Reichspatentamt Berlin SW 61, den 31. Oktober 1944 Gitschiner Straße 97-103 St 63.927 IVd/12 o Fernsprecher 174821 Aktenzeichen: ... Studien- und Verwertungs-Anmelder: Gesellschaft m.b.H. Bei allen Zuschriften Zahlungen erforderlich Mülheim-Ruhr Reichsbank-Girokonto 1/159 Postscheckkonto 2 Berlin Kaiser-Wilhelm-Platz 2 Bankkonto 20073 bei der Brandenburgisch und Girozentrale, Berlin 17. NOV. 1944 J Ihr Zeichen: AML-Z. Das Prüfungs - Beschweide - verfahren in vorstehender Anmeldung ist auf Grund einer gemäß § 2 Abs.2 — \$-38 Abs.2 der zweiten Verordnung über außerordentliche Maßnahmen-im-Patent - und-Gebrauchsmusterrecht-vom 12.5.1943 organgenen Anordnung-des-Präsidenten des-Reichspatentants bis auf weiteres ausgesetzt worden Prüfungsstelle für Klasse 12 o. Beschwerdesenat=

G.D.S.

Kr. Pat. 6 d 3. 1944. 12000 Regierungsinspektor

Je.

wir bestitigen, daß eine Patentanmeldung der Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m.b.H., Mülheim-Ruhr, vom 3. Mürz 1944 betr. "Verfahren zur Umwandlung höhersiedener Kohlenwasserstoffe in niedrigersiedende" heute beim Reichspatentamt eingegangen und unter Nr. registriert worden ist.

7263 927 Py 138 Reichspatentamt

Leichspatentaut 18. 3. 1944.



STUDIEN- UND VERWERTUNGS-GESELLSCHAFT M.B.H. M D L H E I M - R U H R KAISER - WILHELM - PLATZ 2

ADMIRALLY PILL PERTY
AND IT RES RID N MICK IS
PERSON TO SEE

NO MARK CHANGE RED SHOULD BE MADE ON IT, BUT AT A CONTROL ON THE WORK SHOULD BE TO STAVAL SHOULD OF PAPER, QUOTING THE RECELL RED EXCHANGE.

An das Reichspatentamt

Berlin SW 61 Gitschinerstr. 97-103

11.5.44

Dr.K./Wa.

Erfindernennung St

Als Erfinder des von uns unter dem Datum vom 8. 3. 1944 angemeldeten

"Verfahren zur Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in niedrigersiedende"

benennen wir die Herren

Professor Dr. Franz Fischer, Geh. Reg. Rat.

Abteilungsvorsteher Dr. Herbert noch, Mülheig-Ruhr, Lesbiestr. 4

und

Dr. Wilhelm Gilfert, Essen, Alfredstr. 50.

Weitere Personen sind unseres Wissens an der Erfindung nicht beteiligt.

Die Erfindung ist im Kaiser-Tilhelm-Institutifür Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr gemacht worden. Alle in diesem Institut gemachten Erfindungen stehen rechtlich und wirtschaftlich uns zu.

Dieses ergibt sich aus dem Vertrag von Herrn Geheimrat Prof.Dr. Franz Fischer vom 7. März 1939 mit der Keiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften und uns,

dem Anstellungsvertrag des Herrn Dr. Herbert Koch vom 23. Juni 1942 mit dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr,

jem enstellungsvertrag des Herrn Dr. Wilhelm Gilfert vom 1. Mai 1958 mit dem Keiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr,

der Satzung unserer Gesellschaft vom 26. Oktober 1925.

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-GESELLSCHAFT M.B.H. M O L H E I M - R U H R

MOLHEIM-RUHR KAISER-WaldelburpLattnal Verwartungs-Gesellschaft n.b.H.

MUlheim-Ruhr Gaiser-Wilhelm-Platz 2

MURRichar, S. Mirz 1944

An das Reichspatentant, SerlinSW 61 Citschinerstr. 97/103

Anliegend übersenden wir in donnelter Ausfertigung eine Patentanneldung, betr. "Verfahren zur Unwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in niedrigersiedende" mit der
Eitte, ein Patentrecht auf unseren Namen zu erteilen.

Die Anmeldegenühr von RM 25,-- wird gleichzeitig an die Kasse des Relchspatentantes eingezehlt. Ein Antrag auf Hennung der Erfinder wird nachgereicht werden.

Den Eingang der Patentanmeldung bitten wir uns auf anliegendem Vordruck unter Benutzung des gleichfalls beiliegenden FreiumschTages zu bestätigen.

> Studion- und Verwertungs-Gesellschaft m.b.H. in Malheim a.d. Ruhr

o sere o colocule de c Liere Girlenion cinn**s**

Tierrn Gehe mrat Implassor Dr. Fronz Fischer Manachen 27 Johannstr. 5

Sehr geehrter Herr Geheinrat!

In der Anlage übersende ich Ihnen eine Patentanneldung, unsere neue Arbeitsweise der hydrierenden Spaltung betreffend, nit der Bitte, die vorbereiteten Unterlagen nit Ihrer Unterschrift versehen en das Patentant weiterzuleiten.

Ech glaube, daß die in der Anneldung mitgeteilten Ausfährungsbeispiele die Vorteile des neuen Verfahrens genügend deutlich machen
und auch die Formulierung der Ansprüche eine Abgrenzung gegenüber dem
bisher Belannten ernöglichen wird. Es ist ja auch tatsichlich se, daß
man bei dieser hydrierenden Bpaltung nicht das Aluminiumchlorid als
solches, sondern seine Mischung mit viel Chlorwasserstoff als den
eigentlichen Katalysator zu betrachten hat.

Wir sind augenblicklich dabei, auspolymerisiertes Schwerbenzin in etwas grösserer Menge aufzuspalten, un genügende Mengen für die Klopfmessungen und den Nachweis der Hauptbestandteile, vor allem im C7 - und C5 -Pereich, zur Verfigung zu haben. Die Versuche verlaufen im 3-biter-Eisenautoklaven ohne Einsatz ganz glett und 3 rechen dafür, daß auch im technischen Maßstab Keine grösseren Schwierigkeiten zu erwarten sein sollten.

Da Herr Dr. Gilfert sich mit grossen Interesse der Durchführung der Versuche gewidmet hat, möchte ich vorschlagen, ihn bei der Erfinderbenennung mit zu berücksichtigen. Dem Antrag an das Patentaut liegt diese Erklärung noch nicht bei, vielmehr soll sie, wie zulässig, nachgereicht werden, sobald Ihre Außerung dazu vorliegt.

Mit den besten Grissen Ihr sehr ergebener

Verfahren zur Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in niedrigersiedende.

Für die Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe bzw. diese enthaltender Ölfraktionen in niedrigersiedende ist die Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator schon lange bekannt. Das Aluminiumchlorid bewirkt, wenn es zusammen mit Ölfraktionen der verschiedenten Art erhitzt wird. die Bildung leicht flüchtiger wasserstoffreicher Spaltstücke, während gleichzeitig ein Teil des angewand ten Kohlenwasserstoffmaterials an Wasserstoff verarmt und als ungesättigtes Produkt mit dem Katalysator weiterreagiert. Bei der üblichen Spaltung von Ölen durch gemeinsames Erhitzen mit Aluminiumchlorid lässt es sich daher nicht vermeiden. daß sich nach verhältnismässig kurzer Zeit koksartige Massen abscheiden und damit die Aktivität des Katalysators aufgehoben wird. (Vgl. E. Sedlaczek, Die Krackverfahren unter Anwendung von Druck, Berlin 1929, S. 256 - 271). Eine Ausbeute von rund 70 % an spaltbenzin ist bei dieser Arbeitsweise als sehr günstig enzusehen, die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei 300 C und darüber. (Vgl. C. Ellis, The chemistry of petroleum derivatives, New York, Band 1, 1934, S. 190 - 193, Band 2, 1937, S. 195 - 198). Es ist bereits, vorgeschlagen worden, die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Kohlenwasserstofföle unter Druck in Gegenwart von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen durch zuführen. So wird in der amerikanischen Patentschrift 1 954 431 ein Verfahren beschrieben, um hochsiedende Kohlenwasserstofföle in Gegenwart einer Aluminiumchlorid-Kohlenwasserstoffverbindung als Katalysator hydrierend zu spalten. Als besonders geeignet wird dabei ein Temperaturbereich zwischen 480 und 560 und ein bruck von 210 - 280at genannt, die gebildeten niedrigersiedenden Kohlenwasserstoffe werden von den höhersiedenden Ölen und dem erschöpften Kontakt getrennt und sollen Benzine guter Klopffestigkeit liefern. Auch nach diesem Verfahren tritt also, offenbar infolge der erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen ein schnelles Nachlassen der

irksamkeit des Aluminiumchlorids ein.

ie ebenfalls bereits aus dem chrifttum bekannt ist, übt Chlorwasserstoff eine aktivierende dirkung auf das wasserfreie duminiumchlorid aus. Für die Herstellung von Isobutan aus gesättigten Johwerbenzinen wird z.B. in der amerikanischen Patentschrift 2 172 146 vorgeschlagen, das Benzin mit Aluminiumchlorid gemischt einige Stunden auf eine Temperatur über 38°C, aber unter 205 C zu erhitzen und zur Reaktionsbeschleunigung Chlorwasserstoff bzw. auch Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff zuzusetzen. Die bei diesem Verfahren gemäß den mitgeteilten Beispielen erzielte Ausbeute an Isobutan von maximal 21,9 , bezogen auf das angewandte Benzin, wird als bemerkenswert hoch bezeichnet, das-Aluminiumchlorid geht dabei in eine schlammartige hoppelverbindung über, die laufend oder auch absatzweise entfernt werden muß. Es wurde nun von uns gefunden, daß höhersiedende Kohlenwasserstoffe bzw. diese enthaltende Ülfraktionen unter gleichzeitiger Hydrierung in überraschend glatter eise und praktisch ohne Verlust schon bei niedriger Temperatur in leichtsiedende Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden können und der angewandte Katalysator eine sehr große Haltbarkeit besitzt, wenn die Spaltung unter Wasserstoffdruck mit einer Mischung aus wasserfreiem Aluminiumehlorid und viel wasserfreiem Chlorwasserstoff als Katalysator durchgeführt wird. Die Reaktion verläuft mit höheren Paraffinkohlenwasserstoffen z.B. Nonan schon bei Raumtemperatur oder wenig dar ber, z.B. 50, und bewirkt in kurzer Zeit eine praktisch vollständige Umwandlung in niedrigersiedende Isoparaffine. Als bevorzugtes Umsetzungsprodukt wird stets Isobutan erhalten, Propan entsteht dagegen, wenn überhaupt, nur in untergeordne ter Menge, Athan und Methan fehlen ganz.

Ein wesentlicher Fortschritt, der durch das neue Verfahren erzielt wird, besteht darin, daß der Katalysator bei der Spaltung kaum eine Veränderung erfährt und daher eine hohe Lebensdauer besitzt. Die Bildung koksartiger Rückstände wird vollständig ver mieden. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, daß das System Aluminiumchlorid - Chlorwasserstoff bei hoher Chlorwasserstoff-konzentration schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe aufzuspalten und gleichzeitig an die Spaltstücke molekularen Rasserstoff katalytisch glatt

MOLHEIM - RUHR KAISER - WILHELM - PLATZ 2

anzulagern vermag. Infolgedessen dir die Grarmung eines eiles des eingesetzten Kohlenwasserstoffs an asserbtoff zu Bunsten der wasserstoffreichen Spaltstücke und demit auch die Bildung einer Aluminiumchlorid-Soppelverbindung verhindert.

Mindestdruckes an asserstoff wichtig, da bei zu niedrigem ruck der Katalysator eine schnelle Veränderung erfährt und schon nach wenigen Umsetzungen unwirksam wird. Bum Beispiel erwies sich für die bei 50 durchgeführte Umwandlung von n-Oktan in ein Gemisch von Isobutan, Isopentan und verzweigten Hexanen, Heptanen und Oktanen ein Basserstoffpartialdruck von 50 at als erforderlich, um eine gute Dauerwirkung des Aluminiumchlorid-Chlorwasserstoffkatalysators zu gewährleisten. Durch Veränderung des Basserstoffstrucks oberhalb dieses Mindestdruckes ist man in der Lage, die Spaltung einmal mehr in die Richtung der leichtestsiedenden spaltstücke, vor allem des Isobutans, andererseits mehr in die Richtung der isomeren Hexane, Heptane und Oktane zu lenken.

Von besonderer Bedeutung für das vorliegende Verfahren ist die Anwendung einer hohen Chlorwasserstoffkonzentration. Ehrend z.B. die Umsetzung des n-Oktans bei 50 und 2 Stunden Beaktions-zeit bei einem Molverhältnis von Aluminiumehlorid zu Chlorwasserstoff wie 1:6 derart erfolgt, daß im Beaktionsprodukt über 90 % des angewandten Oktans als Gemisch leichtersiedender Isoparaffine vorliegen, bleiben unter sonst gleichen Bedingungen bei einem Molverhältnis 1 AlCl3 zu 0,5 MCl etwa 90 % des angewandten n-Oktans unverändert.

Ausführungsbeispiel 1.

Aluminiumchlorid in einen 400 ccm fassenden Autoklaven gegeben, der mit einem Glaseinsatz ausgerüstet war. Anschließend wurden 31 g Chlorwasserstoff und dann soviel Gasserstoff zugepreßt, daß der Gruck bei 50 200 at betrug. Nach zweistündigem Schütteln bei 50 wurde aus dem auf -80 gekühlten Autoklaven die Hauptmenge des Gasserstoffs abgeblasen und das Kohlenwasserstoff-Chlorwasserstoffgemisch vom Aluminiumchlorid abgetrennt. Der Chlorwasserstoff wurde unter Gruck abdestilliert und das Kohlenwasserstoffgemisch (24 g) durch Feinfraktionierung zerlegt. Es bestand zu 45 % aus Isobutan, 32 % Isopentan, 14 %. Isobexahen, 3,5 % Isobeptanen und 5,5 % Isooktanen und Iso-

nonanen. as aluminiumchlorid zeigte keine Veränderung und erwies sich in Verbindung mit viel Chlorwasserstoff für weitere Umsetzungen als unverändert wirksam.

Ausführungsbeispiel 2.

25 g eines aus Kohlenoxyd und lasserstoff hergestellten Syntheseproduktes, das zwischen 200 und 450 siedete und frei von Olefinen war, wurden unter den gleichen Tersuchsbedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben zur Umsetzung gebracht. Nach 2 Stunden Schütteln bei 50°C ergab die Lufarbeitung des Kohlenwasserstoffgemisches (24,5 g) folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten: 38 % Isobutan, 21 % Isopentan, 19 % Isohexane, 11 % Isoheptane, 4 % Isooktane, 7 % Isononane und höhersiedende Isoparaffine.

Ausführungsbeispiel 3.

44 g Dekahydronaphthalin wurden mit 17 g Aluminiumchlorid und 35 g Chlorwasserstoff in dem 400 ccm fassenden Autoklaven mit Glaseinsatz 2 Stunden lang auf 100 erhitzt, nachdem soviel Wasserstoff zugepresst worden war, daß der Druck bei 100 200 at betrug. Das Reaktionsprodukt enthielt nach dem Abdestillieren des Chlorwasserstoffs 45 % Isobutan, 30 % Isohexane sowie 23 % Cyclohexan und Methylcyclopentan.

Ausführungsbeispiel 4.

25 g n-Oktan wurden mit 17 g Aluminiumchlorid und 38 g Chlor-wasserstoff in den 400 ccm fassenden Autoklaven gefüllt und Wasserstoff bis zu einem Druck von 350 at bei 50 aufgepreßt. Nach 2 Stunden Reaktionszeit murde aufgearbeitet. Das Kohlen-wasserstoffgemisch enthielt 48 % Isobutan, lo % Isopentan, 7 % Isohexane, 6,5 % Isoheptane, 21,5 % Isooktane neben 7 % unverändertem n-Oktan.

Das Aluminiumchlorid zeigte keine Veränderung und wurde zu neun weiteren Umsetzungen unter den gleichen Bedingungen verwandt.

Beim letzten Ansatz wurde ein Beaktionsprodukt folgender Zusammensetzung erhalten: 59 % Isobutan, 7,5 % Isopentan, 4 % Isoheptane, 14,5 % Isooktane und 11 % n-Oktan.

Das Aluminiumchlorid zeigte zusammen mit viel Chlorwasserstoff auch nach diesem Versuch noch unverändert hohe irksamkeit.

susführungsbeispiel 5.

In einen 3 Liter fassenden eisernen rehautoklaven wurden 680 g technisches eisenhaltiges Aluminiumchlorid und 600 g Chlorwasserstoff gefüllt und anschließend Basserstoff bis zu einem Druck von loo at aufgepresst. Mit einer ruckpumpe wurde dann 1 kg eines schwerbenzins vom Siedebereich 125 - 250 eingefüllt, das der Fischer-Tropsch-Synthese entstammte und keine Olefine enthielt, da es vorher zur Herstellung von Schmierölen gedient hatte, indem die ursprünglich darin enthaltenden Olefine polymerisiert wurden. Die Spalt- und Hydrierungsäktion setzte schon bei Raumtemperatur ein, wobei sich der Autoklav auf etwa 35 erwärmte, Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 50 unter wieder holtem Nachpressen von Wasserstoff bis auf rund 200 at reagierer gelassen und dann tief gekühlt. Nach Ablassen des Wasserstoffs und Entfernen des Chlorwasserstoffs durch bruckfraktionierung wurde das Kohlenwasserstoffgemisch durch Feindestillation zerlegt. Es bestand aus 42 % Isobutan, 23 % Isopentan, 18 % Isohexanen, 7,5 % Isoheptanen, 9,5 % Isooktenen und höheren Isoparaffinen. Stwa die Hälfte der Hexanisomeren war 2,2-Dimethylbutan. Das Aluminiumchlorid war praktisch unverändert und konnte in Verbindung mit viel Chlorwasserstoff erneut als Katalysator verwendet werden.

ermöglicht das vorliegende Verfahren die weitgehende bzw.vollständige und nahezu verlustfreie Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in wertvolle niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe Das in meist beträchtlichen Mengen entstehende Isobutan eignet sich vor allem als Ausgangsmaterial für die Herstellung von klopffestem Alkylierungsbenzin. Die leichtsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe stellen einen hochwertigen Kraftstoff dar, der sich besonders für den Flugmotorenbetrieb eignet, da er völlig gesättigt ist und bei grosser Klopffestigkeit und hoher Bleiempfindlichkeit gute Lagerfähigkeit besitzt.

Patentansprüche:

- 1. Verfahren zur katalytischen Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe bzw. dieser enthaltender Ölfraktionen in niedrigersiedende Kohlenwasserstoffe unter asserstoffdruck, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator für die Spaltung und Hydrierung eine Mischung aus wasserfreiem Aluminiumchlorid und wasserfreiem Chlorwasserstoff im Motoren verhältnis von 1 AlCl3 zu 0,5 oder mehr HCl angewandt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur unterhalb 200, vorzugsweise bei 100 oder darunter liegt und der Wasserstoffpartialdruck mindestens 50 at beträgt.

Verfahren zur Umwandlung höher-siedender Kohlenwasserstoffe in niedrigersiedende.

Für die Umwandlung höher-siedender Kohlenwasserstoffe bzw. diese enthaltender Ölfrektionen in niedrigersiedende ist die Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator schon lange bekannt. Das Aluminiumchlorid bewirkt, wenn es zusammen mit Ölfraktionen der verschiedensten Art erhitzt wird, die Bildung leichtflüchtiger wasserstoffreicher Spaltstücke, während gleichzeitig ein Teil des angewandten Kohlenwasserstoffmaterials an Wasserstoff verarmt und als ungesättigtes Produkt mit dem Katalysator weiterreagiert. Bei der üblichen Spaltung von Ölen durch gemeinsames Erhitzen mit Aluminiumchlorid lässt es sich daher nicht vermeiden, dag sich nach verhältnismäßig kurzer Zeit koksartige Massen abscheiden und damit die Aktivität des Katalysators aufgehoben wird. (Vgl. E. Sedlaczek, Die Krackverfahren unter Anwendung von Druck, Berlin 1929, S. 256 - 271). Eine Ausbeute von rund 70 % an Spaltbenzin ist bei dieser Arbeitsweise als sehr günstig anzusehen, die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei 300°C und darüber. (Vgl. C. Ellis, The chemistry of petroleum derivatives, New York, Band 1, 1934, S. 190 - 193, Band 2, 1937, S. 195 - 198).

Es ist bereits vorgeschlagen worden, die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Kohlenwasserstofföle unter Druck in Gegenwart von
Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen durchzuführen. So wird
in der amerikanischen Patentschrift 1 954 431 ein Verfahren beschrieben, um hochsiedende Kohlenwasserstofföle in Gegenwart einer
Aluminiumchlorid-Kohlenwasserstoffverbindung als Katalysator hydrierend zu spalten. Als besonders geeignet wird dabei ein Temperaturbereich zwischen 480 und 560 ° und ein Druck von 210 - 280 at
genannt, die gebildeten niedrigersiedenden Kohlenwasserstoffe werden von den höhersiedenden Ölen und dem erschöpften Kontakt getrennt und sollen Benzine guter Klopffestigkeit liefern. Auch nach
diesem Verfahren tritt also, offenbar infolge der erforderlichen
hohen Reaktionstemperaturen ein schnelles Nachlassen der Wirksamkeit des Aluminiumchlorids ein.

Wie ebenfalls bereits aus dem Schrifttum bekannt ist, übt Chlor-wasserstoff eine aktivierende Wirkung auf das wasserfreie Aluminiumchbrid aus. Für die Herstellung von Isobutan aus gesättigten Schwerbenzinen wird z.B. in der amerikanischen Patentschrift 2 172 146 vorgeschlagen, daß Benzin mit Aluminiumchlorid gemischt einige Stunden auf eine Temperatur über 38° C, aber unter 205° C zu erhitzen und zur Reaktionsbeschleunigung Chlor-wasserstoff bzw. auch Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff zuzusetzen. Die bei diesem Verfahren gemäß den mitgeteilten Beispielen erzielte Ausbeute an Isobutan von maximal 21,9% bezogen auf das angewandte Benzin, wird als bemerkenswert hoch bezeichnet daß Aluminiumchlorid geht dabei in eine schlammartige Doppelverbindung über, die laufend oder auch absatzweise entfernt werden muß.

Es wurde nun von uns gefunden, daß höhersiedende Kohlenwasserstoffe bzw. diese enthaltende Ölfraktionen unter gleichzeitiger Hydrierung in überraschend glatter Weise und praktisch ohne Verlust schon bei niedriger Temperatur in leichtsiedende Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden können und der angewandte Katalysator eine sehr große Haltbarkeit besitzt, wenn die Spaltung unter Wasserstoffdruck mit einer Mischung aus wasserfreiem Aluminiumchlorid und viel wasserfreiem Chlorwasserstoff als Katalysator durchgeführt wird. Die Reaktion verläuft mit höheren Paraffinkohlenwasserstoffen z.B. Nonan schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber, z.B. 50°, und bewirkt in kurzer Zeit eine praktisch vollständige Umwandlung in niedrigersiedende Iso-paraffine. Als beworzugtes Umsetzungsprodukt wird stets Isobutan erhalten, Propan entsteht dagegen, wenn überhaupt, nur in untergeordneter Menge, Äthan und Methan fehlen ganz.

Ein wesentlicher Fortschritt, der durch das neue Verfahren erzielt wird, besteht darin, daß der Katalysator bei der Spaltung kaum eine Veränderung erfährt und daher eine hohe Lebensdauer besitzt. Die Bildung koksartiger Rückstände wird vollständig vermieden. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, daß das System Aluminiumchlorid - Chlorwasserstoff bei hoher Chlorwasserstoffkonzentration schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber

die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe aufzuspalten und gleichzeitig an die Spaltstücke molekularen Wasserstoff kytalytisch glatt anzulagern vermag. Infolgedessen wird die Verarmung eines Teiles des eingesetzten Kohlenwasserstoffs an Wasserstoff zu Gunsten der wasserstoffreichen Spaltstücke und damit auch die Bildung einer Aluminiumchlorid-Doppelverbindung verhindert.

Für den günstigen Verlauf der Umsetzung ist die Anwendung eines Mindestdruckes an Wasserstoff wichtig, da bei zu niedrigem Druck der Katalysator eine schnelle Veränderung erfährt und schon nach wenigen Umsetzungen unwirksam wird. Zum Beispiel erwies sich für die bei 50° durchgeführte Umwandlung von n-Oktan in ein Gemisch von Isobutan, Isopentan und verzweigten Hexanen, Heptanen und Oktanen ein Wasserstoffpartialdruck von 50 at als erforderlich, um eine gute Dauerwirkung des Aluminiumchlorid-Chlorwasserstoffkatalysators zu gewährleisten. Durch Veränderung des Wasserstoffe drucks oberhalb dieses Mindestdruckes ist man in der Lage, die Spaltung einmal mehr in die Richtung der leichtestsiedenden Spaltstücke, vor allem des Isobutans, andererseits mehr in die Richtung der Lesomeren Heyane, Heptane und Oktane zu lenken.

Von besonderer Bedeutung für das vorliegende Verfahren ist die Anwendung einer hohen Chlorwasserstoffkon Zntration. während z.B. die Umsetzung des n_Oktans bei 50° und 2 Stunden Reaktionszeit bei einem Molverhältnis von Aluminiumehlorid zu Chlorwasserstoff wie 1:6 derart erfolgt, daß im Reaktionsprodukt über 90 % des angewandten Oktans als Gemisch leichtersiedender Isoparaffine vorliegen, bleiben unter sonst gleichen Bedingungen bei einem Molverhältnis 1 AlCl₃ zu 0,5 HCl etwa 90 % des angewandten n-Oktans unverändert.

Ausführungsbeispiel 1.

25 g n-Nonan wurden zusammen mit 17 g technischem wasserfreiem Aluminiumchlorid in einen 400 ccm fassenden Autoklaven gegeben, der mit einem Glaseinsatz ausgerüstet war. Anschliessend wurden 31 g Chlorwasserstoff und dann soviel Wasserstoff zugepresst, daß der Druck bei 50° 200 at betrug. Nach zweistündigem Schütteln bei 50° wurde aus dem auf -80° gekühlten Autoklaven die Hauptmenge des wasserstoffs abgeblasen und das Kohlenwasserstoff-Chlorwasserstoffgemisch vom Aluminiumchlorid abgetrennt.

Der Chlorwasserstoff wurde unter Druck abdestilliert und das Tohlenwasserstoffgemisch (24 g) durch Feinfraktionierung zer-Legt. Es bestand zu 45 % aus Isobutan, 32 % Isopentan, 14 % [sohexanen, 3,5 % Isohexanen und 5,5% Isooktanen und Isononanen. Das Aluminiumchlorid zeigte keine Veränderung und erwies sich in Verbindung mit viel Chlorwasserstoff für weitere Umsetzungen als unverändert wirksam.

Ausführungsbeispiel 2.

25 g eines aus Kohlenoxyd und Wasserstoff hergestellten Syntheseproduktes, das zwischen 200° und 450° siedete, und frei von Olefinen war, wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in
Beispiel 1 beschrieben zur Umsetzung gebracht. Nach 2 Stunden
Schütteln bei 50° C ergab die Aufarbeitung des Kohlenwasserstoffgemisches (24,5 g) folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten:
38 % Isobutan, 21 % Isopentan, 19 % Isohexane, 11 % Isoheptane,
4 % Isooktane, 7 % Isononane und höhersiedende Isoparaffine.

Ausführungsbeispiel 3.

44 g Dekahydronaphthalin wurden mit 17 g Aluminiumchlorid und 35 g Chlorwasserstoff in dem 400 ccm fassenden Autoklaven mit Glaseinsatz 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, nachdem soviel Wasserstoff zugepresst worden war, daß der Druck bei 100° 200 at betrug. Das Reaktionsprodukt enthielt nach dem Abdestillieren des Chlorwasserstoffs 45 % Isobutan, 30 % Isobexane sowie 23 % Cyclohexan und Methylcyclopenten.

Ausführungsbeispiel 4.

25 g n-Oktan wurden mit 17 g Aluminiumchlorid und 38 g Chlor-wasserstoff in den 400 ccm fassenden Autoklaven gefüllt und Wasserstoff bis zu einem Druck von 350 at bei 50° aufgepreßt.

Nach 2 Stunden Reaktionszeit wurde aufgearbeitet. Das Kohlenwasserstoffgemisch enthielt 48 % Isobutan, 10 % Isopentan, 7 % Isohexane, 6,5 % Isoheptane, 21,5 % Isooktane neben 7 % unverändertem n-Oktan.

Das Aluminiumchlorid zeigte keine Veränderung und wurde zu neun weiteren Umsetzungen unter den gleichen Bedingungen verwandt. Beim letzten Ansatz wurde ein Reaktionsprodukt folgender Zusammensetzung erhalten: 59 % Isobutan, 7,5 % Isopentan, 4 % Isohexane, 4 % Isoheptane, 14,5 % Isooktane und 11 % n-Oktan. Das Aluminiumchlorid zeigte zusammen mit viel Chlorwasserstoff auch nach diegem Versuch noch unverändert hohe Wirksamkeit.

Ausführungsbeispiel 5.

In einen 3 Liter fassenden eisernen Drehautoklaven wurden 680 g technisches eisenhaltiges Aluminiumchlorid und 600 g Chlorwasserstoff gefüllt und anschließend Wasserstoff bis zu einem Druck von loo at aufgepresst. Mit eier Druckpumpe wurde dann 1 kg eines Schwerbenzins vom Siedebereich 125 - 250% eingefüllt, das der Fischer-Tropsch-Synthese entstammte und keine Olefine enthielt, da es vorher zur Herstellung von Schmierölen gedient hatte, in dem die ursprünglich darin enthaltenden Olefine polymerisiert wurden. Die Spalt- und Hydrierungsreaktion setzte schoh bei Raumtemperatur ein, wobei sich der Autoklav auf etwa 35 ° erwärmte. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 50° unter wiederholtem Nachpressen von Wasserstoff bis auf rund 200 at reagieren gelassen und dann tief gekühlt. Nach Abblasen des Wasserstoffs und Entfernen des Chlorwasserstoffs durch Druckfraktionierung wurde das Kohlenwasserstoffgemisch durch Feindestillation zerlegt. Es bestand aus 42 % Isobutan, 25% Isopentan, 18 % Isobexanen, 7,5 % Isoheptanen, 9,5 % Isooktanen und höheren Isoparaffinen. Etwa die Hälfte der Hexanisomeren war 2,2-Dimethylbuten. Das Aluminiumchlorid war praktisch unverändert und konnte in Verbindung mit viel Chlorwasserstoff erneut als Katalysator verwendet werden.

Wie die vorstehend mitgeteilten Ausführungsbeispiele zeigen, ermöglichet das vorliegende Verfahren die weitgehende bzw. Follständige und nahezu verlustfreie Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in wertvolle niedrigsiedende Kohelnwasserstoffe. Das in meist beträchtlichen Mengen entstehende Isobutan eignet sich vor allem als Ausgangsmaterial fir die Herstellung von klopffestem Alkylierungsbenzin. Die leichtsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe stellen einen hochwertigen Kraftstoff dar, der sich besonders für den Flugmotorenbetrieb eignet, da er völlig gesättigt ist und bei grosser Klopffestigkeit und hoher Bleiempfindlichkeit gute Lagerfähigkeit besitzt.

Patentansprüche:

- 1. Verfahren zur katalytischen Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe bzw. dieser enthaltender Ölfraktionen in niedrigersiedende Kohlenwasserstoffe unter Wasserstoffdruck, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator für die Spaltung und Hydrierung eine Mischung aus wasserfreiem Aluminiumchlorid und wasserfreiem Chlorwasserstoff im Molverhältnis von 1 AlCl3 zu 0,5 oder mehr HCl angewandt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur unterhalb 200°, vorzugsweise bei 100° oder darunter liegt und der Wasserstoffpartialdruck mindestens 50 at beträgt.

Studion- und Verwertungs-Gosellschaft m. b. H. in Mülhelm a. d. Ruhr

Verfahren zur Umwandlung höher-siedender Konlenwasserstoffe in niedrigersiedende.

Fir die Unwandlung höher-siedender Kohlenwasserstoffe bzw. diese enthaltender 317raktionen in niedrigersiedende ist die Verwendung von wesserfreien Aluminiumchlorid ale Matelyseter schon lange be-Kennt. Das Aluminiumchlorid bewirkt, senn es massmen mit Olfrentionen der verschiedensten Art erhitzt wird, die Bildung leichtfluchtiger wasserstoffreicher Socitaticke, wihrend gleichzeitig oin Teil des angewandten Kohlengasserstorn viterials as asserstoff verernt und els ungesittigtes Produkt mit dem intelysator weiterreagiert. Bei der Ablichen speltung von Ölen Aurch geneinsames Fr-Altzen mit Aluminiumchlorid lässtyen sich liner micht verzeiden, del eich nach verhiltnienißig kurver Teit koksurtige Kassen abscheiden und damit die Aktivität des fatalysators aufgehoben wird. (Vgl. E. Bedlackek, Die Krackverichren unter Anwendung von Bruck, Torin 1929; C. 256 - 271). Since usboute von rund 70 / on Shaltbenzin ist bei dieser Arbeitsweise who sehr dintil angusaken, die Resitionstengerotur liest in allgemeinen bei 300° C und der ber. (Vgl. C. Alis, The chemistry of persoloum derivatives, low fork, hand 1, 1934, S. 190 = 195, Send 2, 1937, S. 195 - 198). Es ist bereits vorgeschlagen worden, die Eineirung des Musiniumchlorids auf lie Kohlenwasserstolfble unter Dr.ck in Censurt von Wesserstoff oder massers to Theltigen Gasen durchauführen. So wird in der emericanischen Patentschrift 1 954 431 ein Verfahren beschrieben, un hochsiedende Konlenwasserstofföle in Gesenwart einer Aluminium chlorid-Kohlenvassers to fiverbinding ala Katalysa tor hydrierend zu stalten. Als besonders gesignet wird dabei ein Temperaturbergich swischen 480 und 560 o und ein Druck von 210 - 250 at genennt, die gebildeten niedrigersiedenden Kohlenteseruteffe werden von den höhersiedenden blen und dem ersens Sten Kontekt getrennt und sollen Benzine guter Ronffestinget liefern. Auch nach diesem Verfahren tritt also, offenbar infolge der erforderlichen hohen Restrionsten orgitaren ein schnellen Hachlensen der Erkoanbeit des Aluminiuschlorids ein.

described sign of the second trans and i.t, toblorminimped brid aus. He sie Her offunction for the Aluminimped brid aus. He sie Her offunction rid niedle to attigten of remainen in 2.5. in lerem rid niedle to atschrift 2 172 146 vorga chlogen, des leavin wit Alminimenhorid
gemischt sinige tunien aus sine Temperatur Ther 38° C, wher
unter 205° C zu arhitzen und aur Leationscape Meunigung Chlormater 205° C zu arhitzen und aur Leationscape Meunigung Chlormater 205° C zu arhitzen und aur Leationscape Meunigung Chlormater 205° C zu arhitzen und aur Leationscape Meunigung Chlormater 205° C zu arhitzen und aur Leationscape Statusetzen. Die bei liesen Verfehren gemiß der mitgetalten beid
setzen. Die bei liesen Verfehren gemiß der mitgetalten beid
setzen ernielts ausbeute an Inobatan von maximal 21,9 wesogen
auf des angewendte Benzin, wird eis bemerkensent hoch bezeichnet
des Aluminiumenhorid geht dabei in eine schleimerties Lowelwerbindung über, die lufend oler eich absotzweine mitgerat verden muß.

Se wurde num von une gefunden, del höhereiedende Kohlenwisserstoffe bzw. liese enthaltende blir etionen unter gleschzeitiger Hydrierung in Meerraschend gletter Weise und prektisch ohne Verlust schon bei niedriger Teaperatur in leichtsiedende Fohlenwasserstoffe ungewendelt werden können und der angewandte Latalysator sine sehr große Haltberseit besitzt, wenn die Saaltung unter Wasserstoffdruck mit einer Mischung ens wasserfreien Aluminium cirlorid and viel assert reten Chlorasserato 22 clasia to Aysator durongeflurt wird. Die Resktion verläuft uit a heren Paraffinkohlenwasserstoffen s.b. Koman schon bei Reuntengerstur oder wenig deriber, s.E. 500, und bewirkt in kurder Zeit eine prestisch vollet milige Sammallung in niedrigereiedende Ibopereffine. Als bevorzugtes unsetzungsprodukt wird stats leoputan erhalten, Frogan entitant degagen, wenn liverscopt, dur in unter-Geordnoter Mange, Athan und Methan Sellen ginz. Tin sesentlicher Fortscaritt, der durch des neue Verfehren er-

zielt wird, besteht derin, des der Autelventor bei der beltung zielt wird, besteht derin, des der Autelventor bei der beltung zous eine Verinlerung erfihrt und deher sine hobe Lebensdouer besitzt. Die Bildung koksurtiger Richstinde im vollet nuig vermieden. Diese Teterche ist dalurch zu erklich, del les lystem Aluminiunchlorid - Chlorweserstoff bei hohr Chlorwes erstoffkonzentration schon bei hendtemper tur oler sonig der ber stoffkonzentration schon bei hendtemper tur oler sonig der ber

cio alla miolo iale meno alla como con con con con con con con con concentration a cio con litera elle con con con concentration con contration elle contration del contration con contration contrations.

lind startokes an acceptable lichting, a militar nice item Druck der detalyeater sine achielle Ver niering er het und selon nach senigen Undethungen un irkeen sird. Dan mis ich er sich für Tie hei 50° durchgeführte Unwendlung von n-Okten in ein demisch von Isobuten, Isopenten und verweigten Heisenen, He tehen und Oktanen ein Wasserstoff gertieldruck von 50 at als erforderlich, um eine gate Depersirkung les Aluminiunchlorid-Chlories gerstoff katalysetors zu gewihrleieten: Durch Ver nierung des Vesterstoffe drucks oberhalb dieses Mindestdruckes ist nan in der Luge, die Saltung einnel mehr in die hichtung der leichtestsielenden spaltstücke, vor ellem des Isobutens, uniererseits nehr in die Hontung der Zeoneren Hexane, Septene und Oktons zu lenken.

Ausführungsbeisstel 1..

25 g n-Nonan surden susammen mit 17 g technischen wenderfreien Aluminiumchlorid in einen 400 ccm Sessenden autokken gegeben, der mit einen Glassinsetz basger etet er. Ansekliessend surden 51 g Chlorwasserstoff und dann soviel sessen toff auserrecst, das der Druck bei 50° 200 at betrug. Erch zwistindigen behütteln bei 50° wurde aus dem auf -50° gekühlten autokken die Raustnenge des Ensserstoffs abgeblisen und las Johlenwasser-stoffs abgeblisen und las Johlenwasser-stoffs abgeblisen und las Johlenwasser-stoffs abgeblisen und las Johlenwasser-

- : -

enofinem rabels iel 2.

reductes, des zuischen 200° und 150° siellte, und dei von Olefinen wer, augden unter den gleichen Versuchsbedindungen de in Deis iel 1 beschrieben zur Umsetzung gebracht. Bech 2 tunden Schlitteln bei 50° C ergeb die Auferbeitung des Johlenwesserstoffzemisches (24,5 g)folgende Zusammensetzung in Gentehtsprozenten: 38 % Isobutan, 31 % Isopentan, 19 % Isohexane, 11 % Isohertune, 4 % Isooktene, 7 % Isononane und höhersiedende Isoparaffine.

Ausführungsbeis viel 3.

14 g Dekanydronaphthalin urden mit 17 g Aluminiumchlorid und 35 g Chlorugsarstoff in dem 400 ccm fassenden Autokleven mit Glassinastz-2 Stunden lang auf loo° erhitzt, nichlem soviel i Gasserstoff zugepresit sorden var, das der Disch bei loc° Coast betrug. Das Beactionsprodukt enthielt nach den Abiestillieren des Chlorwasserstoffs 45 % Isobutan, 30 % Isohexane sowie 23 % Cyclohexan und Methylcyclopentan.

Ausführungsbeisbiel 4.

25 g n-Oktan warden mit 17 g Aluminiumchlorid und 38 g Chlor-wasserstoff in den 400 ccm fassenden Autoklayen gefüllt und Wasserstoff bis zu einem Druck von 350 at bei 50° aufgeprest.

Nach 2 Stunden Reaktonszeit wurde aufgearb itet. Das Abhlenwasserstoffgemisch enthielt 48 % Isobutan, lo / Isopentan, 7 % Isobewane, 6,5 % Isobewane, 21,5 % Isobitane noben 7 % unverEndertem n-Oktan.

Des Aluminiumchloria zeigte teine Veründerung und wurde zu neun weiteren Unsetzungen unter den gleichen Bedingungen verwandt.

Beim letaten Ansatz wurde ein Resktionsprodukt folgender Zusemmensetzung erhalten: 59 % Iso uten, 7,5 % Iso entan, 4 % Isohemme,

4 % Lacks trace, 14,5 % Lackstrine not 12 % n-Vitan. We disclining chlorid a 1 to authorize viel Culor consertoff son a chaisefor Varsuch noch unverhalert hohe Simple akeit.

AND THE THE STORE THE TO

la viala 3 Bitar Systenien sivernen Bremutojdeven Jajrian 880 g . technicabes eidenhaltiges Aluminimphlomis mit Cook Chiorwaswere told gefullt and the chifedend reservators to bushion Druck von loo et guigepreset. Mit effor Drackjange earde Jann 1 kg siges lehwerbenzins von Ciedebereich 125 - 2509 eingefüllt, das For Fischer-Projech-Southese on to tombe and Steine Olerine enthielt, do es vorher dur Herstellung von Schmierbien gedient mutte, in dem die ure rünglich derin antheltensen Oleline polymoriplant warden. Wie D. hit- und if drisgungsresktion setz to schoh bei Tauntonperatur ein, vebai sich der Automev dur ste 35 0 era rate. AnsohlieBend wurde noch 2 Stunden bei 500 unter wiederholten Machgressen von Messerstoff bis ouf rund 200 at reegieren gelesson und denn tief geleihlt. Inch Abelesen des Resertoffe und Mtfernen des Chroresson solle derch Bracklesseionierung wurde dus Kohlenwas erstorigesisch darch Zeindestilletion zer-Legt. Is bestiml and 42 % Isopenta, 2% Isopentar, 16 % Isohexanen, 7,5 % Isohe tenen, 9,5 % Isooktanen und höheren Isoparattinen. Atwo die Hilfto der Hemmiseneren vor 2,2-Bine brylonton. Das Musiniandalorid sag gractisch unver adert und konnté in Verbindung mit viel Chlorensserstoff erneut ele Metalysetor ver--wendet werden.

wie die vorstehind mitgeteilten des ihrungsbeis iele seigen, ermöglich/t des verliegende Verfahren die weitgehende bzw. Pollstindige und nehezu verlustfreie Bawendlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in wertvolle niedrigsiedende fohelnwasserstoffe.
Cas in meist beträchtlichen Mengen entstehende Isobutan eignet
sich vor allem als Ausgangsmaterial ir die Herstellung von klopffestem Alkylierungsbenzin. Die leichtsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe stellen einen hochwertigen Kraftstoff der, der sich
besonders für den Flugnotorenbetrieb einet, de er völlig gesittigt ist und bei grosser The flects fielt und hoher bleiem findlichkeit gute Begerfühigkeit besitzt.

dispasans riche:

- I. Very hyen sur that by the chem discending with rate of the some solutions assert of the baw. Signer enth literies of the slones in middle generated the description of the druck, defund getonizated not, define the description of this and Hydrierung eine Mischung ous was contributed Aluminium chlorid und wasserfreien Chloraccessusoff in Molvert it in a this won 1 AlCl; su o,5 oder mehr HCl encound the wird.
 - 2. Verishren nach Anstruch 1, dedurch getennationnet; des die feektionstenperatur unterhalb 2000, verzugsweibe bei 1000 oder darunter liegt und der Americatoff partialdruck nindestens 50 at beträgt.

Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m.b. H.
in Mülheim a. d. Ruhr