

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
15. JANUAR 1942

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr 716239

KLASSE 23b GRUPPE 104

R 105624 IVd/23b

454

**Dr. Fritz Dahm in Duisburg-Hamborn**  
**und Dr. Heinrich Tramm in Mülheim, Ruhr-Speldorf**

sind als Erfinder genannt worden.

**Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holten**

**Verfahren zur katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen**

Patentiert im Deutschen Reich vom 9. Juli 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 18. Dezember 1941

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Es ist bekannt, Kohlenwasserstoffe auf rein  
thermischem Wege unter Anwendung eines  
sehr niedrigen, meist durch entsprechenden  
Wasserdampfzusatz erzielten Kohlenwasser-  
stoffpartialdruckes zu spalten. Auch bei der  
katalytischen Kohlenwasserstoffspaltung hat  
man diese Arbeitsweise bereits verwendet und  
beispielsweise mit Grudekoks als Katalysa-  
tor unter Zusatz einer zofachen Wasserdampf-  
menge gearbeitet, was einem Kohlenwasser-  
stoffpartialdruck von  $\frac{1}{20}$  ata entspricht.

Auf diesem Wege lassen sich jedoch nur  
unbefriedigende Spaltergebnisse erzielen. Die  
entstehenden Kohlenwasserstoffe weisen einen  
verhältnismäßig nur geringen Olefingehalt auf  
und sind daher zur Gewinnung hochklopfester  
Treibstoffe wenig geeignet.

Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten  
katalytischen Vakuumspaltung besteht darin,  
daß die Kontakte sich ziemlich schnell mit  
Kohlenstoffausscheidungen bedecken. Zur Er-

haltung einer gleichmäßigen Aktivität müssen  
sie in verhältnismäßig kurzen Zeitabständen,  
d. h. jedesmal nach etwa 10 bis 60 Minuten,  
ausgebrannt werden. Es ist technisch recht  
schwierig, die oft sehr großen und verwickelt  
gebauten Katalysatorkammern derart häufig  
zwischen Reaktion und Ausbrennung wechseln  
zu lassen. Jede Umschaltung bedeutet einen  
Zeitverlust, der nur durch Vergrößerung der  
Anlagen ausgeglichen werden kann.

Die geschilderten Nachteile der heute be-  
kannten katalytischen Kohlenwasserstoffvaku-  
umspaltung werden durch das erfindungsge-  
mäßige neue Verfahren behoben. Es wird bei  
ihm absichtlich darauf verzichtet, bereits in  
einer Stufe ein hochwertiges Motorbenzin zu  
erhalten. In der eigentlichen Spaltstufe wer-  
den die eingesetzten Rohöle vielmehr derart  
aufgespalten, daß möglichst große Ausbeuten  
an ungesättigten  $C_1$ -Kohlenwasserstoffen ent-  
stehen.

Das neue Verfahren arbeitet bei Kohlenwasserstoffpartialdrücken, die zwischen  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{40}$  kg je Quadratcentimeter liegen. Als besonders günstig hat sich die Anwendung eines Partialdruckes von etwa  $\frac{1}{20}$  kg je Quadratcentimeter erwiesen. Der erforderliche niedrige Kohlenwasserstoffpartialdruck kann durch Zumischung von Inertgasen, zweckmäßig und vornehmlich aber durch Beimischung von Wasserdampf erzeugt werden.

Als Katalysator wird Bleicherde verwendet, die mit Schwefelsäure oder Salzsäure aktiviert und mit Borsäure-Phosphorsäure-Mischungen oder nur mit Phosphorsäure imprägniert ist. Derartige Kontakte werden in natürlicher Körnung oder auch in künstlich erzeugter Kornform zur Anwendung gebracht. Besonders günstig ist es, wenn man die Bleicherde mit einer Lösung behandelt, die auf 10 bis 30 Teile Wasser etwa 3,2 Teile Borsäure und 4,8 Teile Phosphorsäure enthält. Zweckmäßig wird dabei so viel Lösung angewandt, daß die Bleicherde 1 bis 5% Phosphorsäure und Borsäure enthält.

Gute Katalysatoren ergeben sich auch, wenn man an Stelle der Phosphorsäure-Borsäure-Mischung eine reine Phosphorsäureimprägnierung verwendet. Des weiteren haben kleine Zusätze von Kobaltsalzen und ähnlichen Salzen, wie Eisen-, Nickel- oder Mangansalze, zuweilen eine günstige Wirkung.

Die zu verwendenden Umsetzungstemperaturen sind von den verwendeten Ausgangsstoffen abhängig. Sie liegen im allgemeinen zwischen 480 und 600°. Für die Verarbeitung eines zwischen 200 und 320° siedenden Kohlenwasserstoffgemisches der Kohlenoxydhydrierung erwies sich eine Temperatur von 530° als besonders günstig. Hierbei können 100 bis 250 g Rohöl pro Stunde und 1 l Kontakt-raum durchgesetzt werden. Der Wasserdampf-zusatz wird so gewählt, daß der Kohlenwasserstoffdampfpartialdruck etwa 25 mm Hg beträgt.

Weitere Einzelheiten sind dem nachstehenden Ausführungsbeispiel zu entnehmen.

#### Ausführungsbeispiel

Über 1000 l Bleicherde, die mit 1,6% Borylphosphat ( $BPO_2$ ) und 0,8% Kobalt imprägniert war, wurden bei einer Temperatur von 500° stündlich 200 l = 155 kg Cetan (Hexadecan:  $C_{16}H_{34}$ ) geleitet, die vorher verdampft und mit stündlich 200 kg überhitztem Wasserdampf vermischt waren. Nach Erreichung des normalen Betriebszustandes ergaben sich stündlich 78,5 kg einer oberhalb von 200° siedenden Ölfraktion, die mit dem Rohmaterial vermischt in den Verfahrenskreislauf zu-

rückkehrte, 41,5 kg bis 200° siedendes Benzin, das 61% Olefine enthielt und eine Jodzahl von 148 aufwies, 29,6 kg gasförmige  $C_3$ - $C_4$ -Kohlenwasserstoffe, die 70% besonders leicht polymerisierbare Olefine enthielten, 3,0 kg  $C_1$ - $C_2$ -Kohlenwasserstoffe vermischt mit Wasserstoff, 1,2 kg Kohlenstoffabscheidung und 1,2 kg nicht nachweisbare Verluste.

Die gasförmig anfallenden Olefinkohlenwasserstoffe ( $C_3$ - $C_4$ -Fraktion) sind besonders wertvoll, weil sie mit Hilfe der an sich bekannten selektiven Polymerisation leicht in isooktanähnliche Treibstoffe übergeführt werden können. Bei der bisher bekannten katalytischen Vakuumspaltung ergeben sich nicht nur Benzinfractionen mit erheblich geringerem Olefingehalt (bei Benutzung von Graudekoks erhält man z. B. nur 42% Olefine), sondern man erhält auch bedeutend weniger leicht polymerisierbare gasförmige Olefine.

Das beschriebene Verfahren ist besonders gut zur Verarbeitung von höheren Kohlenwasserstoffen der Kohlenoxydhydrierung geeignet. Bei einmaligem Durchgang werden im allgemeinen etwa 50% des Ausgangsproduktes aufgespalten. Die nicht aufgespaltenen restlichen 50% lassen sich mit gleichem Erfolg wieder in den Ofen zurückführen. Beim zweiten Ofendurchgang ist keine Erschwerung der Spaltreaktion zu beobachten.

Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, daß unter den genannten Arbeitsbedingungen ein nur sehr langsames Absinken der Katalysatoraktivität eintritt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 16 Stunden brauchte nur etwa 1 Stunde lang ausgebrannt zu werden. Hiermit ist ein außerordentlich günstiges Verhältnis zwischen Reaktionszeit und Ausbrennzeit erreicht, wie es bei der heutigen Arbeitsweise nicht annähernd erzielt werden kann.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen auf olefinische niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, insbesondere solche, die zu hochklopfesten Benzin polymerisierbar sind, bei Unterdruck, dadurch gekennzeichnet, daß als Spaltkatalysatoren durch Säureaufschluß aktivierte Bleicherden verwendet werden, die mit Borsäure-Phosphorsäure-Mischungen oder nur mit Phosphorsäure getränkt und gegebenenfalls mit Kobalt- oder ähnlichen Salzen aktiviert sind, und daß bei Kohlenwasserstoffpartialdrücken zwischen  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{40}$  kg je Quadratcentimeter gearbeitet wird.