

Wachstum der Olefine im Destillat. Durch die Anwendung der oben beschriebenen von mir erdachten und patentierten Olefinisierungs-Anordnung besteht es möglich, dass man aus ungesättigten Kohlenwasserstoffgemischen durch Kondensation leichter und rascher weisse ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten kann, als wenn man mit einem nur so geringen Olefingehalt sei. Wenn sie in diesen Fällen nicht unmittelbar verwendbar werden können. Bisher übliche Methoden zur Anreicherung ungesättigter Kohlenwasserstoffe sind unzählig und verlustreich.

Es wurde gefunden, dass bei einer fortlaufenden Destillation oleinhaltiger Kohlenwasserstoffgemische, bei der das Destillat in aufeinanderfolgenden Einzelmengen von verhältnismässig geringem Umfang abgenommen wird, bestimmte Einzelfraktionen erheblich mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, als vorhergehende oder nachfolgende Anteile. Diese Erstreckung 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 oleinreicher sind, als vorher oder hinterher abgenommene Destillatmengen. Vereinigt man nun diejenigen Anteile miteinander, die einen erhöhten Oleingehalt aufweisen, so erhält man ein Kohlenwasserstoffgemisch, das erheblich mehr Olefine aufweist, als das Ausgangsprodukt. Auf diese Weise ergiebt man mit überraschend einfachen Mitteln eine erhebliche Olefin-Anreicherung. Eine derartige Erhöhung des Oleingehaltes war technisch bisher nicht möglich, weil die Siedepunkte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich mit den Siedepunkten der paraffinischen Anteile weitgehend überschneiden. Durch die erfundengemässe Erkenntnis, dass der Oleingehalt in den abgenommenen Teilmengen periodisch ansteigt und abfällt, ergibt sich eine Olefinanreicherung, die auf andere Weise nicht oder nur unter noch grossen Schwierigkeiten möglich ist.

Man kann das zur Verarbeitung kommende oleinhaltige

Die Siedekennziffern der einzelnen Fraktionen bestimmen die Menge der ausgetrennten Olefine. Wenn man die Siedekennziffern der einzelnen Fraktionen in einem Diagramm aufträgt, so erhält man eine Kurve, welche die Verteilung der Olefin-Kohlenwasserstoffe von den entsprechenden Fraktionen verschiedenem Siedebereich bestimmt. Diese Kurve erhält man ein mehrere C-Zahlen umfassendes einheitliches Kohlenwasserstoffgemisch.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Aufstellungsbispieln ersichtlich.

#### Aufstellungsbispiel 11

Die Primärprodukte einer katalytischen Kohlemoxydhydrierung, welche bei Atmosphärendruck mit Hilfe eines Katalytkontaktes ausgeführt war, wurden durch fraktionierte Destillation in Einzelfraktionen zerlegt, welche Kohlenwasserstoffe praktisch je einer Molekülgröße enthielten. Auf diese Weise ergab sich neben andren 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

Von 120 Liter Rohöl aus der Raffinerie wurden 100 Liter auf einer 8 m hohen Kettenkolonne destilliert. Der Bruttodruck betrug 100 mm Hg. Das Destillat wurde in 1000 g Benzol gelöst und mit einem Volumen eingesetzten Olefingehalte von 6,75 Liter gefüllt, was auf diese Weise 4,25 Liter, d.h. 63 %, im theoretisch vorgegebenen Konzentration.

### Aufschlussbeispiel 2:

Von einem zwischen 180 - 310°C siedenden Dieselölbtl., das auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen war, wurden 75 Ltr. bei verminderter Druck über eine 8 m hohe Kettenkolonne destilliert. Der Olefingehalt des Einstapsproduktes belief sich auf annähernd 10,5 Vol.-%. Es wurden insgesamt 66 Liter Destillat in Teilmengen von je 500 ccm gewonnen. Sie verteilen 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 Molekülgruppe einen zunächst ansteigenden und dann wieder abfallenden Olefingehalt auf, wie aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich ist. Zur Gewinnung olefinreicher Fraktionen wurden aus jeder Molekülgruppe jeweils bestimmte Teilmengen zusammengemischt. Hierbei erhielt man folgende Ergebnisse:

Teilmenge 27 bis 31	= 25 Liter (C <sub>12</sub> -Kohlenwasserstoffe)
Jedaschl.	= 23,3
Olefingehalt	= 15,5 %
Teilmenge 41 bis 49	= 45 Liter (C <sub>13</sub> -Kohlenwasserstoffe)
Jedaschl.	= 18,9
Olefingehalt	= 13,6 %
Teilmenge 66 bis 73	= 4,0 Liter (C <sub>14</sub> -Kohlenwasserstoffe)
Gefaschl.	= 17,2
Olefingehalt	= 13,4 %

Teilmengen 87 bis 96 = 4,0 Liter ( $C_{12}$ -Kohlenwasserstoffe)

Jodschl. = 19,8 %

Olefingehalt = 15,1 %

Teilmengen 102 bis 137 = 50 Liter ( $C_{16}$ -Kohlenwasserstoffe)

Jodschl. = 19,8 %

Olefingehalt = 17,7 %

Teilmengen 127 bis 132 = 1,0 Liter ( $C_{17}$ -Kohlenwasserstoffe)

Jodschl. = 17,8 %

Olefingehalt = 16,9 %

Durch Vereinigung dieser  $C_{12}$ -bis  $C_{17}$ -Fraktion erhält man ein zwischen 200 und 305°C siedendes Kohlenwasserstoffgemisch, das 15,4 % Olefine enthielt.

#### Patentensprüche

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.