

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 7. Juli 1939

Ham./Msl.

Verfahren zur katalytischen Spaltung
von Kohlenwasserstoffen.

Es ist bekannt, Kohlenwasserstoffe auf rein thermischem Wege oder mit Hilfe von Katalysatoren zu spalten. Die bisher bekanntgewordenen katalytischen Spaltverfahren weisen erhebliche Nachteile auf.

Eine der Hauptschwierigkeiten der katalytischen Spaltung besteht darin, dass Rohölmanteile, die bei einem einmaligen Durchgang durch den Katalysator nicht aufgespalten wurden und dann zu Benzin oder C_3 - bzw. C_4 - Kohlenwasserstoffen umgewandelt worden sind, sich so verändern, dass sie beim zweiten Durchgang durch die Katalysatorschicht wesentlich weniger angegriffen werden. Diese Tatsache ist für die Entwicklung der katalytischen Spaltung nachteilig, insbesondere dann, wenn in einer Anlage nicht derart grosse Rohölmengen zur Verfügung stehen, dass die katalytische Spaltung mit einer angeschlossenen thermischen Spaltung noch wirtschaftlich erfolgreich betrieben werden kann. Vornehmlich bei der synthetischen Benzinherstellung macht sich dieser Nachteil bemerkbar.

Bisher ist es immer noch notwendig, das Rücklaufprodukt der katalytischen Spaltung einer besonderen thermischen Spaltanlage zuzuführen. Soll das Rücklaufprodukt

seinerseits katalytisch gespalten werden, so ist einerseits eine erhebliche Vergrösserung der katalytischen Spaltanlage notwendig und andererseits mit einer wesentlichen Herabsetzung der Ausbeute zu rechnen.

Ein weiterer Nachteil der bisher bekanntgewordenen katalytischen Spaltverfahren besteht darin, dass mit ihrer Hilfe meist nur Benzine mittlerer Qualität erzeugt werden können. Unter Normalqualität versteht man in diesem Zusammenhang ein Benzin mit einer Oktanzahl von 65 - 70. Als mittlere Qualität gilt ein Benzin, das im gesättigten Zustande eine Oktanzahl von etwa 76 - 80 aufweist. Als hochwertig wird ein Benzin bezeichnet, das, ebenfalls im gesättigten Zustande, eine Oktanzahl von 90 - 95 besitzt. In allen Fällen ist die Oktanzahl nach der sogenannten CFR-Motormethode gemessen worden.

Ein weiterer Nachteil der heutigen katalytischen Spaltverfahren besteht darin, dass die Kontakte sich verhältnismässig schnell mit Kohlenstoff-Ausscheidungen beladen. Zur Erhaltung einer gleichmässigen Aktivität müssen sie in verhältnismässig kurzen Zeitabständen (etwa jedesmal nach 10 - 60 Minuten) ausgebrannt werden. Es ist technisch recht schwierig, die oft sehr grossen und verwickelt gebauten Katalysator-Kammern derart häufig zwischen Reaktion und Ausbrennung wechseln zu lassen. Jede Umschaltung bedeutet einen Zeitverlust, der nur durch Vergrösserung der Anlagen, d.h. durch vermehrte Kosten ausgeglichen werden kann. Ausserdem besteht bei der Umschaltung die Gefahr, das

Ventile hängenbleiben oder Gebläse ausfallen, wodurch die Möglichkeit zur Bildung von explosiven Gas-Luft-Mischungen gegeben ist.

Die geschilderten drei wesentlichen Nachteile der heute bekannten katalytischen Kohlenwasserstoff-Spaltung werden durch das erfindungsgemässe, neue Verfahren behoben. Es wird bei ihm bewusst darauf verzichtet, bereits in einer Stufe zu einem Motorbenzin zu gelangen. Man arbeitet vielmehr darauf hin, möglichst hohe Ausbeuten an hochwertigen Benzinen zu erreichen. In der eigentlichen Spaltstufe werden die eingesetzten Rohöle derart aufgespalten, dass möglichst grosse Ausbeuten an ungesättigten C_4 -Kohlenwasserstoffen entstehen.

Die wesentlichste Massnahme des neuen Verfahrens besteht darin, bei Kohlenwasserstoff-Partialdrucken zu arbeiten, welche bei etwa $1/20$ bis $1/40$ kg/qcm liegen. Als besonders günstig hat sich die Anwendung eines Partialdruckes von etwa $1/30$ kg/qcm erwiesen. Der erforderliche niedrige Kohlenwasserstoff-Partialdruck kann durch Zumischung von Inertgasen, zweckmässig und vornehmlich aber durch Beimischung von Wasserdampf erzeugt werden.

An Katalysatoren haben sich insbesondere Bleicherden bewährt, welche mit Schwefelsäure oder Salzsäure aktivierten Bentonit oder Montmorillonit enthalten. Diese Stoffe werden in natürlicher Körnung oder auch in künstlich erzeugter Kornform zur Anwendung gebracht. Besonders günstig ist es, wenn derartige Bleicherden noch mit einer

Lösung behandelt werden, welche auf 10 - 30 Teile Wasser etwa 3.2 Teile Borsäure und 4.8 Teile Phosphorsäure enthält. Zweckmässig wird dabei soviel Lösung angewandt, dass, auf Bleicherde gerechnet -, Phosphorsäure und Borsäure zusammen 1 - 5% ausmachen.

Gute Katalysatoren ergeben sich auch, wenn man anstelle der Phosphorsäure-Borsäure-Mischung eine reine Phosphorsäure-Imprägnierung verwendet. Des weiteren haben kleine Zusätze von Kobaltsalzen und ähnlichen Salzverbindungen zuweilen eine günstige Wirkung.

Die zu verwendenden Umsetzungstemperaturen sind von den verwendeten Ausgangsstoffen abhängig. Sie liegen im allgemeinen zwischen 480 und 600°C. Für die Verarbeitung eines zwischen 300 und 320°C siedenden Kohlenwasserstoff-Gemisches der Kohlenoxyd-Hydrierung erwies sich eine Temperatur von 530°C als besonders günstig. Hierbei können 100 - 250 g Rohöl pro Stunde und 1 Liter Kontaktraum durchgesetzt werden. Der Wasserdampf-Zusatz wird so gewählt, dass der Kohlenwasserstoffdampf-Partialdruck etwa 25 mm Hg beträgt.

Als Baumaterial für die Reaktionsrohre kommen beispielsweise Kupfer und seine Legierungen, alitierte Stähle, verzinnte Rohre oder keramisches Material infrage. Es können auch Eisenlegierungen verwendet werden, deren Eisengehalt durch Zulegierung von Chrom und Aluminium katalytisch unwirksam gemacht worden ist.

Das beschriebene Verfahren ist besonders geeignet zur Verarbeitung von schweren Kohlenwasserstoffen, die mit Hilfe der Kohlenoxyd-Hydrierung hergestellt wurden. Bei Verarbeitung der obenerwähnten, zwischen 300 und 320°C siedenden Fraktion dieser Synthese wurden folgende Ausbeuten erhalten:

Bei einmaligem Durchgang konnten etwa 50% des Ausgangsproduktes aufgespalten werden. Die nicht aufgespaltenen restlichen 50% liessen sich mit genau dem gleichen Erfolg wieder in den Ofen zurückführen. Beim zweiten Durchgang durch den Ofen war keinerlei Erschwerung der Spaltreaktion zu beobachten.

Die 50% aufgespaltenen Produkte ergaben, auf Einsatz gerechnet -, 15% Benzin mit einer Motoroktanzahl von 76 und 35% Gas. Dieses Gas enthielt in Gewichtsprozent, 85% direkt polymerisierbare ungesättigte Kohlenwasserstoffe welche ihrerseits aus 20 - 25% Isobutylen, ca. 50% Normalbutylen, 12% Propylen und 2 - 4% Äthylen bestanden. Das Restgas enthielt Wasserstoff und gesättigte, leichtere Kohlenwasserstoffe. Auf die Einsatzmenge gerechnet konnten mithin ca. 30% Polymerbenzin gewonnen werden.

Da es einerseits möglich ist, Normalbutylen in Isobutylen zu verwandeln, und es andererseits bekannt ist, mit Hilfe der sogenannten selektiven Polymerisation eine Mischung von gleichen Teilen Normalbutylen und Isobutylen zu Diisobutylen (Isookten) umzuwandeln, das

- 6 -

seinerseits zu Isooktan hydriert werden kann-, so vermög man ., bei einer der katalytischen Spaltung nachgeschalteten Polymerisation in einmaligem Durchgang ca. 25% Isooktan-ähnliche Treibstoffe zu erhalten.

Wie oben ausgeführt, lassen sich die beim ersten Durchgang nicht umgewandelten restlichen 50% beim zweiten Durchgang in gleicher Weise aufspalten. Bei Berücksichtigung dieser Tatsache ergeben sich, auf das eingesetzte Kohlenwasserstoffgemisch (Gasöl) gerechnet -, mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens folgende Ausbeuten:

- 30% mittleres Benzin durch direkte Spaltung,
- 50% Isooktan-ähnliche Benzine,
- 10% Polymerbenzin mittlerer Qualität.

Bei einer Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen von ca. 90% werden also ca. 50% der in das Verfahren eingesetzten Kohlenwasserstoffe als Benzine hochwertiger Qualität erhalten.

Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, dass unter den genannten Arbeitsbedingungen ein nur sehr langsames Absinken der Katalysator-Aktivität eintritt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 16 Stunden brauchen nur etwa eine 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.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen, vornehmlich von solchen wasserstoffreicher, schwersiedender Art, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass bei Kohlenwasserstoff-Partialdrucken zwischen $1/20$ und $1/40$ kg/qcm gearbeitet wird.

2) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass der Kohlenwasserstoff-Partialdruck mit Hilfe von zugemischtem Wasserdampf vermindert wird.

3.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass als Spaltkatalysatoren durch Säureaufschluss aktivierte Erden verwendet werden, die mit Borsäure-Phosphorsäure-Mischungen nur oder mit Phosphorsäure getränkt und gegebenenfalls mit Metallzusätzen, insbesondere mit Kobaltmetall-Zusätzen versehen sind.