

AV  
B II g

Verfahren zur katalytischen Spaltung von Kohlenoxyd-  
hydrierungsprodukten auf olefinische, niedrigsiedende  
Kohlenwasserstoffe

Es ist bekannt, die Spaltung von hochsiedenden, natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffgemischen unter Benutzung von auf besondere Weise bereiteten Mischkontakten aus Kieselsäure und anderen Oxyden durchzuführen. Die außerordentlich spezifizierten Herstellungsvorschriften richteten sich hierbei auf die Erzeugung von Mischkontakten, mit deren Hilfe eine möglichst weitgehende direkte Ueberführung des zu spaltenden Produktes in Kohlenwasserstoffgemische des Benzinsiedebereiches erreicht werden sollte. Diese Durchführungsweise der katalytischen Spaltung scheint die gegebene, weil bei der direkten Umwandlung eines möglichst großen Teiles des Ausgangsproduktes in direkt verwendbare Treibstoffe eine nochmalige Weiterverarbeitung in Fortfall kommt.

Für die Herstellung von Mischkontakten, die die direkte Gewinnung eines möglichst großen Anteils an Kohlenwasserstoffgemischen des Benzinsiedebereiches mit hoher Klopfestigkeit bezwecken, seien nur einige Beispiele genannt. Es wurde vorgeschlagen, Lösungen kieselgelbildender Stoffe mit Metallsalzlösungen zu vermischen und die Gelbildung durch Anwendung von Wärme, gegebenenfalls unter Mitwirkung eines Fällungsmittels, durchzuführen. Kennzeichnend für diese Darstellungsweise der Mischkontakte ist die Vorschrift, daß nach der Vermischung und bei der Auswaschung ein Säureüberschuß vorhanden ist. Nach einem anderen Vorschlag wird ein Kieselgel aus einer Wasserglaslösung erzeugt und das Gel in noch feuchtem Zustande mit einer Metallsalzlösung unter gleichzeitiger oder nachträglicher Zugabe eines Fällungsmittels für das Metall vermischt. Hierbei kann ein Fällungsmittel verwandt werden, das gleichzeitig die Bildung des Gels und des metallischen Niederschlages bewirkt. Die Fähigkeit des Mischkontaktes zur bevorzugten Bildung von klopfesten Kohlenwasserstoffgemischen des Benzinsiedebereiches soll besonders entwickelt sein, wenn bei seiner Herstellung derart gearbeitet wird, daß man eine Lösung des kieselgelbildenden Stoffes und eine Metallsalzlösung in eine ammoniakalische Lösung einlaufen läßt, die Fällung von der Flüssigkeit

abtrennt, erhitzt und gegebenenfalls mit einer weiteren Metallverbindung versieht.

Während nun bei der Durchführung der Spaltung von höher siedenden Erdölkohlenwasserstoffen mit den vorbeschriebenen Kontakten unmittelbar gute Ausbeuten an kloppfesten Benzin erhalten werden, liefert ihre Anwendung zur Spaltung von höher siedenden Kohlenwasserstoffen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung unter Verwendung der für die Anwendung der Kontakte beschriebenen Arbeitsweise durchaus unbefriedigende Ergebnisse, wie dies durch das nachstehend wiedergegebene Ausführungsbeispiel erläutert wird.

650 g Wasserglaslösung (26 %  $\text{SiO}_2$ ) werden mit Wasser auf 3 l verdünnt und mit 160 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert. Diese Lösung wird durch Zugabe von Ammoniak auf ein pH von 4,5 bis 5,0 gebracht, auf  $95^\circ$  erhitzt und bei dieser Temperatur unter gutem Rühren mit einer Lösung von 687 g Aluminiumnitrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) in 2 l Wasser versetzt. Die frei werdende Säure wird mit Ammoniak bis zu einem pH von 4,5 bis 5,0 abgestumpft. Der Niederschlag wird filtriert, zunächst mit angesäuertem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet, geformt und auf  $450^\circ$  erhitzt. Ueber 100 ccm dieses Kontaktes werden bei  $460^\circ$  pro Stunde bei Versuch I 100 ccm eines zwischen  $230$  und  $360^\circ$  siedenden paraffinbasierten Erdölprodukts von der Dichte 0,860 und bei Versuch II 100 ccm eines zwischen  $200$  und  $350^\circ$  siedenden Dieselöles der Fischer-Tropsch-Synthese von der Dichte 0,775 geleitet. Das Reaktionsprodukt enthält bei Versuch I 39 Gew.-% bis  $200^\circ$  siedende Benzinkohlenwasserstoffe von der Oktanzahl 83, bei Versuch II dagegen nur 26 Gew.-% bis  $200^\circ$  siedende Benzinkohlenwasserstoffe von der Oktanzahl 55.

Es wurde nun erkannt, daß es gelingt, auch bei der Spaltung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten zu Benzin von hoher Kloppfestigkeit zu gelangen, wenn die Spaltung bewußt auf eine möglichst große Erzeugung an  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_5$ -Olefinen gerichtet wird, die anschließend in an sich bekannter Weise zu Kohlenwasserstoffgemischen des Benzinsiedebereiches über Phosphorsäurekontakt polymerisiert werden. Dies ist möglich durch die Anwendung solcher Versuchsbedingungen, die hohe Gasausbeuten und hohe Olefinbildungen bewirken, in Kombination mit Aluminiumhydroxidsilikatkontakten von einem ganz bestimmten  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Im Gegensatz zu den

Bedingungen, wie sie für die katalytische Spaltung von Erdöl-  
kohlenwasserstoffen zu Benzinen beschrieben sind, werden hier  
wesentlich höheren Temperaturen von über  $480^{\circ}$ , zweckmäßig 500 bis  
 $520^{\circ}$ , und kleinere Kontaktbelastungen, nämlich nur bis zu 20 ccm  
Einsatzprodukt pro 100 ccm Kontakt und Stunde, vornehmlich etwa  
10 ccm pro 100 ccm Kontakt und Stunde, gewählt und außerdem solche  
Wasserdampfmen gen zugesetzt, daß der Partialdruck der Kohlenwas-  
serstoffe nur etwa 10 bis 20 % des Gesamtdruckes beträgt. Ver-  
wandt werden Kontakte, die aus einer Mischung von saurem Kiesel-  
säuresol und Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak ausgefällt, unter  
Aufrechterhaltung alkalischer Reaktion bis zur weitgehenden Be-  
freiung von Alkalisalzen ausgewaschen, getrocknet und auf etwa  
 $500^{\circ}$  erhitzt sind und deren  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zwischen 30 und 50 %,  
vornehmlich zwischen 35 und 40 %, liegt.

Für die Herstellung der einleitend erwähnten  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  
Mischkontakte, mit denen eine möglichst weitgehende direkte Ueber-  
führung von schwereren Erdölkohlenwasserstoffen in Kohlenwasser-  
stoffgemische des Benzinsiedebereiches erfolgen soll, sind zwar  
gleichfalls bestimmte Kieselsäuregehalte genannt, mit denen eine  
optimale Wirkung bei der beabsichtigten Arbeitsweise erreicht  
wird, es wird bei den Kontakten, bei denen eine Ausfällung aus  
kieselgelbildenden Stoffen und Metallsalzlösung unter Anwendung  
von Wärme erfolgt, ein Kieselsäuregehalt von 30 bis 75 % als er-  
wünscht angegeben. Für die Kontakte, die durch Erzeugung eines  
kieselgels aus einer Wasserglaslösung und Vermischung des Gels in  
noch feuchtem Zustande mit einer Metallsalzlösung unter Zugabe  
eines Fällungsmittels erhalten werden, wird ein Kieselsäuregehalt  
von etwa 20 bis 95 %, vorteilhaft 60 bis 90 %, genannt, während  
er für die Kontakte, die durch Einlaufenlassen eines kieselgel-  
bildenden Stoffes und einer Metallsalzlösung in eine ammoniakali-  
sche Lösung erhalten werden, sogar 10 bis 95 % betragen kann. Ein  
besonders wirksamer, eng begrenzter Bereich mit ausgesprochener  
Wirkung wird nicht genannt.

Wie aber aus der beigelegten Abbildung 1 hervorgeht,  
ist dagegen die bevorzugte Gewinnung von polymerisierbaren Olefine  
aus höhersiedenden Kohlenwasserstoffgemischen der katalytischen  
Kohlenoxydhydrierung bei den oben als zweckmäßig geschildert:n  
Versuchsbedingungen an Mischkontakten der erfindungsgemäßen

Herstellungsweise mit eng begrenzten Kieselsäuregehalten gebunden. In der Abbildung sind die Gewichtsprozentage an gebildetem Benzin und an gebildeten  $C_3$ -,  $C_4$ - und  $C_5$ -Olefinen, bezogen auf den Einsatz an zwischen 200 und  $350^\circ$  siedender Dieselöl-Fraktion der Fischer-Tropsch-Synthese, in Abhängigkeit vom  $SiO_2$ -Gehalt der verwendeten Aluminiumhydroxidsilikatkontakte eingetragen. Die Versuchsbedingungen, bei denen die in der Abbildung 1 wiedergegebenen Versuche durchgeführt wurden, waren  $500^\circ$  Reaktionstemperatur, 12 ccm Einsatz an Dieselöl pro 100 ccm Kontakt und Stunde und ebenfalls 12 ccm Einsatz an Wasser pro 100 ccm Kontakt und Stunde. Die mitgeteilten Versuchsergebnisse sind Mittelwerte aus einer großen Anzahl von Versuchen, die von einem Alter des Kontaktes von 100 bis zu einem Alter des Kontaktes von 500 Reaktionsstunden durchgeführt wurden. Man erkennt aus der Darstellung der beigefügten Abbildung, daß eine technisch lohnende Umwandlung in polymerisierbare Olefine einzig mit Kieselsäuregehalten von etwa 30 bis 50 % erzielt werden kann. Außerhalb dieses Gebietes findet ein scharfer Abfall der Bildung an  $C_3$ - bis  $C_5$ -Olefinen statt. Während Kontakte mit  $SiO_2$ -gehalten zwischen 30 und 50 Gew.-% in jedem Falle über 22 Gew.-%  $C_3$ - bis  $C_5$ -Olefine ergeben, bei einem  $SiO_2$ -Gehalt von 35 Gew.-% sogar 25 Gew.-%, ist der Anfall an diesen Olefinkohlenwasserstoffen zum Beispiel schon bei einem Kontakt mit 70 Gew.-%  $SiO_2$  auf etwa 15 Gew.-% und bei einem Kontakt mit 10 Gew.-% sogar bereits auf etwa 3 Gew.-% abgefallen. Es besteht also ein scharf ausgeprägtes, eng begrenztes optimales Gebiet bei Kontakten mit Kieselsäuregehalten zwischen 30 und 50 Gew.-% mit einem Maximum bei einem Kieselsäuregehalt von etwa 35 Gew.-%. Nur bei der Anwendung solcher Kontakte gelingt es daher, unter Einhaltung der weiter oben dargelegten Versuchsbedingungen die katalytische Spaltung von Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese in die gewünschte Richtung zu lenken. Dadurch aber unterscheidet sich die gewählte Arbeitsweise grundlegend von der Arbeitsweise mit den bekannten Kieselsäurekontakten, bei der auf eine möglichst weitgehende direkte Gewinnung von Benzinkohlenwasserstoffen aus schwereren Erdölkohlenwasserstoffen hingearbeitet wird. Es ist auf diese Weise möglich, auch höhersiedende Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese durch katalytische Spaltung mit guter Ausbeute zu Benzinkohlenwasserstoffen von hoher Klopffestigkeit aufzuarbeiten, wie dies aus dem folgenden Ausführungsbeispiel zu ersähen ist.

690 ccm Wasserglaslösung ( $\text{SiO}_2$ -Gehalt 25,7 Gew.-%,  $d_{20} 1,36$ ) werden mit 12 l Wasser verdünnt und 390 ccm Salzsäure (1 : 1) unter Rühren zugesetzt. Es entsteht ein klares Kieselsäuresol. 3000 g Aluminiumnitrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) werden in 4 l Wasser gelöst. Die klare Lösung wird mit dem Kieselsäuresol vermischt. In diese Mischlösung werden 2000 ccm konzentrierte Ammoniaklösung unter kräftigem Rühren eingetragen. Die Fällungstemperatur liegt bei ca.  $25^\circ$ . Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser unter Aufrechterhaltung eines alkalischen Mediums bis zur weitgehenden Befreiung von Alkalisalzen gewaschen, getrocknet, geformt und auf  $500^\circ$  erhitzt. Der fertige Kontakt hat einen Alkaligehalt von unter 0,2 %. Ueber 100 ccm dieses Kontaktes werden bei  $500^\circ$  pro Stunde 12 ccm zwischen  $200^\circ$  und  $350^\circ$  siedender Dieselölfraction der Fischer-Tropsch-Synthese und 12 ccm Wasser geleitet. Es entstehen 10 Gew.-% zwischen  $50^\circ$  und  $200^\circ$  siedende Benzinkohlenwasserstoffe und 25 Gew.-%  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_5$ -Olefinkohlenwasserstoffe, aus denen durch Polymerisation 22,5 Gew.-% Polymerbenzin gewonnen werden können. Zusammen mit den 2,0 Gew.-%  $\text{C}_5$ -Paraffinkohlenwasserstoffen und den 0,5 Gew.-% bei der Polymerisation nicht umgesetzten  $\text{C}_5$ -Olefinkohlenwasserstoffen werden somit insgesamt 35,0 Gew.-% bis  $200^\circ$  siedende Benzinkohlenwasserstoffe erhalten, die eine Oktanzahl von 80 besitzen.

Es wurde weiter gefunden, daß man durch eine Varrierung der Fällungstemperaturen bei der Herstellung der vorstehend beschriebenen Aluminiumhydrosilikatkontakte bei gleichen Versuchsbedingungen noch erhebliche Verbesserungen in der Soaltausbeute erzielen kann. In der Abbildung 2 sind für Fällungstemperaturen von  $10^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $55^\circ$  und  $80^\circ$  für den Kontakt mit 37 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  die Werte für die Gewichtsprocente an gebildetem Benzin und an gebildeten  $\text{C}_3$ -,  $\text{C}_4$ - und  $\text{C}_5$ -Olefinen, bezogen auf den Einsatz, eingetragen, die beim Einsatz von zwischen  $250^\circ$  und  $350^\circ$  siedendem Dieselöl der Fischer-Tropsch-Synthese bei  $500^\circ$  Reaktionstemperatur, einem Einsatz von 12 ccm Öl pro 100 ccm Kontakt und Stunde und ebenfalls 12 ccm Wasser pro 100 ccm Kontakt und Stunde erhalten werden. Die Kontakte wurden, bis auf die Aenderung der Fällungstemperatur, in der gleichen Weise hergestellt. Die verschiedene Fällungstemperatur wurde teils durch indirekte Kühlung, teils durch Erwärmen

hervorgehoben. Abbildung 2 zeigt, daß ein deutliches Maximum bei einer Fällungstemperatur von ca.  $50^{\circ}$  besteht. Gegenüber einer Fällungstemperatur von  $25^{\circ}$  wird also durch die Einhaltung einer höheren Temperatur bei der Herstellung der Kontakte eine weitere Verbesserung der Ausbeute an  $C_3$ - bis  $C_5$ -<sup>Olefin-</sup>kohlenwasserstoffen erzielt, wie es aus dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel hervorgeht.

690 ccm Wasserglaslösung ( $SiO_2$ -Gehalt 25,7 Gew.-%,  $d_{20}$  1,36) werden mit 12 l Wasser verdünnt und 390 ccm Salzsäure (1:1) unter Rühren zugesetzt. Es entsteht ein klares Kieselsäuresol. 3000 g Aluminiumnitrat ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ) werden in 4 l Wasser gelöst. Die klare Lösung wird mit dem Kieselsäuresol vermischt. Die Mischlösung wird auf ca.  $50^{\circ}$  erwärmt. In diese Mischlösung werden 2000 ccm konzentrierte Ammoniaklösung unter kräftigem Rühren eingetragen. Die Fällungstemperatur steigt dabei auf ca.  $55^{\circ}$  an. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser unter aufrechterhaltung eines alkalischen Mediums bis zur weitgehenden Salzfreiheit gewaschen, getrocknet, geformt und auf  $500^{\circ}$  erhitzt. Der fertige Kontakt hat einen Alkaligehalt von unter 0,2%. Ueber 100 ccm dieses Kontaktes werden bei  $500^{\circ}$  pro Stunde 12 ccm einer zwischen  $200$  und  $350^{\circ}$  siedenden Dieselloilfraktion der Fischer-Tropsch-Synthese und 12 ccm Wasser geleitet. Es entstehen 11 Gew.-% zwischen  $50$  und  $200^{\circ}$  siedende Benzinkohlenwasserstoffe und 31 Gew.-%  $C_3$ - bis  $C_5$ -Olefine, aus denen durch Polymerisation 27,9 Gew.-% Polymerbenzin gewonnen werden können. Zusammen mit den bei der Spaltung erhaltenen 2,1 Gew.-%  $C_5$ -Paraffinen und den 0,6 Gew.-% bei der Polymerisation nicht umgesetzten  $C_5$ -Olefinen werden somit insgesamt 41,6 Gew.-% bis  $200^{\circ}$  siedende Benzinkohlenwasserstoffe erhalten, die eine Oktanzahl von 81 besitzen.

Es sei noch erwähnt, daß die Durchführung der katalytischen Spaltung bei Bedingungen und mit Kontakten, die bevorzugt die Bildung von  $C_3$ - bis  $C_5$ -Olefinkohlenwasserstoffen bewirken, noch ganz besondere Vorteile deswegen bietet, weil, wie auch aus den beigefügten Abbildungen ersichtlich ist, etwa 60 % der gebildeten  $C_3$ - bis  $C_5$ -Olefine aus  $C_4$ - und  $C_5$ -Olefinkohlenwasserstoffen bestehen, aus denen durch Polymerisation und nachfolgende Hydrierung Fliegerschmierstoffe von der Qualität des Isooktans hergestellt werden können. Es gelingt also, was bei der katalytischen Spaltung

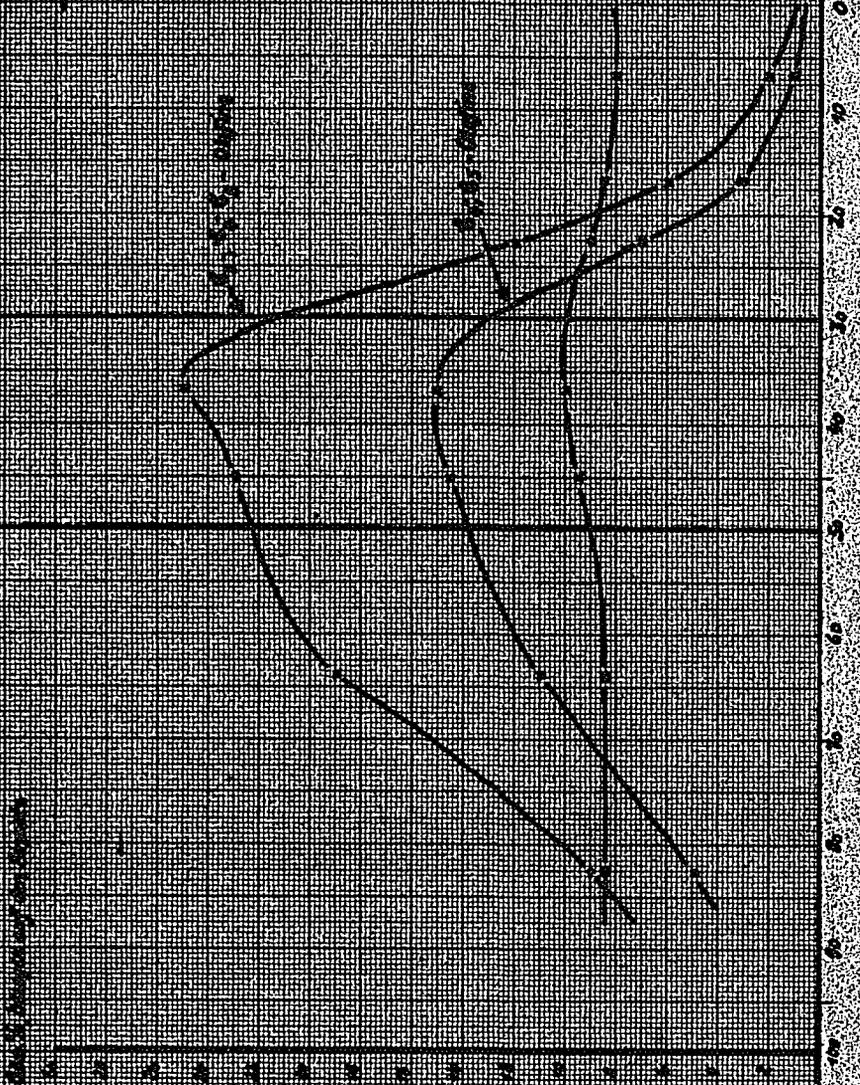
von Erdölprodukten in der bekannten Weise unter Verwendung der bekannten  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Mischkontakte nicht möglich ist, selbst aus motorisch bei weitem nicht so wertvollen Produkten der Kohlenoxydhydrierung höchstwertige Fliegertreibstoffe herzustellen. Notwendig hierzu ist jedoch die Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen und die Anwendung von in bestimmter Weise hergestellten Kontakten mit einem eng begrenzten  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis.

#### Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen der Kohlenoxydhydrierung auf olefinische, niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, besonders solche, die zu hochklopf-festen Benzinien polymerisierbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Spaltung bei Temperaturen über  $480^\circ$ , zweckmäßig bei  $500$  bis  $520^\circ$ , bei Kontaktbelastungen bis zu 20 ccm Einsatzprodukt pro 100 ccm Kontakt und Stunde, zweckmäßig etwa bei 10 ccm Einsatzprodukt pro 100 ccm Kontakt und Stunde, und in Gegenwart von solchen Mengen Wasserdampf, daß der Partialdruck der eingesetzten Kohlenwasserstoffe nur etwa 10 bis 20 % des Gesamtdruckes beträgt, unter Verwendung von Kontakten durchgeführt wird, die aus einer Mischung von saurem Kieselsäuresol und Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak ausgefällt, unter Aufrechterhaltung alkalischer Reaktion bis zur weitgehenden Befreiung von Alkalisalzen ausgewaschen, getrocknet und auf etwa  $500^\circ$  erhitzt sind und deren  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zwischen 30 und 50 %, vornehmlich zwischen 33 und 40 %, liegt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kontakte verwendet werden, deren Fällung bei etwa  $50^\circ$  erfolgt.

Fig. 1



CaO % SiO<sub>2</sub>

log K