

Oberhausen-Holten, 5. August 1942

Betr.: Anmeldung R 109 970 IVd/23b

Verfahren zur Herstellung hochwertiger Benzine.

Bei der katalytischen Spaltung hochsiedender Kohlenwasserstoffe ist es unter Verwendung vorhaltiger Kontakte bekannt, dem zur Spaltung kommenden Ausgangsmaterial gasförmige Kohlenwasserstoffe zuzusetzen, um diese durch Polymerisation in normal flüssige Treibstoffe überzuführen. Hierbei beabsichtigt man, einen sogenannten "gas-reversion"-Prozeß durchzuführen. Die Bedingungen der Temperatur, des Druckes und der Reaktionszeit sind daher unter Berücksichtigung des eingesetzten Ausgangsgutes so zu wählen und aufeinander abzustimmen, daß die gewollte Polymerisationsreaktion tatsächlich eintritt.

Nach dem Verfahren der Erfindung soll abweichend hiervon derart gearbeitet werden, daß die zugesetzten Kohlenwasserstoffe keine Molekülvergrößerung, sondern nur eine intramolekulare Umwandlung erfahren. Es eignen sich hierfür vornehmlich als Zusatzmaterial C_4 - bis C_6 -Kohlenwasserstoffe. Durch eine nachgeschaltete, beispielsweise mit Phosphorsäure arbeitende Polymerisationsanlage können die während des Spaltvorganges isomerisierten Kohlenwasserstoffe in hochwertige Benzine übergeführt werden. Auf diese Weise sind überraschend gute Ausbeuten an Spezialtreibstoffen erzielbar, die eine besonders hohe Klopfestigkeit aufweisen. Das Verfahren zeigt einen neuen Weg, aus bisher nur schwer verwertbaren leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen hohe Ausbeuten an höchstwertigen Benzinen zu erzielen, die beispielsweise als Treibstoffe für hoch beanspruchte Flugzeugmotoren verwendbar sind.

Als Ausgangsmaterial für das neue Verfahren sind besonders gut Kohlenwasserstoffgemische von weitgehend paraffinischer Beschaffenheit geeignet, die bei der Kohlenoxydhydrierung mit und ohne Druck über Kobalt-, Eisen- oder Nickelkontakte entstehen. Es wurde beobachtet, daß es gelingt, besonders hohe Ausbeuten an hochwertigen Kohlenwasserstoffen zu erzeugen, wenn man die Spaltung in Gegenwart von großen Mengen Wasserdampf und aktivierten Aluminiumsilikaten, beispielsweise mit Säure aktivierter Bleicherde, bei Temperaturen von ca. 500° vornimmt. Der Partialdruck der Einsatzkohlenwasserstoffe beträgt dabei vornehmlich ca. $1/10$ ata. Die Verweilzeiten am Kontakt liegen zwischen

b.w.

etwa 5 und 20 Sekunden. Unter diesen Verhältnissen bekommt man eine Aufspaltung von ca. 40 Gew. % bei einmaligem Durchgang, wobei die Aufspaltungsprodukte zu etwa 70 % aus leichtsiedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, die beispielsweise über Phosphorsäure-Kontakten zu Benzin mit sehr hohen Oktanzahlen umgesetzt werden können.

Dieses Verfahren hat den ganz besonderen Vorteil, daß es gelingt, außer den über etwa 150° siedenden zur Spaltung eingesetzten Kohlenwasserstoffen auch noch ungesättigte niedrig siedende Kohlenwasserstoffe, und zwar vornehmlich C₄-, C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffe, mit in den Spaltprozeß einzuführen dadurch, daß man einen Teil des Wasserdampfes durch diese Kohlenwasserstoffe ersetzt. Diese Kohlenwasserstoffe erleiden nur noch eine geringe Aufspaltung, werden dagegen in ausgezeichneter Weise isomerisiert. Es wurde beispielsweise beobachtet, daß die ungesättigten Anteile einer C₅-Fraktion beim Verlassen der Spaltanlage zu ca. 50 % isomerisiert waren. Aber auch die paraffinischen Anteile einer C₆-Fraktion wiesen nach dem Verlassen der Anlage einen Gehalt von etwa 50 % an iso-C₆ auf. Es ist überraschend, daß es gelingt, diesen teilweisen Ersatz des Wasserdampfes ohne jede schädliche Einwirkung auf den Spaltprozeß oder die Qualität der entstehenden Spaltprodukte durchzuführen. Es ist zweckmäßig, nicht den gesamten Wasserdampf zu ersetzen, sondern wesentliche Mengen Wasserdampf beizubehalten. Es hat sich als besonders günstig herausgestellt, mit einer solchen Wasserdampfmenge zu fahren, daß das Partialdruckverhältnis von Einsatzkohlenwasserstoffen zu Wasserdampf kleiner als 0,2 ist.

Der besondere Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß die Anlage sehr elastisch wird. Zumeist ist ja eine Spaltanlage, sei sie katalytischer oder thermischer Art, gezwungen, die verschiedensten auf dem entsprechenden Synthesewerk oder in der entsprechenden Erdölraffinerie anfallenden Produkte zu verarbeiten. Besonders ist das bei den katalytischen Anlagen der Fall, die vielfach in schon bestehende große Fabrikationskomplexe eingebaut werden und nun ihr Einsatzmaterial je nach den Bedürfnissen der Marktlage bzw. der Produktion erhalten. In den meisten Fällen werden diese Anlagen gekuppelt sein mit thermischen Anlagen. Diese thermischen Anlagen ihrerseits wieder haben einen verhältnismäßig hohen und zwangsläufigen Anfall an niedrig siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die aber nicht die Herstellung hoch-

wertiger Benzine ^{erhalten} ^{lauben}, da sie zu wenig iso-Stoffe enthalten. Auch bei den Anlagen zur katalytischen Hydrierung von CO zu Benzin-Kohlenwasserstoffen fallen bis etwa 20 % leichtsiedende, zum Teil stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe an, die mit dem neuen Verfahren verteilhaft verarbeitet werden können.

Ein katalytisches Spaltverfahren, das es gleichzeitig erlaubt, neben seiner eigenen Aufgabe noch die Umwandlung von zwangsläufig bei anderen Prozessen anfallenden niedrigsiedenden C₄-, C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffen in hochwertige Kohlenwasserstoffe praktisch ohne jeden Mehraufwand durchzuführen, ist von größter technischer Bedeutung.

Ausführungsbeispiel 1:

Durch ein Reaktionsgefäß von 1 m Ø und 2 m Höhe, das mit 1400 l Spaltkatalysator gefüllt ist, werden in der Reaktionsperiode 39 kg einer zwischen 180 und 350° siedenden Fraktion der Fischersynthese und 48 kg Spalttrücklauf und gleichzeitig 113 kg Wasserdampf, beide auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, durchgeleitet. Die Mitteltemperatur der Katalysatorfüllung beträgt 500°. Die Reaktionsperiode dauert 40 Minuten. Nach dieser Zeit wird 1 Min. lang mit Dampf ausgeblasen und anschließend 15 Min. zur Ausbrennung des abgeschiedenen Kohlenstoffs mit Luft behandelt die mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 m³/h angewendet wird. Nach wiederum erfolgter kurzer Dampfausblasung folgt die nächste Reaktionsperiode. Die Aufspaltung des Einsatzproduktes beträgt 45 Gew.%. Es entstehen neben 3 Gew.% Kohlenstoff, 7 Gew.% C₁-C₂-Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff und 17 Gew.% zwischen 50 und 180° siedenden Benzin-Kohlenwasserstoffen 73 Gew.% C₃-, C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe, die sich mit einer Ausbeute von 64 Gew.% durch Polymerisation in hochwertige Spezialbenzine umwandeln lassen. Es können auf diese Weise aus 39 kg pro Reaktionsperiode erhaltenen Spaltprodukten 18,2 kg eines zwischen 50 und 165° siedenden Benzines gewonnen werden, das vollkommen hydriert, nach Zusatz von 1,2 cm³ Bleitetraäthyl je Liter eine Motoroktanzahl von 97 besitzt.

Ausführungsbeispiel 2:

Durch ein Reaktionsgefäß von 1 m Ø und 2 m Höhe, das mit 1400 l Spaltkatalysator gefüllt ist, werden in der Reaktionsperiode 39 kg einer zwischen 180 und 350° siedenden Fraktion der Fischersynthese, 48 kg Spalttrücklauf, 105 kg Dampf und 20 kg

C₅-Fraktion, die einen Olefingehalt von über 90 % und einen Gehalt an verzweigten Kohlenwasserstoffen von etwa 10 % hat, auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, durchgeleitet. Die Mitteltemperatur der Katalysatorfüllung beträgt 500°. Die Reaktionsperiode dauert 40 Min. Nach dieser Zeit wird 1 Min. lang mit Dampf ausgeblasen und anschließend 15 Min. zur Ausbrennung des abgeschiedenen Kohlenstoffs mit Luft behandelt, die mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 m³/h angewendet wird. Nach wiederum erfolgter kurzer Dampfausblasung folgt die nächste Reaktionsperiode. Die Aufspaltung der zwischen 180 und 350° siedenden Fraktion beträgt wie im 1. Beispiel 45 Gew.%. Die aufgespaltenen bzw. umgewandelten Produkte ergeben 47 kg polymerisierbare Produkte, aus denen 36,5 kg eines zwischen 50 und 165° siedenden Benzins entsteht, das vollkommen hydriert, nach Zusatz von 1,2 ccm Bleitetraäthyl/l eine Motoroktanzahl von 97 besitzt.

Ausführungsbeispiel 3:

Würde man die 20 kg C₅-Fraktion nicht nur durch das Reaktionsgefäß geben, sondern direkt polymerisieren und dem in Beispiel 1 erhaltenen Benzin zumischen, so erhielte man insgesamt nur 28 kg eines zwischen 50 und 165° siedenden Benzins, das vollkommen hydriert, nach Zusatz von 1,2 cm³ Bleitetraäthyl, eine Motoroktanzahl von 94 besäße.

Ausführungsbeispiel 4:

Durch ein Reaktionsgefäß von 1 m Ø und 2 m Höhe, das mit 1200 l Spaltkatalysator gefüllt war, wurden in der Reaktionsperiode 22 kg einer zwischen 160 und 400° siedenden Fraktion der Fischersynthese, 51 kg Spaltrücklauf, 95 kg Wasserdampf und 10 kg C₅-Fraktion mit einem Olefingehalt von ca. 90 % und einem Isogehalt von ca. 8 %, auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, durchgeleitet. Die Mitteltemperatur der Katalysatorfüllung beträgt 490°. Die Reaktionsperiode dauerte 40 Min. Nach dieser Zeit wurde 1 Min. lang mit Dampf ausgeblasen und anschließend 15 Min. zur Ausbrennung des abgeschiedenen Kohlenstoffs mit Luft behandelt, die mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 m³/h angewandt wird. Nach wiederum erfolgter kurzer Dampfausblasung folgte die nächste Reaktionsperiode. Die Reaktionsprodukte zerlegten sich in 16 Gew.% ~~Spektol~~ Benzin-KW., 38 Gew.% C₅-KW., 21 Gew.% C₄-KW., 16 Gew.% C₃-KW., 4 Gew.% C₁-, C₂-KW. und H₂ und 5 Gew.% Kohlenstoff. Nach Abzug der insgesamt eingesetzten

C_5 -Menge von der Menge der erhaltenen Spaltprodukte erhielt man folgende Aufteilung:

22	Gew. %	Benzin-KW.
18	"	C_5 -KW.
27	"	C_4 -KW.
21	"	C_3 -KW.
5	"	C_1 - C_2 -KW. + H_2
7	"	Kohlenstoff,

die sich praktisch nicht von der Aufteilung der Spaltprodukte bei einem unter gleichen Bedingungen aber ohne Zusatz von C_5 -Fraktion durchgeführten Versuch unterscheidet:

24	Gew. %	Benzin-KW.
17	"	C_5 -KW.
25	"	C_4 -KW.
22	"	C_3 -KW.
5	"	C_1 - C_2 -KW. + H_2
7	"	Kohlenstoff

~~Damit war der Beweis erbracht, daß die eingesetzten C_5 -Kohlenwasserstoffe praktisch in derselben Menge wieder erhalten wurden, wobei allerdings der Isogehalt der ausgebrachten C_5 -KW. jetzt ca. 60 % beträgt.~~

Ausführungsbeispiel 5:

Durch ein Reaktionsgefäß von 1 m Ø und 2 m Höhe, das mit 1200 l Spaltkatalysator gefüllt war, wurden in der Reaktionsperiode 22 kg einer zwischen 160 und 400° siedenden Fraktion der Fischersynthese, 51 kg Spaltrücklauf, 95 kg Wasserdampf und ~~5 kg C_4 -Fraktion mit einem Olefingehalt von ca. 90 % und einem Isogehalt von ca. 8 %, auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, durchgeleitet.~~ Die Mitteltemperatur der Katalysatorfüllung betrug 490°. Die Reaktionsperiode dauerte 40 Min. Nach dieser Zeit wurde 1 Min. lang mit Dampf ausgeblasen und anschließend 15 Min. zur Ausbreunung des abgeschiedenen Kohlenstoffs mit Luft behandelt, die mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 m³/h angewendet wurde. Nach wiederum erfolgter kurzer Dampfausblasung folgte die nächste Reaktionsperiode. Die Reaktionsprodukte zerlegten sich in

20	Gew. %	Benzin-KW.
15	"	C_5 -KW.
35	"	C_4 -KW.
20	"	C_3 -KW.
4	"	C_1 - C_2 -KW. + H_2
6	Durchschnitt	Kohlenstoff.

Nach Abzug der insgesamt eingesetzten C_4 -Menge von der Menge der erhaltenen Spaltprodukte erhielt man folgende Aufteilung:

- 24 Gew.-% Benzin-KW.
- 16 " C_5 -KW.
- 26 " C_4 -KW.
- 21 " C_3 -KW.
- 6 " C_1 - C_2 -KW + H_2
- 7 " Kohlenstoff,

die sich praktisch nicht von der Aufteilung der Spaltprodukte bei einem unter gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von C_4 -Fraktion durchgeführten Versuch unterschied:

- 24 Gew.-% Benzin-KW.
- 17 " C_5 -KW.
- 25 " C_4 -KW.
- 22 " C_3 -KW.
- 5 " C_1 - C_2 -KW. + H_2
- 7 " Kohlenstoff.

Damit ist der Beweis erbracht, daß die eingesetzten C_4 -KW. praktisch in derselben Menge wieder erhalten wurden, wobei allerdings der Isogehalt der ausgebrachten C_4 -KW. jetzt ca. 40 % beträgt.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung hochwertiger Benzine durch katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffölen in Gegenwart von gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, zweckmäßig unverzweigten Olefinen, und anschließende Polymerisation der gasförmigen Olefine, dadurch gekennzeichnet, daß die Spaltung unter so milden Bedingungen von etwa 500°, einem Partialdruck der Kohlenwasserstoffe von etwa 1/10 at, bei Verweilzeiten von etwa 5 bis 20 Sekunden, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserdampf, und vorzugsweise in Gegenwart von Aluminiumsilikaten durchgeführt wird, daß im wesentlichen nur eine Isomerisierung des zugeetzten gasförmigen Kohlenwasserstoffe erfolgt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. ppa. Rohe i.V. Wächter II