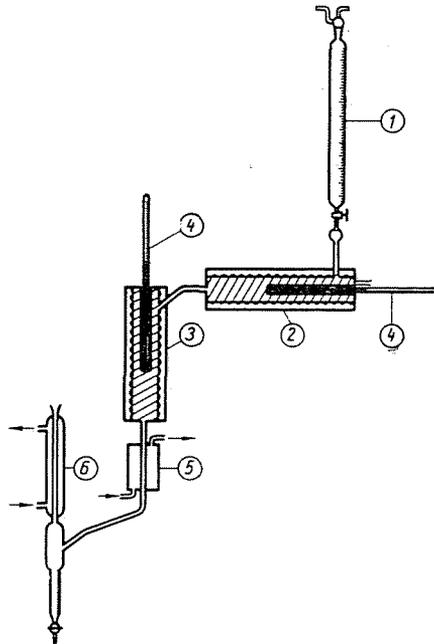


Abb. 1

Pyrolysebenzins in Anwesenheit verschiedener Bleicherde
ml; Bromzahl 43,5; Induktionsperiode 39,6 min

Bromzahl	Induktions- periode min	Harzgehalt mg/100 ml	Bromzahl	Induktions- periode min	Harzgehalt mg/100 ml	Bromzahl	Induktions- periode min
bei 200° C			bei 300° C			bei 400° C	
28,6	46	80	28,9	37,5	67	30,9	60
33,8	38	97	28,4	37,5	100	35,2	46
30,3	46	52	29,8	25,0	78	31,5	55
35,3	42	56	39,1	46	149	34,5	55

- a) K₁ — mit Schwefelsäure aufgeschlossene graue Fullererde,
 b) K₂ — mit Schwefelsäure aufgeschlossene gelbe Fullererde,
 c) S₁ — mit Salzsäure aufgeschlossene graue Fullererde,
 d) S₂ — mit Salzsäure aufgeschlossene gelbe Fullererde.

Die staubförmige Bleicherde wurde mit Wasser zu einem Kuchen geknetet, bei 120° C im Trockenschrank getrocknet und in kleine Stücke zerbröckelt.

Die Versuchsreihen wurden auf die Beantwortung der Frage abgestellt, welcher dieser Katalysatoren den aktuellen Harzgehalt des Pyrolysebenzins am stärksten senkt und welche die günstigste Reaktionstemperatur ist. Die Raumgeschwindigkeit betrug, auf 1 Liter mit dem Katalysator aufgefüllten Reaktorrauminhalt bezogen, 8 Liter Benzin je Stunde. Nach der Raffination in der Dampfphase wurde der Harzgehalt des Benzins bestimmt, die Bromzahl und die Induktionsperiode gemessen und schließlich die Höhe der Verluste ermittelt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Von den vier Bleicherdesorten hat sich nach dieser Tabelle die mit Salzsäure aufgeschlossene graue Fullererde als die wirksamste erwiesen. Mit dem Katalysator S₁ läßt sich der jeweilige Harzgehalt auf 10 mg/100 ml senken, auf einen Wert also, der den Normvorschriften entspricht. Ebenso ist die Bromzahl des Benzins niedrig, und auch die Induktionsperiode verhältnismäßig günstig, obschon sie den Normvorschriften nicht entspricht. Die Angaben der Tabelle wurden ohne Inhibitorzugabe im allgemeinen 14—28 Tage nach der Raffination bestimmt. Wie noch zu zeigen sein wird, verbesserten sich die Eigenschaften des raffinierten Benzins sowie die Werte der Induktionsperiode in Anwesenheit des Inhibitors wesentlich.

Die Tabellenwerte beziehen sich auf die bei 200° C durchgeführten Versuche. Weit höher war der Harzgehalt, wenn das Pyrolysebenzin bei einer

Reaktortemperatur von 300° C durch den Katalysator geleitet wurde, während bei 400° C starke Krackerscheinungen auftraten. Höher als beim Raffinieren bei 200° C lag der Harzgehalt auch dann, wenn die Refination bei niedrigerer Temperatur — 150° C — durchgeführt wurde. Die günstigsten scheint also die Temperatur von 200° C zu sein.

Im weiteren wurde geprüft, mit welcher Raumgeschwindigkeit zweckmäßig gearbeitet werden soll. Die Versuche zur Klarstellung dieser Frage wurden mit dem Katalysator S_1 bei 200° C durchgeführt. Eine Raumgeschwindigkeit von 4 St^{-1} zeitigte etwas günstigere Ergebnisse als die zuvor angewandte von 8 St^{-1} , stieg jedoch die Raumgeschwindigkeit über diesen letzteren Wert an, verschlechterte sich die Benzinqualität rasch. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 16 St^{-1} wuchs der Harzgehalt des raffinierten Benzins auf 16 mg/100 ml, bei einer solchen von 64 St^{-1} auf 54 mg/100 ml. Aus diesem Grunde wurde bei den weiteren Versuchen stets mit einer Raumgeschwindigkeit von 8 St^{-1} und mit einer Temperatur von 200° C gearbeitet.

Eine weitere Versuchsreihe zielte auf die Klärung der Frage ab, wie sich die Aktivität des Katalysators im Gebrauch ändert. Einer früheren Beobachtung zufolge erhöht sich der Harzgehalt des raffinierten Benzins im Laufe der Lagerung, weshalb auch die Änderung des jeweiligen Harzgehaltes — mit und ohne Inhibitor — beobachtet werden sollte.

Durch die in den Reaktor eingebrachten 25 g des Katalysators S_1 leiteten wir 6 l Pyrolysebenzin mit einer Raumgeschwindigkeit von 8 St^{-1} hindurch. Zur Untersuchung verwendeten wir die bis 150° C siedende Fraktion des Pyrolysebenzens. Durch den auf einer Temperatur von 200° C gehaltenen Verdampfer und den auf die gleiche Temperatur erhitzten Reaktor leiteten wir stündlich 200 ml Benzin hindurch. Das Produkt fingen wir literweise auf, um aus diesen Proben sodann einzeln die bis 150° C siedende Fraktion zu destillieren.

Diese Destillation diente dem Zweck, das raffinierte Benzin von den unter der Einwirkung des Katalysators anfallenden hochsiedenden Destillaten zu trennen. Die durch die Destillation gewonnene Benzinmenge wurde schließlich in zwei Teile geteilt, dessen einem wir als Inhibitor jeweils 0,15% Pyrokatechin beimischten. Auf diese Weise konnten den weiteren Untersuchungen 6 Proben ohne und 6 Proben mit Inhibitor zu jeweils 0,5 l unterzogen werden.

Die erste Bestimmung von Harzgehalt, Bromzahl und Induktionsperiode erfolgte nach zweiwöchiger, die zweite nach neuerlicher vierwöchiger Wartezeit.

Vorweg sei bemerkt, daß sich bei der Durchleitung der 6 l Benzin im Verdampfer und im Reaktor erhebliche Mengen von Harz absetzten. Der Refinationsverlust belief sich auf durchschnittlich 8%. Ihm müssen noch die bei der Destillation des raffinierten Benzins anfallenden hochsiedenden Destillations-Rückstände hinzugerechnet werden, die rund 7% betragen, so daß der Gesamtverlust 15% erreicht.

Die Versuchsergebnisse enthält Tabelle 2. Aus ihr geht hervor, daß sich der Katalysator S_1 zur Raffination relativ großer Benzinmengen eignet. Auf 1 g des Katalysators bezogen, war er von 240 ml Benzin durchströmt worden, ohne daß eine Erschöpfung eingetreten wäre. Im Gegenteil, es hat den Anschein, daß er nach einer anfänglichen Periode die Herstellung eines qualitativ etwas besseren, beständigeren Benzins gestattete. Ein Vergleich der Ergebnisse unserer Untersuchungen an Proben mit und ohne Inhibitor führt zu folgenden Feststellungen:

Tabelle 2

Raffination der bis 150°C siedenden Fraktion des entgasten Pyrolysebenzins mit der Bleicherde S_1 bei 200°C und bei einer Raumgeschwindigkeit von 8 St^{-1} . Kennzahlen des Grundbenzins: Harzgehalt $1310\text{ mg}/100\text{ ml}$, Bromzahl 33,5; Induktionsperiode 29 min. Raffinations- und Destillationsverluste insges. 15,1%

Zeichn. d. Probe	Proben ohne Inhibitor			Proben mit 0,15% Pyrokatechin als Inhibitor				
	Harzgehalt mg/100 ml 2 nach 4 Wochen	Bromzahl 2 nach 4 Wochen		Induktions- periode min	Harzgehalt g/100 ml 2 nach 4 Wochen	Bromzahl 2 nach 4 Wochen		Induktions- periode min
I.	34 730	28,7	28,0	38	4 7,6	26,3	25,7	>240
II.	25 584	28,6	26,3	42	5 24,4	28,6	22,8	>240
III.	13 630	31,5	28,1	46	4 29,2	31,7	28,9	>240
IV.	6 74	31,1	27,9	46	3 35,2	30,1	28,2	>240
V.	14 73	30,5	28,9	80	8 23,2	30,4	27,7	>240
VI.	9 95	29,4	27,2	65	7 21,6	28,5	28,6	>240

Nach 2 Wochen hatten die Proben ohne Inhibitor einen Harzgehalt von $17\text{ mg}/100\text{ ml}$, die mit Inhibitor hingegen im Schnitt einen solchen von $6\text{ mg}/100\text{ ml}$. Nach einer weiteren Wartezeit von 4 Wochen zeigte die Analyse, daß der Harzgehalt der Proben ohne Inhibitor auf mehr als $70\text{ mg}/100\text{ ml}$, ja bei den in den ersten Stunden gewonnenen Benzinproben sogar auf noch höhere Werte angestiegen war. Der Harzgehalt der Proben mit Inhibitor hatte sich hingegen durchschnittlich auf nur $23,5\text{ mg}/100\text{ ml}$ erhöht.

Die Bromzahl zeigte bei beiden Arten von Proben praktisch gleiche Werte, und auch nach Lagerung trat keine wesentliche Änderung ein.

Besonders günstig wirkt sich der Inhibitor auf die Induktionsperiode aus. Während die mit dem Inhibitor nicht behandelten Proben Induktionsperioden aufwiesen, die den Normwert nicht erreichten, lagen sie bei dem mit Pyrokatechin behandelten Benzin höher als 240 Minuten.

Beim Verdampfen des Pyrolysebenzins bildeten sich im Verdampfer beachtliche Mengen eines dunklen, harzartigen Rückstandes, der bei den ersten Dauerversuchen eine Verstopfung und Störungen verursachte. Nach Ver-

dampfen von 6 l Benzin wurden im Verdampfer 53 g, im Reaktor hingegen 20 g dieses Rückstandes gefunden.

Die mit Bleicherde in der Dampfphase durchgeführten Versuche haben bewiesen, daß das Pyrolysebenzin, wenn es bei 200° C durch einen mit Salzsäure aufgeschlossenen Fullererde-Katalysator hindurchgeleitet und mit 0,15% Pyrokatechin als Inhibitor gemischt wird, nach sechswöchiger Lagerung und Verdünnung im Verhältnis von 1 : 1,5 bzw. nach tunlichst noch stärkerer Verdünnung, sowohl vom Gesichtspunkt der Induktionsperiode als auch von dem der Bromzahl aus betrachtet, als Motoren-Treibstoff verwendbar ist. Das Pyrolysebenzin hat eine Oktanzahl von 75,* nach Zusatz von Bleitetraäthyl** eine solche von 82, das mit Bleicherde raffinierte Benzin eine solche von 70.

Raffination mit Schwefelsäure

Versuche wurden auch zur Raffination des Pyrolysebenzins mit Schwefelsäure durchgeführt, wobei die bis 150° C siedende Fraktion des vom Gas befreiten, stabilisierten Pyrolysebenzins mit 98%iger Schwefelsäure 5 Minuten lang im Separiertrichter geschüttelt wurde. Bemerkte sei hierzu, daß die bis 150° C siedende Fraktion 71% des ganzen Pyrolysebenzins ausmachte. Das Säureharz wurde vom Raffinat getrennt, welches nach Waschen mit 10%iger Natronlauge und Wasser eine wesentlich hellere Farbe annahm.

Schwierigkeiten bereitete die Spaltung der Benzin-Schwefelsäure-Emulsion, doch konnte sie durch Zentrifugieren gelöst werden. Das hierbei erhaltene Produkt wurde bis zur Abbautemperatur des Rückstandes, höchstens jedoch bis 150° C destilliert. Bei Überschreiten dieser Temperatur beginnt nämlich die Zersetzung des Rückstandes.

Zu jedem Versuch wurden rund 370 g Pyrolysebenzin verwendet und mit 0,5; 2; 4 und 6 Gew.% konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Das Raffinat war nahezu farblos, und auch der unangenehme Geruch des Pyrolysebenzins war verschwunden. Der Verlust infolge der Säurebehandlung schwankte zwischen 9 und 14%, die sich zum Teil aus den technologiebedingten tatsächlichen Verlusten, zum Teil jedoch aus der Tatsache ergaben, daß wir mit verhältnismäßig kleinen Mengen arbeiteten (Verdampfen, Emulsionsbildung u. dgl. m.).

Die Versuchsergebnisse — jeweils die Mittelwerte mehrerer parallel durchgeführter Raffinationen — sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Sie enthält auch die Angaben über die recht beachtlichen Mengen der Redestillationsrückstände.

Die Redestillation erfolgte in Kolben ohne Aufsatz weshalb die Rückstände nicht bloß die durch die Säurebehandlung entstandenen Polymerisate enthielten.

* Die Oktanzahl wurde nach der Motormethode ermittelt.

** 1 ml TEL/liter

Anhand der Versuchsergebnisse läßt sich feststellen, daß das Pyrolysebenzin schon mit relativ geringem Schwefelsäurezusatz gut raffinierbar ist. Bei Zusatz von 4 Gew. % Schwefelsäure sinkt der Harzgehalt auf einen Wert, bei dem das Raffinat dem Motorbenzin beigemischt werden kann.

Es wurde ferner geprüft, inwieweit die Säurebehandlung die Oktanzahl des Pyrolysebenzins beeinflußt. Die Oktanzahl des Pyrolysebenzins sank nach der Raffination mit 4 Gew. % Schwefelsäure von ursprünglich 75 auf 69. (Die Raffination mit Säure hatte auch bei anderen Proben eine ähnliche Herabsetzung der Oktanzahl zur Folge.)

Tabelle 3

Einfluß von Schwefelsäure auf die Raffination des Pyrolysebenzins

Säureaufwand Gew. %	Ausbeute nach Raff. und Wäsche %	Säureharz %	Säureharz-Säureverbraucherextrahierter Kohlenwasserstoff Gew. %	Gesamtverlust nach Säurebehandlung u. Wäsche %	Redestillationsverlust in Prozenten des raffinierten Rohbenzins	Bromzahl	Harzgehalt mg/100 ml	Induktionsperiode min
0,5	91,1	2,8	2,3	8,9	14,7	33,1	21	80
2	91,0	4,6	2,6	9,0	17,1	29,0	21	200
4	89,9	8,8	4,8	10,1	20,9	15,7	10	225
6	86,4	13,3	7,3	13,6	26,4	9,8	4	300
Rohstoff	—	—	—	—	—	46,7	123	25

Raffination durch Hydrierung

Die Raffination des Pyrolysebenzins durch Hydrierung erfolgte in Zusammenarbeit mit dem *Institut für Hochdruckforschung* (Nagynyomású Kísérleti Intézet) im 200-ml-Reaktor unter Verwendung von jeweils 90 ml des Katalysators. Der restliche Reaktorraum war mit 2–3 mm langen Aluminiumdrahtstückchen ausgefüllt. Auf diese Weise gelang die Vorheizung des Rohstoffes auf die gewünschte Reaktionstemperatur und die Sicherung einer gleichmäßigen Temperaturverteilung über die ganze Reaktorlänge.

Das Fließschema der Einrichtung geht aus Abb. 2 hervor. Der Rohstoff tritt über eine Speisepumpe (1a) in den Reaktor (5) ein. Das hydrierende Gas wird teils als Frischgas, teils als Umlaufgas — in diesem Falle über einen Umlaufkompressor (2), ein Filter (3), einen Gasmesser (4), und ein Rückschlagventil — zugeleitet und vor dem Reaktor der eingespeisten Flüssigkeit beigemischt. Den Druck im Reaktor mißt das Manometer (11). Der Reaktor, der in einen Aluminiumblock eingebaut ist, hat elektrische Heizung, die sich in

mehrere Teile gliedert, was die Regelung der Heizung ermöglicht. Diese Regelung erfolgt durch die Toroidtransformatoren (20) und (21). Der Katalysator ist in den Reaktor eingefüllt. Ein Temperatur-Meß- und Registriergerät (6) ermöglicht die ständige Kontrolle der Temperaturen an den einzelnen Punkten des Reaktors. Das Voltmeter (19) kontrolliert die Spannungen der einzelnen Stromkreise und der für die Meßinstrumente erforderliche Strom wird vom 220/24-V-Transformator geliefert.

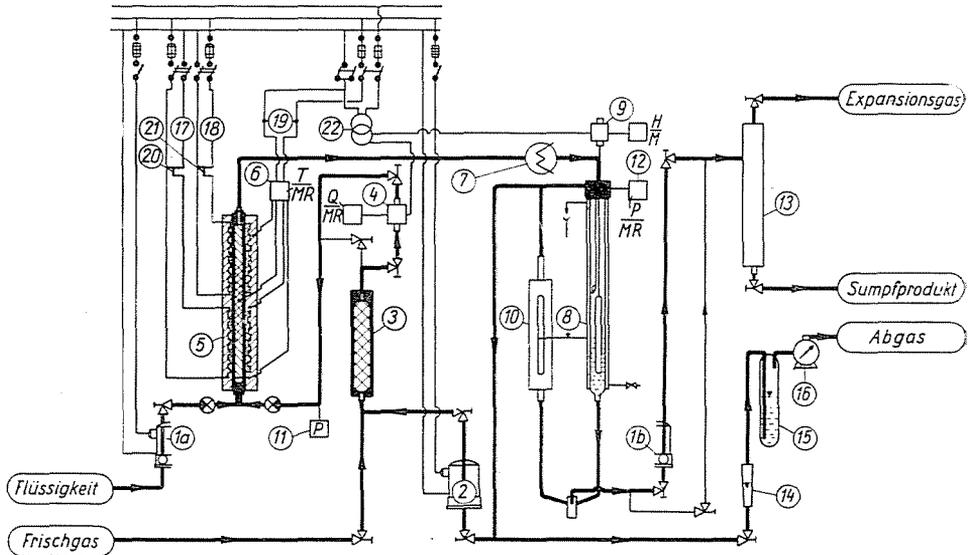


Abb. 2

Aus dem Reaktor gelangt das Reaktionsgemisch über einen Kühler (7) in den Hochdruckseparator (8), dessen Füllstand einerseits mit einem schwimmenden Niveaumanzeiger (9), andererseits mit dem Klinger'schen Füllstandsanzeiger (10) überwacht wird. Den Druck im Separator mißt ein weiteres Manometer mit Registriergerät (12). Im Separator wird das Umlaufgas von der Flüssigkeit getrennt und durch die Umlaufpumpe (2) in das System zurückgeleitet. Vom Boden des Separators wird die Flüssigkeit durch die Hochdruckpumpe (1b) über ein Druckminderungsventil in den unter atmosphärischem Druck stehenden Separator (13) eingespeist. Infolge der Expansion entweichen hier die von der Flüssigkeit unter Druck absorbierten Gase, und werden als Expansionsgase abgelassen. Das flüssige Produkt wird als Sumpfprodukt abgezogen. Jener Teil des Umlaufgases, der nicht mehr in das System zurückgeleitet wird, entweicht über ein Rotameter (14), einen mit Wasser gefüllten Gaswäscher (15) und einen Gasmesser (16) als Abgas.

Die Vorversuche wurden mit drei verschiedenen Katalysatoren in einem Dreierreaktor parallel durchgeführt. Die einzelnen Versuche dauerten je

12 Stunden und folgten einander unmittelbar. Die Versuchsperiode von 37—48 Stunden wurden zur Kontrolle in der Periode von 83—90 Stunden wiederholt.

Da die Katalysatoren gegeben waren und da uns nur eine bestimmte Menge Benzin zur Verfügung stand, beschränkten sich die Hydrierversuche auf die Prüfung der Auswirkungen von Temperatur-, Druck- und Raumgeschwindigkeitsänderungen. Die Temperatur wurde hierbei im Bereich von 150—250° C, der Druck im Bereich von 10—15 atü, die Raumgeschwindigkeit hingegen zwischen den Werten von 0,6 bis 1,4 l/St variiert.

Als Kontakte verwendeten wir bei den Versuchen

- I. Nickelmolybdänsulfid (Zeichen 9240)
- II. Nickelmolybdänoxyd (Zeichen 9240)
- III. Kobaltmolybdänoxyd (Zeichen HDS).

In der ersten Versuchsperiode die bei einem Druck von 10 atü, bei einer Temperatur von 150° C, einer Raumgeschwindigkeit von 0,6 l/St und mit einem Gasaufwand von 0,5 m³/l durchgeführt wurde, spielte sich eine merkbare hydrierende Raffination nur in dem mit dem Kontakt I (Nickelmolybdänsulfid) gefüllten Reaktor ab. Die Katalysatoren II und III (Oxyde) hatten keine befriedigenden Ergebnisse aufgewiesen, weshalb wir beide durch Zumesung von je 10 ml CS₂ teilweise zu Sulfiden umwandelten. Diese Umwandlung erfolgte bei 200° C in einer halben Stunde. Während dieser Zeit war die Rohstoffeinspeisung gesperrt, wogegen die stündliche Gaszuführung mit 50 l/St unverändert beibehalten wurde.

Von der zweiten Versuchsperiode an wurden also als Katalysatoren ausschließlich Sulfide verwendet. Die einzelnen Versuchsperioden waren in zwei Abschnitte von je 6 Stunden aufgeteilt. Die ersten 6 Stunden dienten zur Einstellung des Gleichgewichts, während die zweiten 6 Stunden zur Durchführung der eingehenderen Untersuchungen benützt wurden.

Die verfügbaren Kontakte und die diesen angepaßten Versuchsbedingungen entsprechen eher den Parameters der mehrstufigen Hydriersverfahren als den Arbeitsbedingungen der mit ausgesprochen niedrigen Temperaturen arbeitenden Methoden.

Die Analyse der Durchschnittsprodukte aus den einzelnen Vorversuchen führte zu folgenden Feststellungen:

a) Die Bromzahl und der aus ihr ableitbare Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen nimmt mit wachsender Experimentiertemperatur ab. Das Maß der Abnahme war bei allen drei Katalysatoren annähernd gleich.

b) Die Bromzahl steigt mit zunehmender Raumgeschwindigkeit an, und auch hier konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen den drei Katalysatoren beobachtet werden.

c) Die Bromzahl verringert sich bei den drei Katalysatorsorten mit steigendem Druck gleichmäßig, jedoch in geringerem Maße.

a—c) Die Bromzahl wird also am stärksten durch die Temperatur- und Raumgeschwindigkeitsänderung beeinflusst, während die Wirkung der Druckänderung im untersuchten Druckbereich belanglos blieb.

d) Die Induktionsperiode konnte durch Erhöhung der Temperatur in allen drei Fällen wesentlich verbessert werden.

e) Der Druck hat hinsichtlich der Induktionsperiode keine Bedeutung.

f) Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit verkürzte sich die Induktionsperiode, die Wirkung ist also negativ.

g) Der Harzgehalt nimmt mit steigender Temperatur und steigendem Druck im allgemeinen ab, wogegen er sich bei zunehmender Raumgeschwindigkeit um einiges erhöht.

Aus diesen Vorversuchen konnten keine weitreichenden Folgerungen gezogen werden, weil einerseits zu wenig Benzin zur Verfügung stand, als daß wir auch die ein- und zweistufigen hydrierenden Sättigungsverfahren und insbesondere die Wirksamkeit der einzelnen Katalysatoren einer systematischen wissenschaftlich exakten Untersuchung hätten unterziehen können, und weil andererseits wegen der Verzögerung in der Untersuchung der Raffinate auch Änderungen im Harzgehalt eintraten, die die Verlässlichkeit der Ergebnisse in Frage gestellt hätten.

Über die zeitabhängige Änderung im Harzgehalt des frisch destillierten Pyrolysebenzins mögen folgende Angaben informative Anhaltspunkte geben:

Zeitpunkt	Harzgehalt mg/100 ml
1. Tag	6
8. Tag	9
15. Tag	19
21. Tag	38
48. Tag	519

Zur Ausschaltung der obenangeführten Schwierigkeiten wurden die Produktuntersuchungen bei den weiteren Hydrierungsversuchen unmittelbar nach deren Ablauf durchgeführt.

Im weiteren wurden die Versuche unter folgenden günstigst scheinenden Bedingungen durchgeführt:

Druck	50 atü
Temperatur	300-240-180° C
Raumgeschwindigkeit	0,5 l/St
Gas/Flüssigkeits-Verhältnis	0,5 m ³ /l
Katalysator	9240 (sulfidiert)

Die Versuche bei verschiedenen Temperaturen, sonst aber unveränderten Versuchsbedingungen folgten einander unmittelbar und kontinuierlich. Die Dauer der Versuche geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Reaktortemperatur ° C	Zeitdauer d. Periode Std.
300	von der 1. bis zur 96. Stunde
240	von der 97. bis zur 162. Stunde
180	von der 163. bis zur 208. Stunde
240	von der 209. bis zur 241. Stunde

Da die gewünschte Katalysatoraktivität bei höheren Temperaturen in kürzerer Zeit erreicht wird, wählten wir als Ausgangstemperatur 300° C und setzten diese periodenweise herab.

Bei den Versuchen benützten wir einen Nickelmolybdän 9240 enthaltenden Katalysator mit der Korngröße von 1—2 mm. Vor Beginn der Versuche wurde der Katalysator mit einem Kohlendisulfid enthaltenden Synthesegas bei 350° C und unter atmosphärischen Bedingungen sulfidiert.

Bei den Versuchen verwendeten wir ein Synthesegas mit einem Wasserstoffgehalt von rund 75 Vol. %.

Während der einzelnen Versuchsperioden ergaben sich keinerlei Betriebsstörungen. Druck, Temperatur sowie Gas- und Produktentnahme konnten gleichmäßig auf den gewünschten Werten gehalten werden.

Der bei 300° C durchgeführte Versuch lieferte ein farbloses wohlriechendes Produkt, dessen Analyse die in Tabelle 4 zusammengefaßten Ergebnisse zeigte. Das Produkt der Hydrierung bei 240° C hatte eine dunklere Farbe als das Ausgangsprodukt, jedoch gleichfalls einen angenehmen Geruch. Die dunklere Färbung ist darauf zurückzuführen, daß sich bei dieser Temperatur auch eine Polymerisation abspielt und daß sich die Polymerisationsprodukte bei dieser Temperatur noch nicht völlig hydrieren. Auch die Ergebnisse der Produktenanalyse dieser Versuchsperiode finden sich in Tabelle 4. Ein Teil der hydrierten Produkte (nämlich die aus den ersten Abschnitten der Periode gewonnenen) wurden redestilliert, wobei mit 95%iger Ausbeute ein farbloses, wohlriechendes Produkt anfiel. Als Destillationsrückstand verblieb eine dickflüssige Masse von dunkler Farbe.

Die zweite Versuchsperiode sollte u. a. auch klarstellen, ob der Katalysator seine Aktivität beibehalten hatte. Aus diesem Grunde wurde von der 139. bis zur 150. Stunde wieder bei 300° C hydriert, wobei wir gleichfalls ein farbloses, wohlriechendes Produkt erhielten.

In der dritten Versuchsperiode betrug die Temperatur 180° C. Sie lieferte ein Produkt, dessen Farbe dunkler war als diejenige, die wir beim Hydrieren

Tabelle 4

Ergebnisse der Analyse des hydrierten Pyrolysebenzins Druck 50 atü Raumege-

Zeichen d. Vers. Zeitdauer, St.	Rohstoff	1-24	25-26	37-36
Temperatur, ° C	—	300	300	300
Ausbeute, %	—	—	92,2	—
				Analyse des
Brechungsindex n_D^{25}	1,4534	1,4406	1,4427	1,4440
Bromzahl, g Br/100 g	34,0	0,31	0,30	0,55
Dienzahl mg J_2/g	4,8	0,0	0,0	0,0
Induktionsperiode min	37,5	—	—	300
Aktueller Harzgeh. mg/100 mg	453	—	—	0,1
Oktanzahl	77	71	72	72
Ausbeute % von der 1. bis zur 241. Stunde .	93,3			

bei 240° C festgestellt hatten. Dagegen hatte auch dieses Produkt einen angenehmen Geruch. Die Analyseergebnisse sind aus Tabelle 4 ersichtlich. Da die Versuche bei 240° C wegen der Temperaturerhöhung, die wir im Zeitraum zwischen der 139. und der 150. Stunde vorgenommen hatten, eine zu geringe Ausbeute an hydrierten Produkten ergeben hatten, hydrierten wir im vierten Versuchsabschnitt wieder bei einer Reaktionstemperatur von 240° C. In Farbe und Geruch stimmte das hierbei gewonnene Produkt mit dem der zweiten Versuchsperiode überein, in der wir gleichfalls mit 240° C gearbeitet hatten. (Die Ergebnisse der Analyse sind wieder der Tabelle 4 zu entnehmen.)

Aus den hier zusammengefaßten Analyseangaben geht hervor, daß schon bei 180° C die völlige Entfernung der Diolefine gelungen war. Die Bromzahl des Produktes nahm mit steigender Reaktionstemperatur stürmisch ab, und sank schon bei 180° C vom ursprünglichen Wert von 34,0 auf 13,6. Dieser Rückgang der Bromzahl hatte auch eine Verminderung der Oktanzahl des hydrierten Produktes zur Folge. Während die Oktanzahl des Rohstoffes 77 betrug, schwankte die der hydrierten Destillate zwischen 71 und 73.

Das Produkt der Hydrierung bei 300° C hat bereits eine so niedrige Bromzahl (0,26), daß es sich auch zur Herstellung von Aromaten eignet. Aus den Versuchs- und Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß mit steigender Temperatur auch der aktuelle Harzgehalt sinkt, wozu allerdings zu bemerken ist, daß der Harzgehalt sämtlicher hydrierter Proben — mit Ausnahme derjenigen der redestillierten — während der Lagerung zunahm. Zu bemerken ist weiterhin, daß bereits das bei einer Reaktionstemperatur von 180° C hy-

schwindigkeit 0,5 l/Std, Gas/Flüssigkeitsverhältnis 0,5m³/l, Katalysator:9240

57-96	97-120	121-138	145-150	139-144 151-162	163-172	173-208	214-241
300	240	240	300	240	180	180	240
—	—	91,2	—	—	92,0	101,0	—

Redestillates

1,4441	1,4433	1,4433	1,4440	1,4485	1,4517	1,4506	1,4476
0,26	1,98	1,90	0,42	2,79	13,6	14,73	3,75
0,0	—	—	—	—	0,0	—	0,0
300	300	—	—	—	175	300	300
—	—	—	—	1,6	—	—	1,2
73	72	72	72	*	*	72	*

* Könnte wegen der dunklen Färbung nicht bestimmt werden.

drierte Produkt als Motorentreibstoff verwendbar ist, daß es jedoch zuvor in dem in dem Hydrierkreis eingebauten Hochdruck-Gas-Flüssigkeitsseparator oder durch Redestillation von den Polymeren getrennt werden muß, die sich unter der thermischen Einwirkung bilden. Schließlich sei noch hinzugefügt, daß das Produkt der hydrierenden Raffination bei 180° C eine wenig günstige Induktionsperiode aufweist.

Die Versuche zur raffinierenden Hydrierung des Pyrolysebenzins mit dem Ziel, dieses zur Verwendung auf verschiedenen Gebieten geeignet zu machen, müssen an größeren Probemengen systematisch fortgesetzt werden.

Untersuchungen über die Möglichkeit der Beimischung von Pyrolysebenzin und dessen Raffinaten zum Motorentreibstoff

Eingehend prüften wir auch die Frage, ob Pyrolysebenzin und seine Raffinate dem Motortreibstoff beigemischt werden können und inwieweit sie gegebenenfalls dessen Oktanzahl beeinflussen.

Eine unmittelbare Beimischung des rohen Pyrolysebenzins hat sich wegen seines hohen Harzgehaltes als unmöglich erwiesen. Raffiniertes Pyrolysebenzin kann dem Treibstoff beigemessen werden, doch hat man damit zu rechnen, daß es keine allzuhohe Oktanzahl haben wird, da selbst die des raffinierten Pyrolysebenzins nicht sehr hoch liegt.

Zur Mischung benützten wir das aus sowjetischem Erdöl gewonnene Benzin der Raffinerie Szöny mit einer (nach der Motormethode ermittelten) Oktanzahl von 54,8, die sich nach Zusatz von Bleitetraäthyl* auf 70,4 erhöhte.

* 1 m^l TEL/liter

Der Harzgehalt dieses Grundbenzins war Null, seine Bromzahl 0,95 mg/100 ml, seine Induktionsperiode lag über 300 Minuten.

Das der Hydrierung unterzogene, vom Pentan befreite Pyrolysebenzin hatte eine Oktanzahl von 77, nach Zusatz von Bleitetraäthyl eine solche von 84, einen Harzgehalt von 453 mg/100 ml, eine Bromzahl von 34 und eine Induktionsperiode von 37,5 Minuten.

Das zur Raffination mit Bleicherde bzw. mit Schwefelsäure vorbereitete Pyrolysebenzin hatte eine Oktanzahl von 75, nach Zusatz von Bleitetraäthyl* eine solche von 82,3. Die gleiche Probe wies (ohne Äthylieren) nach Zusatz von Pyrokatechin eine Oktanzahl von 76 auf. Nach dem Raffinieren mit Schwefelsäure belief sich die Oktanzahl ohne Zusatz von Bleitetraäthyl auf 69, nach der Raffination in der Dampfphase mit Bleicherde auf 70.

Die Oktanzahl des Hydrierbenzins schwankte zwischen 71 und 73 und stieg nach Zusatz von Bleitetraäthyl auf 82—83. Durch Zumischen von je 5% jeder der Hydrierbenzin-Proben zum Grundbenzin mit einer Oktanzahl von 54,8 erhöhte sich die Oktanzahl auf 55—56. Nach Verbleibung schwankte die Oktanzahl der Mischung zwischen 72,4 und 73, der Zusatz von 5% Hydrierbenzin erhöhte also die Oktanzahl um rund 2 Einheiten.

Ein Zusatz von 20% aus jeder beliebigen der Hydrierbenzin-Proben erhöhte die Oktanzahl auf einen Wert von 58,8, und verbleit auf 74 und 74,4. Ein 20%iger Zusatz verbesserte also die Oktanzahl um 3—4 Punkte.

Verfasser sprechen dem Unternehmen für die Projektierung Chemischer Werke (Vegyiműveket Tervező Vállalat), Budapest, für die wertvolle Unterstützung ihrer Arbeit, Herrn Doz. Ing. R. Kubička, Direktor des Forschungsinstituts der Chemischen Werke "Tschechoslowakisch-Sowjetische Freundschaft" in Záluží u Mostu (CSSR) für die freundliche Überlassung der Proben und schließlich Herrn Ing. József Horváth und Frau Ing. Éva Görög, Mitarbeitern des Instituts für Hochdruckforschung, Budapest—Pétfürdő, für ihre Mitwirkung bei den Hydrierversuchen ihren verbindlichsten Dank aus.

Zusammenfassung

Ein Vergleich der von uns geprüften Verfahren zur Raffination der flüssigen Produkte aus der Benzinpyrolyse gestattet die Feststellung, daß sowohl die Raffination mit Schwefelsäure als auch die mit Bleicherde (in der Gasphase), aber auch das einstufige Hydrieren Raffinate liefert, die dem Motortreibstoff beigemischt werden können.

Die Raffination mit Schwefelsäure geht mit erheblichen Verlusten einher. Je nach der Schwefelsäureaufwandes kann das Säureharz und in den Destillationsrückstand gelangende Polymerisat selbst einen Anteil von 25% erreichen. Qualitativ entspricht das raffinierte Benzin den Erfordernissen, doch vermindert sich — von den beachtlichen Verlusten ganz abgesehen — auch die Oktanzahl um 6 Punkte.

Beim Raffinieren mit Bleicherde sind die Verluste geringer — rund 15% einschließlich der Destillationsrückstände —, und die Oktanzahl sinkt um rund 5 Punkte.

Bei der Raffination durch Hydrieren erzielten wir wegen der geringen verfügbaren Rohstoffmengen Ausbeuten, die etwas unter jenen der in der Literatur beschriebenen großtechnischen Verfahren liegen, die an die 100% heranreichen. Bei der Erzeugung muß berücksichtigt werden, daß zu einer Sättigung des Pyrolysebenzins, die dieses zur Verwendung als Motorentreibstoff geeignet macht, auch eine einstufige schonende Hydrierung genügt, die sich bei niedrigeren Temperaturen mit annähernd 100 %iger Ausbeute verwirklichen läßt. Im Hinblick auf ihren informativen Charakter dienen die Versuche nicht ausschließlich diesem Zweck.

* 1 ml TEL/liter

Die Oktanzahl des Hydrierbenzins nahm um 4—6 Punkte ab, wogegen sich seine Bleiempfindlichkeit verbesserte. Die Oktanzahl der verbleiten Raffinate liegt um 1—2 Punkte unter derjenigen des unhydrierten Pyrolysebenzins.

Literatur

1. CHRONES, J.—JAMES, J. L.: *J. Inst. Petr.* **46**, No. 4, 338 (1960).
2. Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszék: A benzinpirolízis cseppfolyós termékeinek értékesíthetősége (Studie, ungarisch) Budapest 1962.
3. GLAZUNOW, A. A.—GLESER, I. G.—IONINA, M. A.—EDELMAN, S. I.: *Koks in Himija I*, 44 (1960).
4. WHITE, P. T.—PORTER, F. W. B.—YEO, A. A.: *Fifth World Petroleum Congress, Section III., Paper 26* (1959).
5. LESTER, R.: *Petr. Ref.* **40**, No. 9, 175 (1961).
6. REITZ, O.: *Fifth World Petroleum Congress, Section III., Paper 17* (1959).
7. SWANSON, W. M.—WATKINS, C. H.: *Chem. Eng. Progress* **54**, No. 12, 56 (1958).
8. PETERSON, H. G.—JAMEISON, G. P.: *Petr. Ref.* **41**, No. 11, 201 (1962).
9. GÖRÖC, J.—HORVÁTH, J.: A pirolízisbenzin hasznosítása. Mitteilung Nr. 39 des Instituts für Hochdruckforschung (ungarisch) Budapest 1963.
10. Hidrogénező eljárások alkalmazása a kőolaj feldolgozásban. Mitteilung Nr. 36 des Instituts für Hochdruckforschung (ungarisch) Budapest 1964.
11. WOL-EPSTEIN, A. B.—KRITSCHKO, A. A.: *Himija i Technologija Topliw i Masel* **3**, 14 (1961).
12. DUFEK, L.—GOPPOLDOVÁ, M.: Die selektive Hydrierung von Pyrolysebenzin auf einem Wolfram—Nickel—Katalysator. Internationale Konferenz über Katalysatoren für die Verarbeitung von Erdöl. Karlovy Vary (Karlsbad) 1964. September Ref. 22a.
13. KAUFMANN, H.—WELKER, J.—BÄTZ, R.: *Acta Chimica Hung.* **36**, 131 (1963).
14. KRÖNIC, W.: *Chemie Ing. Techn.* **37**, 74 (1965).

Prof. Dr. László VAJTA

Doz. Dr. Pál SIKLÓS

Doz. Dr. Imre SZEBÉNYI

Dr. Ernő NEUMANN

} Budapest XI., Budafoki út 8

Dr. József KÁROLYI, Budapest XI., Gellért tér 3.