

Verfahren zur Gewinnung wertvoller Kohlenwasserstoffe.

( Text für Auslandsanmeldungen )

R 109 970 IVd/23b vom 2. Mai 1941 ( R 569 )

Für die Aufarbeitung höher siedender Kohlenwasserstoffe führt sich mehr und mehr das Verfahren der katalytischen Spaltung ein. Nach diesem Verfahren werden die Hochsiedenden Kohlenwasserstoffe mit Hilfe geeigneter Spaltkontakte, unter denen Aluminiumsilikate die erste Stelle einnehmen, bei Temperaturen zwischen 400 und 700° zu Benzin aufgespalten. Es entstehen hierbei stets gewisse Gasmengen. Verfahren dieser Art sind in der Literatur vielfach beschrieben. Es ist ferner bekannt, auch Kohlenwasserstoffe im Benzinsiedebereich über ähnlichen Kontakten und bei ähnlichen Temperaturen in Benzine mit höherer Oktanzahl umzuwandeln.

Die hierbei erzeugten Benzine haben in unhydriertem Zustande Oktanzahlen in der Grössenordnung von 60 - 80.

Das im nachfolgenden beschriebene Verfahren zeigt einen neuen Weg, um durch einen speziell geleiteten Spaltprozess in Kombination mit gleichzeitiger Isomerisierung leichtsiedender Kohlenwasserstoffe zu grossen Ausbeuten an höchstwertigen Benzinen zu gelangen, d.h., zu Benzinen, die beispielsweise für hoch beanspruchte Flugmotoren verwendbar sind. Für das neue Verfahren sind besonders geeignet weitgehend paraffinische Kohlenwasserstoffe, insbesondere die bei der Kohlenoxydhydrierung mit und ohne Druck über Kobalt-, Eisen- oder Nickelkontakte anfallenden Kohlenwasserstoffe. Es wurde beobachtet, dass es gelingt, besonders hohe Ausbeuten an hochwertigen Kohlenwasserstoffen zu erzeugen, wenn man die Spaltung in Gegenwart von grossen Mengen Wasserdampf und aktivierten Aluminiumsilikaten, beispielsweise mit Säure aktivierter Bleicherde, bei Temperaturen von ca. 500° vornimmt. Der Partialdruck der Einsatzkohlenwasserstoffe beträgt dabei vornehmlich ca. 1/10 ata. Die Verweilzeiten am Kontakt liegen zwischen etwa 5 und 20 Sekunden. Unter diesen Verhältnissen bekommt man eine Aufspaltung von ca. 40 Gew. % bei einmaligem Durchgang, wobei die Aufspaltungsprodukte zu etwa 70% aus leichtsiedenden un-

gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, die beispielsweise über Phosphorsäure-Kontakte zu Benzinen mit sehr hohen Oktanzahlen umgesetzt werden können.

Dieses Verfahren hat den ganz besonderen Vorteil, dass es gelingt, ausser den über etwa 150° siedenden zur Spaltung eingesetzten Kohlenwasserstoffen auch noch ungesättigte niedrig siedende Kohlenwasserstoffe, und zwar vornehmlich C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe, mit in den Spaltprozess einzuführen dadurch, dass man einen Teil der Wasserdampfes durch diese Kohlenwasserstoffe ersetzt. Diese Kohlenwasserstoffe erleiden nur noch eine geringe Aufspaltung, werden dagegen in ausgezeichneter Weise isomerisiert. So wurde beispielsweise beobachtet, dass die ungesättigten Anteile einer C<sub>5</sub>-Fraktion beim Verlassen der Spaltanlage zu ca. 50% isomerisiert waren. Aber auch die paraffinischen Anteile einer C<sub>6</sub>-Fraktion wiesen nach dem Verlassen der Anlage einen Gehalt von ca. 50% an iso-C<sub>6</sub> auf. Es ist überraschend, dass es gelingt, diesen teilweisen Ersatz des Wasserdampfes ohne jede schädliche Einwirkung auf den Spaltprozess oder die Qualität der entstehenden Spaltprodukte durchzuführen. Es ist zweckmässig, nicht den gesamten Wasserdampf zu ersetzen, sondern wesentliche Mengen Wasserdampf beizubehalten. Es hat sich als besonders günstig herausgestellt, mit einer solchen Wasserdampfmenge zu fahren, dass das Partialdruckverhältnis von Einsatzkohlenwasserstoffen zu Wasserdampf kleiner als 0,2 ist.

Der besondere Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass die Anlage sehr elastisch wird, Zumeist ist ja eine Spaltanlage, sei sie katalytischer oder thermischer Art, gezwungen, die verschiedensten auf dem entsprechenden Synthesewerk oder in der entsprechenden Erdölraffinerie anfallenden Produkte zu verarbeiten. Besonders ist das bei den katalytischen Anlagen der Fall, die vielfach in schon bestehende grosse Fabrikationskomplexe eingebaut werden und nun ihr Einsatzmaterial je nach den Bedürfnissen der Marktanlage bzw. der Produktion erhalten. In den meisten Fällen werden diese Anlagen gekuppelt sein mit thermischen Anlagen. Diese thermischen Anlagen ihrerseits wieder haben einen verhältnismässig hohen und zwangsläufigen Anfall an niedrig siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen,

die aber nicht die Herstellung hochwertiger Benzine erlauben, da sie zu wenig iso-Stoffe enthalten. Auch bei den Anlagen zur katalytischen Hydrierung von CO zu Benzin-Kohlenwasserstoffen fallen bis etwa 20% leichtsiedende, zum Teil stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe an, die mit dem neuen Verfahren vorteilhaft verarbeitet werden können.

Ein katalytisches Spaltverfahren, das es gleichzeitig erlaubt, neben seiner eigenen Aufgabe noch die Umwandlung von zwangsläufig bei anderen Prozessen anfallenden niedrig siedenden C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen in hochwertige Kohlenwasserstoffe praktisch ohne jeden Mehraufwand durchzuführen, ist von grösster technischer Bedeutung.

#### Ausführungsbeispiel 1:

Durch ein Reaktionsgefäß von 1-m- $\phi$  und 2-m-Höhe, das mit 1400 l Spaltkatalysator gefüllt ist, werden in der Reaktionsperiode 39 kg einer zwischen 180 und 350° siedenden Fraktion der Fischersynthese und 48 kg Spaltrücklauf und gleichzeitig 113 kg Wasserdampf, beide auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, durchgeleitet. Die Mitteltemperatur der Katalysatorfüllung beträgt 500°. Die Reaktionsperiode dauert 40 Minuten. Nach dieser Zeit wird 1 Minute lang mit Dampf ausgeblasen und anschliessend 15 Min. zur Ausbreunung des abgeschiedenen Kohlestoffes mit Luft behandelt, die mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 m<sup>3</sup>/h angewendet wird. Nach wiederum erfolgter Kur Dampfausblasung folgt die nächste Reaktionsperiode. Die Aufspaltung des Einsatzproduktes beträgt 45 Gew.%. Es entstehen neben 3 Gew.% Kohlenstoff, 7 Gew.% C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff und 17 Gew.% zwischen 50 und 180° siedenden Benzin-Kohlenwasserstoffen 73 Gew.% C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe, die sich mit einer Ausbeute von 64 Gew.% durch Polymerisation in hochwertige Spezialbenzine umwandeln lassen. Es können auf diese Weise aus 39 kg pro Reaktionsperiode erhaltenen Spaltprodukten 18,2 kg eines zwischen 50 und 165° siedenden Benzins gewonnen werden, das vollkommen hydriert, nach Zusatz von 1,2 cm<sup>3</sup> Bleitetraäthyl/Liter eine Motoroktanzahl von 97 besitzt.

Ausführungsbeispiel 2:

Durch ein Reaktionsgefäß von 1 m  $\varnothing$  und 2 m Höhe, das mit 1 400 l Spaltkatalysator gefüllt ist, werden in der Reaktionsperiode 39 kg einer zwischen 180 und 350° siedenden Fraktion der Fischersynthese, 48 kg Spaltrücklauf, 105 kg Dampf und 20 kg C<sub>5</sub>-Fraktion, die einen Olefingehalt von über 90 % und einen Gehalt an verzweigten Kohlenwasserstoffen von etwa 10 % hat, auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, durchgeläitet. Die Mitteltemperatur der Katalysatorfüllung beträgt 500°. Die Reaktionsperiode dauert 40 Min. Nach dieser Zeit wird 1 Min. lang mit Dampf ausgeblasen und anschließend 15 Min. zur Ausbrennung des abgeschiedenen Kohlenstoffs mit Luft behandelt, die mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 m<sup>3</sup>/h angewendet wird. Nach wiederum erfolgter kurzer Dampfausblasung folgt die nächste Reaktionsperiode. Die Aufspaltung der zwischen 180 und 350° siedenden Fraktion beträgt wie im 1. Beispiel 45 Gew.%. Die aufgespaltenen bzw. umgewandelten Produkte ergeben 47 kg polymerisierbare Produkte, aus denen 36,5 kg eines zwischen 50 und 165° siedenden Benzins entsteht, das vollkommen hydriert, nach Zusatz von 1,2 ccm Bleitetraäthyl/l, eine Motoroktanzahl von 97 besitzt.

Ausführungsbeispiel 3:

Würde man die 20-kg-C<sub>5</sub>-Fraktion nicht mit durch das Reaktionsgefäß geben, sondern direkt polymerisieren und dem in Beispiel 1 erhaltenen Bezin zumischen, so erhielt man insgesamt nur 28 kg eines zwischen 50 und 165° siedenden Benzins, das vollkommen hydriert, nach Zusatz von 1,2 ccm<sup>3</sup> Bleitetraäthyl, eine Motoroktanzahl von 94 besäße.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung hochwertiger Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe, zweckmäßig unverzweigter monoolefinischer Struktur, und Wasserdampf bei der Spaltung der Kohlenwasserstoffe über Katalysatoren, beispielsweise Aluminiumhydraten, zugesetzt werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampf-Partialdruck um ein Mehrfaches, zweckmäßig um mindestens das 3 - bis 4-fache, höher ist als die Summe der Partialdrücke der eingesetzten leicht siedenden und schwer siedenden Kohlenwasserstoffe.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.