

Pat.-Abt. Ham/Am  
R 657Verfahren zur Anreicherung des Olefingehaltes von  
Kohlenwasserstoffgemischen

Für viele Zwecke, beispielsweise zur katalytischen Wassergas-Anlagerung oder bei der synthetischen Herstellung von Alkoholen sind möglichst olefinreiche Ausgangsstoffe erwünscht. Natürlich vorkommende oder synthetisch erzeugte Kohlenwasserstoffgemische weisen oft einen nur so geringen Olefingehalt auf, dass sie in diesen Fällen nicht unmittelbar verarbeitet werden können. Bisher übliche Methoden zur Anreicherung ungesättigter Kohlenwasserstoffe sind umständlich und verlustreich.

Es wurde gefunden, dass bei einer fortlaufenden Destillation olefinhaltiger Kohlenwasserstoffgemische, bei der das Destillat in aufeinanderfolgenden Einzelmengen von verhältnismässig geringem Umfang abgenommen wird, bestimmte Einzelfractionen erheblich mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, als vorhergehende oder nachfolgende Anteile. Diese Erscheinung wiederholt sich im Bereich jeder Molekülgrösse, sodass man z.B. für die C<sub>12</sub>- bzw. C<sub>13</sub> bzw. C<sub>14</sub>-Fraktion usw. in periodischer Weise Teildestillate erhält, die erheblich olefinreicher sind, als vorher oder hinterher abgenommene Destillatmengen. Vereinigt man nun diejenigen Anteile miteinander, die einen erhöhten Olefingehalt aufweisen, so erhält man ein Kohlenwasserstoffgemisch, das erheblich mehr Olefine aufweist, als das Ausgangsprodukt. Auf diese Weise erzielt man mit überraschend einfachen Mitteln eine erhebliche Olefin-Anreicherung. Eine derartige Erhöhung des Olefingehaltes war technisch bisher nicht möglich, weil die Siedepunkte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich mit den Siedepunkten der paraffinischen Anteile weitgehend überschneiden. Durch die erfindungsgemässe Erkenntnis, dass der Olefingehalt in den abgenommenen Teilmengen periodisch ansteigt und abfällt, ergibt sich eine Olefinanreicherung, die auf andere Weise nicht oder nur unter sehr grossen Schwierigkeiten möglich ist.

Man kann das zur Verarbeitung kommende olefinhal-

tige Kohlenwasserstoffgemisch vorher zunächst in Fraktionen bestimmter C-Zahlen zerlegen, und auf diese Weise ein Olefinkonzentrat dieser C-Zahl gewinnen. Es kann aber auch das Gesamtgemisch in viele Einzelfraktionen von geringem Umfang aufgeteilt werden, von denen man periodisch bestimmte Fraktionsanteile auswählt und miteinander vereinigt. Auf diese Weise erhält man ein sich über mehrere C-Zahlen erstreckendes olefinreiches Kohlenwasserstoffgemisch.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Die Primärprodukte einer katalytischen Kohlenoxydhydrierung, welche bei Atmosphärendruck mit Hilfe eines Kobaltkontaktes ausgeführt war, wurden durch fraktionierte Destillation in Einzelfraktionen zerlegt, welche Kohlenwasserstoffe praktisch je einer Molekülgrösse enthielten. Auf diese Weise ergab sich neben anderen Fraktionen ein zwischen 175 und 196°C siedendes Kohlenwasserstoffgemisch, das im wesentlichen nur aus C<sub>11</sub>-Kohlenwasserstoffen bestand. Von dieser Fraktion, die ca. 9 Vol.% Olefine enthielt, wurden 75 Liter mit einer 8 m hohen Kettenkolonne in fortlaufender Destillation weiter zerlegt.

Bei dieser Fraktionierung ergab sich zunächst 11 Ltr. Vorlauf, der bis 178°C überging und im wesentlichen aus C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffen bestand. Danach wurden folgende Fraktionen erhalten.

	<u>Menge</u>	<u>Siedekennziffer</u>	<u>% Olefine</u>
1.)	5 Ltr.	185,5	8
2.)	"	188,3	15
3.)	"	190,7	20
4.)	"	192,3	20
5.)	"	193,6	18
6.)	"	194,2	12
7.)	"	194,4	10
8.)	"	194,4	7
9.)	"	194,4	3
10.)	"	194,4	2
11.)	"	194,4	1
12.)	"	195,6	1

Die zweite bis sechste Fraktion mit Olefingehalten von 12 - 20 % wurden zusammengemischt. Auf diese Weise erhielt man 25 Ltr. einer im wesentlichen aus C<sub>11</sub>-Kohlenwasserstoffen bestehenden Kohlenwasserstofffraktion, welche 17 Vol.% Olefine enthielt. Aus der mit dem Rohmaterial insgesamt eingesetzten Olefinmenge von 6,75 Ltr. gewann man auf diese Weise 4,25 Ltr., d.h. 63 %, in annähernd verdoppelter Konzentration.

Ausführungsbeispiel 2:

Von einem zwischen 180 - 310°C siedenden Dieselöl, das auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen war, wurden 75 Ltr. bei vermindertem Druck über eine 8 m hohe Kettenkolonne destilliert. Der Olefingehalt des Einsatzproduktes belief sich auf annähernd 10,5 Vol.%. Es wurden insgesamt 66 Liter Destillat in Teilmengen von je 500 ccm gewonnen. Sie verteilten sich auf folgende Fraktionen:

Vorlauf - 200°C .....	13 Liter = 19,7 %
C <sub>12</sub> -Fraktion, bis 219°C .....	6 Liter = 9,1 %
C <sub>13</sub> -Fraktion, bis 239°C .....	12,5 Liter = 18,9 %
C <sub>14</sub> -Fraktion, bis 258°C .....	10 Liter = 15,2 %
C <sub>15</sub> -Fraktion, bis 276°C .....	10,0 Liter = 14,4 %
C <sub>16</sub> -Fraktion, bis 293°C .....	11,5 Liter = 17,4 %
C <sub>17</sub> -Fraktion, bis 308°C .....	3,5 Liter = 5,3 %

Die einzelnen Destillatmengen wiesen für jede Molekülgrösse einen zunächst ansteigenden und dann wieder abfallenden Olefingehalt auf, wie aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich ist. Zur Gewinnung olefinreicher Fraktionen wurden aus jeder Molekülgrösse jeweils bestimmte Teilmengen zusammengemischt. Hierbei erhielt man folgende Ergebnisse:

Teilmenge 27 bis 31	= 25 Liter (C <sub>12</sub> -Kohlenwasserstoffe)
Jodzahl	= 23,3
Olefingehalt	= 15,5 %
Teilmenge 41 bis 49	= 45 Liter (C <sub>13</sub> -Kohlenwasserstoffe)
Jodzahl	= 18,8
Olefingehalt	= 13,6 %
Teilmenge 66 bis 73	= 4,0 Liter (C <sub>14</sub> -Kohlenwasserstoffe)
Jodzahl	= 17,2
Olefingehalt	= 13,4 %

Teilmenge 87 bis 94 = 4,0 Liter ( $C_{15}$ -Kohlenwasserstoffe)

Jodzahl = 18,1

Olefingehalt = 15,1 %

Teilmenge 108 bis 117 = 50 Liter ( $C_{16}$ -Kohlenwasserstoffe)

Jodzahl = 19,8

Olefingehalt = 17,7 %

Teilmenge 127 bis 132 = 3,0 Liter ( $C_{17}$ -Kohlenwasserstoffe)

Jodzahl = 17,8

Olefingehalt = 16,9 %

Durch Vereinigung dieser  $C_{12}$ -bis  $C_{17}$ -Fraktion erhielt man ein zwischen 200 und 308°C siedendes Kohlenwasserstoffgemisch, das 15,4 % Olefine enthielt.

#### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Anreicherung des Olefingehaltes von Kohlenwasserstoffgemischen aus Produkten der katalytischen Kohlenoxydhydrierung durch fraktionierte Destillation, dadurch gekennzeichnet, dass die Fraktionierung über die Zerlegung in einzelne Molekülgrößen hinaus in olefinarme und olefinreiche Anteile bewirkt wird, wobei man die letzteren gesondert auffängt.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Kohlenwasserstoffgemisch zunächst in einzelne Fraktionen von jeweils gleicher Molekülgröße aufteilt und danach diese Fraktionen destillativ in weitere Teilmengen zerlegt, von denen man die olefinreichen Fraktionen, soweit erforderlich und gewünscht, zusammenmischt.