

Verfahren zur spaltenden Veredlung von  
Kohlenwasserstoffen

Zur katalytischen Spaltung von über 200° siedenden Kohlenwasserstoffen ist die Verwendung aktivierter Bleicherden oder künstlich hergestellter Aluminiumhydro-silikate bekannt. Die als Kontaktmaterial verwendeten Aluminiumhydro-silikate erhalten zweckmässig einen Zusatz von Oxyden des Nickels, Kobalts, Kupfers, Mangans, Vanadins oder Molybdäns oder von Gemischen dieser Oxyde. Verwendet man derartige Kontakte zur Spaltung von weitgehend paraffinischen Kohlenwasserstoffen, z.B. zur Spaltung von Dieselölfractionen und Paraffingatsch der Kohlenoxydhydrierung, so erhält man neben polymerisierbaren, leichtsiedenden Olefinen Benzine, die zwar eine ausreichende Oktanzahl besitzen, hinsichtlich ihrer Dichte aber sehr niedrig liegen.

Weiterhin ist bekannt, dass man Benzine mit Hilfe geeigneter Kontakte aromatisieren kann, z.B. mit Mischungen aus Aluminiumoxyd und Chromoxyd bzw. Vanadinoxid oder Molybdänoxid. Als Trägermaterial ist neben Aluminiumoxyd auch Magnesiumoxyd vorgeschlagen worden. Diese Kontakte finden Anwendung bei der sogenannten Zyklisierung, d.h. bei der Bildung von aromatischen Ringen aus gradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen ohne Änderung der Kohlenstoffzahl. Damit ist der Anwendungsbereich dieser Kontakte, sofern man Motorbrennstoffe normaler Siedelage herstellen will, auf Benzinfraktionen der Motorbrennstoff-Siedelage beschränkt, d.h. auf zwischen 80 - 200° siedende Schwerbenzine. Eine Spaltung tritt hierbei nicht ein.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass man zu ganz neuartigen Ergebnissen kommt, wenn Kombinationen von an sich bekannten Spaltkontakten mit an sich bekannten Aromatisierungskontakten zur Anwendung kommen. Hierbei arbeitet man zweckmässig derart, dass die Spaltkontakte in Richtung des Gasstroms vor die Aromatisierungs-

kontakte gelagert werden. Mit allerdings nicht ganz so gutem Erfolg kann man auch Mischungen der beiden Kontaktarten anwenden.

Leitet man beispielsweise eine zwischen  $200 \text{ - } 320^\circ\text{C}$  siedende Gasölfraction über ein Kontaktbett, das eine Lage Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Aromatisierungskontakt und eine Lage Spaltkontakt enthält, der aus mit Säuren aktivierter Bleicherde besteht, wobei das Gasöl oben eintritt und erst den Spaltkontakt und darauf den Aromatisierungskontakt passiert, so ist die Aufspaltung des Gasöls praktisch genau so gross, wie wenn das ganze Bett mit Spaltkontakt gefüllt wäre. Diese Tatsache ist ausserordentlich überraschend, da der Aromatisierungskontakt an sich nicht spaltend wirkt, sondern diese Eigenschaft unerwarteterweise erst in Kombination mit dem Spaltkontakt annimmt. Das mit derartigen Kontakt-Kombinationen entstehende Spaltprodukt ist in seinem Schwerbenzinanteil aromatisiert, während es in dem ungespalteten Anteil praktisch nicht aromatisiert ist oder jedenfalls nur in so geringem Masse, dass es keinerlei Schwierigkeiten bereitet, den ungespalteten Anteil der Spaltzone wieder zurückzuführen. Die Aromatisierung der Benzine zeigt sich in einem verhältnismässig starken Anstieg der Dichte. Besonders überraschend ist die Tatsache, dass die den Kontakt verlassenden, leicht siedenden Olefine wie Propylen, Butylen unverändert erhalten bleiben. Beim Überleiten eines Olefins über einen Aromatisierungskontakt stellt sich sonst stets dasjenige Hydrierungsgleichgewicht ein, das der betreffenden Temperatur entspricht, weil der beim Aromatisierungsvorgang entstehende Wasserstoff auf Olefine hydrierend wirkt, da Aromatisierungskontakte meist auch gute Hydrierungskontakte sind. Die bei der katalytischen Spaltung auftretenden  $\text{C}_3$  und  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe sind weitgehend ungesättigt und es stand zu erwarten, dass diese Olefine im nachgeschalteten Aromatisierungskontakt weitgehend hydriert würden. Dies ist jedoch überraschenderweise nicht der Fall. Durch die Kombination der beiden Kontakte wird die Qualität der entstehenden Benzine vielmehr weitgehend

verbessert und die von jedem Fachmann zu erwartenden Nachteile einer derartigen Kombination treten nicht auf.

Die Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird durch die nächstehenden Ausführungsbeispiele erläutert. Diese Beispiele sollen jedoch in keiner Weise den Umfang des Verfahrens festlegen. Es sind lediglich bestimmte Kontakte herausgegriffen, um die Wirkungsweise des Verfahrens zu zeigen. Man kann das Verfahren bei Normaldruck oder auch bei davon nach oben oder unten abweichenden Gasdrucken durchführen und es beispielsweise auch unter Zusatz von Wasserdampf oder geeigneten anderen Gasen anwenden.

#### Ausführungsbeispiel 1:

Ein stehender Reaktionsapparat von 100 cm Durchmesser und 200 cm Höhe wurde in seinem unteren Teil mit 750 Liter eines Aromatisierungskontaktes gefüllt, der 65 % Aluminiumoxyd, 30 % Chromoxyd, 4,5 % Nickelmetall und 0,5 % Manganoxyd enthielt. Darüber schichtete man 750 l eines Spaltkontaktes, der aus mit Säure aktivierter Bleiherde bestand. Durch diesen Reaktionsapparat, dessen gesamte Füllung im Mittel auf 500°C erhitzt war, leitete man unter Atmosphärendruck stündlich 750 l = 580 kg einer zwischen 200 - 320°C siedenden Dieselölfraktion, die auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen war und vor dem Eintritt in den Kontaktoven verdampft und auf 500°C erwärmt wurde.

Der Reaktionsapparat wurde derart betrieben, dass jeweils 60 Minuten lang Kohlenwasserstoffdämpfe über den Kontakt strömten. Darauf wurden die Kohlenwasserstoffdämpfe mit Stickstoff verdrängt, was 5 Minuten in Anspruch nahm. Anschliessend erfolgte 30 Minuten lang die Ausbrennung der entstandenen Kohlenstoffabscheidungen, wozu ein mit der Geschwindigkeit von 600 cbm/Std. sich bewegender und auf 500°C vorerhitzter Luftstrom Verwendung fand. Schliesslich wurde wiederum mit Hilfe von Stickstoff, 5 Minuten lang eine Verdrängung der in der Kontaktmasse verbliebenen Sauerstoffgase vorgenommen, worauf der Verfahrenskreislauf mit

einer weiteren Spaltperiode von neuem begann.

Aus der eingesetzten Dieselölfraction wurden mit der obengedehenen Kontaktkombination stündlich folgende Endprodukte erhalten: 64 kg einer über 200°C siedenden Ölfraction, welche unmittelbar in Mischung mit dem Ausgangsmaterial in den Verfahrenskreislauf zurückkehrte; 220 kg eines bis 200° siedenden Benzins, das die Dichte  $d_{20/4} = 0,79 - 0,81$  besass und etwa 55 - 65 Vol.% Aromaten enthielt; 168 kg  $C_3 - C_4$ -Kohlenwasserstoffe, deren Olefingehalt sich auf 75 - 80 % belief; 70 kg  $C_1 C_2$  - Kohlenwasserstoffe, vermischt mit erheblichen Wasserstoffmengen; 23 kg Koksabscheidung und 35 kg nicht nachweisbare Verluste.

#### Ausführungsbeispiel 2:

Durch einen gemäss Ausführungsbeispiel 1 dimensionierten und gefüllten Kontaktapparat wurden bei einer Temperatur von 500°C stündlich eine verdampfte Mischung aus 375 Ltr. = 290 kg Dieselöl ( vgl. Beispiel 1) und 190 Ltr. Wasser geleitet, die vor dem Eintritt in die Kontaktapparatur bis auf etwa 500° vorgewärmt war.

Die Kohlenwasserstoff-Umwandlungsperiode dauerte jeweils 60 Minuten. Darauf wurde zur Verdrängung der vorhandenen Kohlenwasserstoffgase 5 Minuten lang Wasserdampf durch die Apparatur geleitet. Anschliessend erfolgte während der Dauer von 20 Minuten unter den im Beispiel 1 genannten Betriebsbedingungen die Ausbrennung des im Kontakt abgeschiedenen Kohlenstoffs. Nach einer weiteren Verdrängung mit Wasserdampf, die wiederum 5 Minuten in Anspruch nahm, folgte von neuem eine Kohlenwasserstoff-Umwandlungsperiode.

Man konnte aus den dem Reaktionsapparat entströmenden Gasen stündlich 72 kg einer oberhalb von 200°C siedenden Ölfraction gewinnen, die in den Verfahrenskreislauf zurückkehrte ( recycle ) ; 90 kg einer Benzinfraction, die unterhalb von 200°C siedete, ein spez. Gewicht von 0,77 besass und 40 Vol.% Aromaten enthielt; 72 kg  $C_3 - C_4$ -Kohlenwasserstoffe, die 85 Vol.% Olefine enthielten; 38 kg  $C_1 - C_2$ -Kohlenwasserstoffe; 6 kg Kohlenstoffabscheidung und 12 kg nicht nachweisbare Verluste.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur spaltenden Veredlung von Kohlenwasserstoffgemischen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man die Kohlenwasserstoffgemische durch Kontaktsäulen leitet, die Spaltkontakte und Aromatisierungskontakte in Schichtung und/oder in gegenseitiger Mischung enthalten.

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 bei Verwendung von aufeinanderfolgenden Kontaktschichten die umzuwandelnden Kohlenwasserstoffgase die Katalysatorsäule in Richtung vom Spaltkontakt zum Aromatisierungskontakt durchströmen.

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 Spaltkontakt eine mit Säure aktivierte und gegebenenfalls mit Zusätzen versehene Bleicherde Anwendung findet, während als Aromatisierungskontakt hochaktive Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Mischungen verwendet werden.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die umzuwandelnden Kohlenwasserstoffe in Mischung mit Wasserdampf über die Kontaktsäule geleitet werden.