

# Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 31. Oktober 1944  
Gitschiner Straße 97-103  
Fernsprecher 174821

Aktenzeichen: St 63 927 IVd/12 o

Anmelder: .....

An Studien- und Verwertungs-  
Gesellschaft m. b. H.

Bei allen Zuschriften und  
Zahlungen erforderlich

(22) in Mülheim-Ruhr

Reichsbank-Girokonto 1/159  
Postscheckkonto 2 Berlin  
Bankkonto 20078 bei der Brandenburgischen  
und Girozentrale, Berlin

Eingegangen:

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

17. NOV. 1944

AML-Z.

Ihr Zeichen: .....

Das Prüfungs - ~~Beschwerde~~ - verfahren in vorstehender Anmeldung ist auf Grund  
einer gemäß § 2 Abs. 2 ~~-§ 2 Abs. 2~~ der zweiten Verordnung über außerordentliche Maß-  
nahmen im Patent- und Gebrauchsmusterrecht vom 12.5.1943 ergangenen Anordnung des  
Präsidenten des Reichspatentamts bis auf weiteres ausgesetzt worden

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

Beschwerdesenat=

I. A. 

G.D.S.

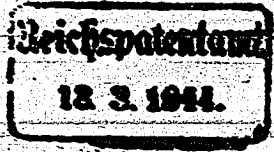
Je.

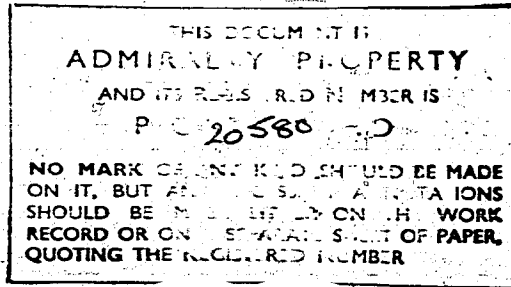
Kr. Pat. 6 d  
3. 1944. 12000

Regierungsinspektor

wir bestätigen, daß eine Patentanmeldung der Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m.b.H., Mülheim-Ruhr, vom 8. März 1944 betr. "Verfahren zur Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in niedrigersiedende" heute beim Reichspatentamt eingegangen und unter Nr. .... registriert worden ist.

7763 927 IV 2/138 Reichspatentamt





An das  
Reichspatentamt

Berlin SW 61  
Gitschinerstr. 97-103

11.5.44

Dr.K./Fa.

Erfindernennung St

Als Erfinder des von uns unter dem Datum vom 8. 3. 1944  
angemeldeten

"Verfahren zur Umwandlung höhersiedender Kohlen-  
wasserstoffe in niedrigersiedende"

benennen wir die Herren

Professor Dr. Franz Fischer, Geh.Reg.Rat,  
München 27, Scheinerstr. 5,

Abteilungsvorsteher Dr. Herbert Koch,  
Mülheim-Ruhr, Lembkestr. 4

und

Dr. Wilhelm Gilfert,  
Essen, Alfredstr. 50.

Weitere Personen sind unseres Wissens an der Erfindung  
nicht beteiligt.

Die Erfindung ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-  
forschung in Mülheim a.d.Ruhr gemacht worden. Alle in diesem In-  
stitut gemachten Erfindungen stehen rechtlich und wirtschaftlich  
uns zu.

Dieses ergibt sich aus  
dem Vertrag von Herrn Geheimrat Prof.Dr. Franz Fischer vom 7.März  
1939 mit der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissen-  
schaften und uns,

dem Anstellungsvertrag des Herrn Dr. Herbert Koch vom 23. Juni  
1942 mit dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in  
Mülheim a. d. Ruhr,

dem Anstellungsvertrag des Herrn Dr. Wilhelm Gilfert vom 1. Mai  
1938 mit dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in  
Mülheim a. d. Ruhr,

der Satzung unserer Gesellschaft vom 26. Oktober 1925.

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-  
GESELLSCHAFT M.B.H.

MOLHEIM - RUHR

KAISER-WILHELM-PLATZ 21 Verwertungs-  
Gesellschaft m. b. H.

Mülheim-Ruhr  
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Mülheim-Ruhr, 9. März 1944

An das  
Reichspatentamt,  
Berlin SW 61  
Gitschinerstr. 97/103

Anliegend übersenden wir in doppelter Ausfertigung  
eine Patentanmeldung, betr. "Verfahren zur Umwandlung höher-  
siedender Kohlenwasserstoffe in niedriger-siedende" mit der  
Bitte, ein Patentrecht auf unseren Namen zu erteilen.

Die Anmeldegebühr von RM 25,-- wird gleichzeitig  
an die Kasse des Reichspatentamtes eingezahlt. Ein Antrag  
auf Nennung der Erfinder wird nachgereicht werden.

Den Eingang der Patentanmeldung bitten wir uns auf  
anliegendem Vordruck unter Benutzung des gleichfalls bei-  
liegenden Freiuschläges zu bestätigen.

**Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m. b. H.**  
in Molheim a. d. Ruhr

Herrn  
Geh. Rat Professor  
Dr. Franz Fischer  
München 27  
Schäferstr. 5

Sehr geehrter Herr Geh. Rat!

In der Anlage übersende ich Ihnen eine Patentanmeldung, unsere neue Arbeitsweise der hydrierenden Spaltung betreffend, mit der Bitte, die vorbereiteten Unterlagen mit Ihrer Unterschrift versehen an das Patentamt weiterzuleiten.

Ich glaube, daß die in der Anmeldung mitgeteilten Ausführungsbeispiele die Vorteile des neuen Verfahrens genügend deutlich machen und auch die Formulierung der Ansprüche eine Abgrenzung gegenüber dem bisher Bekannten ermöglichen wird. Es ist ja auch tatsächlich so, daß man bei dieser hydrierenden Spaltung nicht das Aluminiumchlorid als solches, sondern seine Mischung mit viel Chlorwasserstoff als den eigentlichen Katalysator zu betrachten hat.

Wir sind augenblicklich dabei, aus polymerisiertes Schwerölsin in etwas grösserer Menge aufzuspalten, um genügende Mengen für die Klopfmessungen und den Nachweis der Hauptbestandteile, vor allem im  $C_7$  - und  $C_8$  -Bereich, zur Verfügung zu haben. Die Versuche verlaufen im 3-Liter-Eisensautoklaven ohne Einsatz ganz glatt und es rechen dafür, daß auch im technischen Maßstab keine grösseren Schwierigkeiten zu erwarten sein sollten.

Da Herr Dr. Gilfert sich mit grossen Interesse der Durchführung der Versuche gewidmet hat, möchte ich vorschlagen, ihn bei der Erfindernennung mit zu berücksichtigen. Dem Antrag an das Patentamt liegt diese Erwähnung noch nicht bei, vielmehr soll sie, wie zulässig, nachgereicht werden, sobald Ihre Äußerung dazu vorliegt.

Mit den besten Grüßen  
Ihr sehr ergebener

Ko.

Mülheim-Ruhr, den 8. 3. 1944

Verfahren zur Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in niedrigersiedende.

Für die Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe bzw. diese enthaltender Ölfraktionen in niedrigersiedende ist die Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator schon lange bekannt. Das Aluminiumchlorid bewirkt, wenn es zusammen mit Ölfraktionen der verschiedensten Art erhitzt wird, die Bildung leicht flüchtiger wasserstoffreicher Spaltstücke, während gleichzeitig ein Teil des angewandten Kohlenwasserstoffmaterials an Wasserstoff verarmt und als ungesättigtes Produkt mit dem Katalysator weiterreagiert. Bei der üblichen Spaltung von Ölen durch gemeinsames Erhitzen mit Aluminiumchlorid lässt es sich daher nicht vermeiden, daß sich nach verhältnismässig kurzer Zeit koksartige Massen abscheiden und damit die Aktivität des Katalysators aufgehoben wird. (Vgl. E. Sedlacek, Die Krackverfahren unter Anwendung von Druck, Berlin 1929, S. 256 - 271). Eine Ausbeute von rund 70 % an Spaltbenzin ist bei dieser Arbeitsweise als sehr günstig anzusehen, die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei 300° C und darüber. (Vgl. C. Ellis, The chemistry of petroleum derivatives, New York, Band 1, 1934, S. 190 - 193, Band 2, 1937, S. 195 - 198). Es ist bereits vorgeschlagen worden, die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Kohlenwasserstofföle unter Druck in Gegenwart von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen durchzuführen. So wird in der amerikanischen Patentschrift 1 954 431 ein Verfahren beschrieben, um hochsiedende Kohlenwasserstofföle in Gegenwart einer Aluminiumchlorid-Kohlenwasserstoffverbindung als Katalysator hydrierend zu spalten. Als besonders geeignet wird dabei ein Temperaturbereich zwischen 480 und 560° und ein Druck von 210 - 280 at genannt, die gebildeten niedrigersiedenden Kohlenwasserstoffe werden von den höhersiedenden Ölen und dem erschöpften Kontakt getrennt und sollen Benzine guter Klopfestigkeit liefern. Auch nach diesem Verfahren tritt also, offenbar infolge der erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen ein schnelles Nachlassen der

Wirksamkeit des Aluminiumchlorids ein.

Wie ebenfalls bereits aus dem Schrifttum bekannt ist, übt Chlorwasserstoff eine aktivierende Wirkung auf das wasserfreie Aluminiumchlorid aus. Für die Herstellung von Isobutan aus gesättigten Schwebbenzinen wird z.B. in der amerikanischen Patentschrift 2 172 146 vorgeschlagen, das Benzin mit Aluminiumchlorid gemischt einige Stunden auf eine Temperatur über 38 C, aber unter 205 C zu erhitzen und zur Reaktionsbeschleunigung Chlorwasserstoff bzw. auch Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff zuzusetzen. Die bei diesem Verfahren gemäß den mitgeteilten Beispielen erzielte Ausbeute an Isobutan von maximal 21,9 %, bezogen auf das angewandte Benzin, wird als bemerkenswert hoch bezeichnet, das Aluminiumchlorid geht dabei in eine schlammartige Doppelverbindung über, die laufend oder auch absatzweise entfernt werden muß.

Es wurde nun von uns gefunden, daß höhersiedende Kohlenwasserstoffe bzw. diese enthaltende Ölfraktionen unter gleichzeitiger Hydrierung in überraschend glatter Weise und praktisch ohne Verlust schon bei niedriger Temperatur in leichtsiedende Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden können und der angewandte Katalysator eine sehr große Haltbarkeit besitzt, wenn die Spaltung unter Wasserstoffdruck mit einer Mischung aus wasserfreiem Aluminiumchlorid und viel wasserfreiem Chlorwasserstoff als Katalysator durchgeführt wird. Die Reaktion verläuft mit höheren Paraffinkohlenwasserstoffen z.B. Nonan schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber, z.B. 50 °, und bewirkt in kurzer Zeit eine praktisch vollständige Umwandlung in niedrigersiedende Isoparaffine. Als bevorzugtes Umsetzungsprodukt wird stets Isobutan erhalten, Propan entsteht dagegen, wenn überhaupt, nur in untergeordneter Menge, Äthan und Methan fehlen ganz.

Ein wesentlicher Fortschritt, der durch das neue Verfahren erzielt wird, besteht darin, daß der Katalysator bei der Spaltung kaum eine Veränderung erfährt und daher eine hohe Lebensdauer besitzt. Die Bildung koksartiger Rückstände wird vollständig vermieden. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, daß das System Aluminiumchlorid - Chlorwasserstoff bei hoher Chlorwasserstoffkonzentration schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe aufzuspalten und gleichzeitig an die Spaltstücke molekularen Wasserstoff katalytisch glatt



anzulagern vermag. Infolgedessen wird die Verarmung eines Teiles des eingesetzten Kohlenwasserstoffs an Wasserstoff zu Gunsten der wasserstoffreichen Spaltstücke und damit auch die Bildung einer Aluminiumchlorid-Doppelverbindung verhindert.

Für den günstigen Verlauf der Umsetzung ist die Anwendung eines Mindestdruckes an Wasserstoff wichtig, da bei zu niedrigem Druck der Katalysator eine schnelle Veränderung erfährt und schon nach wenigen Umsetzungen unwirksam wird. Zum Beispiel erwies sich für die bei 50° durchgeführte Umwandlung von n-Oktan in ein Gemisch von Isobutan, Isopentan und verzweigten Hexanen, Heptanen und Oktanen ein Wasserstoffpartialdruck von 50 at als erforderlich, um eine gute Dauerwirkung des Aluminiumchlorid-Chlorwasserstoffkatalysators zu gewährleisten. Durch Veränderung des Wasserstoffdrucks oberhalb dieses Mindestdruckes ist man in der Lage, die Spaltung einmal mehr in die Richtung der leichtestsiedenden Spaltstücke, vor allem des Isobutans, andererseits mehr in die Richtung der isomeren Hexane, Heptane und Oktane zu lenken.

Von besonderer Bedeutung für das vorliegende Verfahren ist die Anwendung einer hohen Chlorwasserstoffkonzentration. Während z.B. die Umsetzung des n-Oktans bei 50° und 2 Stunden Reaktionszeit bei einem Molverhältnis von Aluminiumchlorid zu Chlorwasserstoff wie 1 : 6 derart erfolgt, daß im Reaktionsprodukt über 90% des angewandten Oktans als Gemisch leichtersiedender Isoparaffine vorliegen, bleiben unter sonst gleichen Bedingungen bei einem Molverhältnis 1 AlCl<sub>3</sub> zu 0,5 HCl etwa 90% des angewandten n-Oktans unverändert.

#### Ausführungsbeispiel 1.

25 g n-Nonan wurden zusammen mit 17 g technischem wasserfreiem Aluminiumchlorid in einen 400 ccm fassenden Autoklaven gegeben, der mit einem Glaseinsatz ausgerüstet war. Anschließend wurden 31 g Chlorwasserstoff und dann soviel Wasserstoff zugepreßt, daß der Druck bei 50° 200 at betrug. Nach zweistündigem Schütteln bei 50° wurde aus dem auf -80° gekühlten Autoklaven die Hauptmenge des Wasserstoffs abgeblasen und das Kohlenwasserstoff-Chlorwasserstoffgemisch vom Aluminiumchlorid abgetrennt. Der Chlorwasserstoff wurde unter Druck abdestilliert und das Kohlenwasserstoffgemisch (24 g) durch Feinfraktionierung zerlegt. Es bestand zu 45% aus Isobutan, 32% Isopentan, 14% Isohexanen, 3,5% Isoheptanen und 5,5% Isooktanen und Iso-

nonanen. Das Aluminiumchlorid zeigte keine Veränderung und erwies sich in Verbindung mit viel Chlorwasserstoff für weitere Umsetzungen als unverändert wirksam.

#### Ausführungsbeispiel 2.

25 g eines aus Kohlenoxyd und Wasserstoff hergestellten Syntheseproduktes, das zwischen 200 und 450 siedete und frei von Olefinen war, wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben zur Umsetzung gebracht. Nach 2 Stunden Schütteln bei 50 °C ergab die Aufarbeitung des Kohlenwasserstoffgemisches (24,5 g) folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten: 38 % Isobutan, 21 % Isopentan, 19 % Isohexane, 11 % Isoheptane, 4 % Isooktane, 7 % Isononane und höhersiedende Isoparaffine.

#### Ausführungsbeispiel 3.

44 g Dekahydronaphthalin wurden mit 17 g Aluminiumchlorid und 35 g Chlorwasserstoff in dem 400 ccm fassenden Autoklaven mit Glaseinsatz 2 Stunden lang auf 100 °C erhitzt, nachdem soviel Wasserstoff zugepresst worden war, daß der Druck bei 100 200 at betrug. Das Reaktionsprodukt enthielt nach dem Abdestillieren des Chlorwasserstoffs 45 % Isobutan, 30 % Isohexane sowie 23 % Cyclohexan und Methylcyclopentan.

#### Ausführungsbeispiel 4.

25 g n-Okтан wurden mit 17 g Aluminiumchlorid und 38 g Chlorwasserstoff in den 400 ccm fassenden Autoklaven gefüllt und Wasserstoff bis zu einem Druck von 350 at bei 50 °C aufgepreßt. Nach 2 Stunden Reaktionszeit wurde aufgearbeitet. Das Kohlenwasserstoffgemisch enthielt 48 % Isobutan, 10 % Isopentan, 7 % Isohexane, 6,5 % Isoheptane, 21,5 % Isooktane neben 7 % unverändertem n-Okтан.

Das Aluminiumchlorid zeigte keine Veränderung und wurde zu neun weiteren Umsetzungen unter den gleichen Bedingungen verwandt. Beim letzten Ansatz wurde ein Reaktionsprodukt folgender Zusammensetzung erhalten: 59 % Isobutan, 7,5 % Isopentan, 4 % Isohexane, 4 % Isoheptane, 14,5 % Isooktane und 11 % n-Okтан. Das Aluminiumchlorid zeigte zusammen mit viel Chlorwasserstoff auch nach diesem Versuch noch unverändert hohe Wirksamkeit.

Ausführungsbeispiel 5.

In einen 3 Liter fassenden eisernen Drehautoklaven wurden 680 g technisches eisenhaltiges Aluminiumchlorid und 600 g Chlorwasserstoff gefüllt und anschließend Wasserstoff bis zu einem Druck von 100 at aufgepresst. Mit einer Druckpumpe wurde dann 1 kg eines Schwerbenzins vom Siedebereich 125 - 250° eingefüllt, das der Fischer-Tropsch-Synthese entstammte und keine Olefine enthielt, da es vorher zur Herstellung von Schmierölen gedient hatte, indem die ursprünglich darin enthaltenen Olefine polymerisiert wurden. Die Spalt- und Hydrierungsaktion setzte schon bei Raumtemperatur ein, wobei sich der Autoklav auf etwa 35° erwärmte. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 50° unter wiederholtem Nachpressen von Wasserstoff bis auf rund 200 at reagieren gelassen und dann tief gekühlt. Nach Ablassen des Wasserstoffs und Entfernen des Chlorwasserstoffs durch Druckfraktionierung wurde das Kohlenwasserstoffgemisch durch Feindestillation zerlegt. Es bestand aus 42 % Isobutan, 23 % Isopentan, 18 % Isohexanen, 7,5 % Isoheptanen, 9,5 % Isooktanen und höheren Isoparaffinen. Etwa die Hälfte der Hexanisomeren war 2,2-Dimethylbutan. Das Aluminiumchlorid war praktisch unverändert und konnte in Verbindung mit viel Chlorwasserstoff erneut als Katalysator verwendet werden.

Wie die vorstehend mitgeteilten Ausführungsbeispiele zeigen, ermöglicht das vorliegende Verfahren die weitgehende bzw. vollständige und nahezu verlustfreie Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in wertvolle niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe. Das in meist beträchtlichen Mengen entstehende Isobutan eignet sich vor allem als Ausgangsmaterial für die Herstellung von klopfestem Alkylierungsbenzin. Die leichtsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe stellen einen hochwertigen Kraftstoff dar, der sich besonders für den Flugmotorenbetrieb eignet, da er völlig gesättigt ist und bei grosser Klopfestigkeit und hoher Bleiempfindlichkeit gute Lagerfähigkeit besitzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur katalytischen Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe bzw. dieser enthaltender Ölfraktionen in niedrigersiedende Kohlenwasserstoffe unter Wasserstoffdruck, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator für die Spaltung und Hydrierung eine Mischung aus wasserfreiem Aluminiumchlorid und wasserfreiem Chlorwasserstoff im Molverhältnis von 1  $AlCl_3$  zu 0,5 oder mehr  $HCl$  angewandt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur unterhalb 200°, vorzugsweise bei 100° oder darunter liegt und der Wasserstoffpartialdruck mindestens 50 at beträgt.

Verfahren zur Umwandlung höher-siedender Kohlenwasserstoffe in niedrigersiedende.

Für die Umwandlung höher-siedender Kohlenwasserstoffe bzw. diese enthaltender Ölfraktionen in niedrigersiedende ist die Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator schon lange bekannt. Das Aluminiumchlorid bewirkt, wenn es zusammen mit Ölfraktionen der verschiedensten Art erhitzt wird, die Bildung leichtflüchtiger wasserstoffreicher Spaltstücke, während gleichzeitig ein Teil des angewandten Kohlenwasserstoffmaterials an Wasserstoff verarmt und als ungesättigtes Produkt mit dem Katalysator weiterreagiert. Bei der üblichen Spaltung von Ölen durch gemeinsames Erhitzen mit Aluminiumchlorid lässt es sich daher nicht vermeiden, daß sich nach verhältnismäßig kurzer Zeit koksartige Massen abscheiden und damit die Aktivität des Katalysators aufgehoben wird. (Vgl. E. Sedlacek, Die Crackverfahren unter Anwendung von Druck, Berlin 1929, S. 256 - 271). Eine Ausbeute von rund 70 % an Spaltbenzin ist bei dieser Arbeitsweise als sehr günstig anzusehen, die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei 300° C und darüber. (Vgl. C. Ellis, The chemistry of petroleum derivatives, New York, Band 1, 1934, S. 190 - 193, Band 2, 1937, S. 195 - 198).

Es ist bereits vorgeschlagen worden, die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Kohlenwasserstofföle unter Druck in Gegenwart von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen durchzuführen. So wird in der amerikanischen Patentschrift 1 954 431 ein Verfahren beschrieben, um hochsiedende Kohlenwasserstofföle in Gegenwart einer Aluminiumchlorid-Kohlenwasserstoffverbindung als Katalysator hydrierend zu spalten. Als besonders geeignet wird dabei ein Temperaturbereich zwischen 480 und 560 ° und ein Druck von 210 - 280 at genannt, die gebildeten niedrigersiedenden Kohlenwasserstoffe werden von den höhersiedenden Ölen und dem erschöpften Kontakt getrennt und sollen Benzine guter Klopfestigkeit liefern. Auch nach diesem Verfahren tritt also, offenbar infolge der erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen ein schnelles Nachlassen der Wirksamkeit des Aluminiumchlorids ein.

Wie ebenfalls bereits aus dem Schrifttum bekannt ist, übt Chlorwasserstoff eine aktivierende Wirkung auf das wasserfreie Aluminiumchlorid aus. Für die Herstellung von Isobutan aus gesättigten Schwerbenzinen wird z.B. in der amerikanischen Patentschrift 2 172 146 vorgeschlagen, daß Benzin mit Aluminiumchlorid gemischt einige Stunden auf eine Temperatur über 38° C, aber unter 205° C zu erhitzen und zur Reaktionsbeschleunigung Chlorwasserstoff bzw. auch Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff zuzusetzen. Die bei diesem Verfahren gemäß den mitgeteilten Beispielen erzielte Ausbeute an Isobutan von maximal 24,9% bezogen auf das angewandte Benzin, wird als bemerkenswert hoch bezeichnet, daß Aluminiumchlorid geht dabei in eine schlammartige Doppelverbindung über, die laufend oder auch absatzweise entfernt werden muß.

Es wurde nun von uns gefunden, daß höhersiedende Kohlenwasserstoffe bzw. diese enthaltende Ölfraktionen unter gleichzeitiger Hydrierung in überraschend glatter Weise und praktisch ohne Verlust schon bei niedriger Temperatur in leichtsiedende Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden können und der angewandte Katalysator eine sehr große Haltbarkeit besitzt, wenn die Spaltung unter Wasserstoffdruck mit einer Mischung aus wasserfreiem Aluminiumchlorid und viel wasserfreiem Chlorwasserstoff als Katalysator durchgeführt wird. Die Reaktion verläuft mit höheren Paraffinkohlenwasserstoffen z.B. Nonan schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber, z.B. 50°, und bewirkt in kurzer Zeit eine praktisch vollständige Umwandlung in niedrigersiedende Isoparaffine. Als bevorzugtes Umsetzungsprodukt wird stets Isobutan erhalten, Propan entsteht dagegen, wenn überhaupt, nur in untergeordneter Menge, Äthan und Methan fehlen ganz.

Ein wesentlicher Fortschritt, der durch das neue Verfahren erzielt wird, besteht darin, daß der Katalysator bei der Spaltung kaum eine Veränderung erfährt und daher eine hohe Lebensdauer besitzt. Die Bildung koksartiger Rückstände wird vollständig vermieden. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, daß das System Aluminiumchlorid - Chlorwasserstoff bei hoher Chlorwasserstoffkonzentration schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber

die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe aufzuspalten und gleichzeitig an die Spaltstücke molekularen Wasserstoff katalytisch glatt anzulagern vermag. Infolgedessen wird die Verarmung eines Teiles des eingesetzten Kohlenwasserstoffs an Wasserstoff zu Gunsten der wasserstoffreichen Spaltstücke und damit auch die Bildung einer Aluminiumchlorid-Doppelverbindung verhindert.

Für den günstigen Verlauf der Umsetzung ist die Anwendung eines Mindestdruckes an Wasserstoff wichtig, da bei zu niedrigem Druck der Katalysator eine schnelle Veränderung erfährt und schon nach wenigen Umsetzungen unwirksam wird. Zum Beispiel erwies sich für die bei 50° durchgeführte Umwandlung von n-Oktan in ein Gemisch von Isobutan, Isopentan und verzweigten Hexanen, Heptanen und Oktanen ein Wasserstoffpartialdruck von 50 at als erforderlich, um eine gute Dauerwirkung des Aluminiumchlorid-Chlorwasserstoffkatalysators zu gewährleisten. Durch Veränderung des Wasserstoffdruckes oberhalb dieses Mindestdruckes ist man in der Lage, die Spaltung einmal mehr in die Richtung der leichtestsiedenden Spaltstücke, vor allem des Isobütans, andererseits mehr in die Richtung der Isomeren Hexane, Heptane und Oktane zu lenken.

Von besonderer Bedeutung für das vorliegende Verfahren ist die Anwendung einer hohen Chlorwasserstoffkonzentration. Während z.B. die Umsetzung des n-Oktans bei 50° und 2 Stunden Reaktionszeit bei einem Molverhältnis von Aluminiumchlorid zu Chlorwasserstoff wie 1 : 6 derart erfolgt, daß im Reaktionsprodukt über 90 % des angewandten Oktans als Gemisch leichtersiedender Isoparaffine vorliegen, bleiben unter sonst gleichen Bedingungen bei einem Molverhältnis 1 AlCl<sub>3</sub> zu 0,5 HCl etwa 90 % des angewandten n-Oktans unverändert.

#### Ausführungsbeispiel 1.

25 g n-Nonan wurden zusammen mit 17 g technischem wasserfreiem Aluminiumchlorid in einen 400 ccm fassenden Autoklaven gegeben, der mit einem Glaseinsatz ausgerüstet war. Anschliessend wurden 31 g Chlorwasserstoff und dann soviel Wasserstoff zugepresst, daß der Druck bei 50° 200 at betrug. Nach zweistündigem Schütteln bei 50° wurde aus dem auf -80° gekühlten Autoklaven die Hauptmenge des Wasserstoffs abgeblasen und das Kohlenwasserstoff-Chlorwasserstoffgemisch vom Aluminiumchlorid abgetrennt.

Der Chlorwasserstoff wurde unter Druck abdestilliert und das Kohlenwasserstoffgemisch ( 24 g) durch Feinfraktionierung zerlegt. Es bestand zu 45 % aus Isobutan, 32 % Isopentan, 14 % Isohexanen, 3,5 % Isoheptanen und 5,5% Isooktanen und Isononanen. Das Aluminiumchlorid zeigte keine Veränderung und erwies sich in Verbindung mit viel Chlorwasserstoff für weitere Umsetzungen als unverändert wirksam.

#### Ausführungsbeispiel 2.

25 g eines aus Kohlenoxyd und Wasserstoff hergestellten Syntheseproduktes, das zwischen 200° und 450° siedete, und frei von Olefinen war, wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben zur Umsetzung gebracht. Nach 2 Stunden Schütteln bei 50° C ergab die Aufarbeitung des Kohlenwasserstoffgemisches (24,5 g) folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten: 38 % Isobutan, 21 % Isopentan, 19 % Isohexane, 11 % Isoheptane, 4 % Isooktane, 7 % Isononane und höhersiedende Isoparaffine.

#### Ausführungsbeispiel 3.

44 g Dekahydronaphthalin wurden mit 17 g Aluminiumchlorid und 35 g Chlorwasserstoff in dem 400 ccm fassenden Autoklaven mit Glaseinsatz 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, nachdem soviel Wasserstoff zugespresst worden war, daß der Druck bei 100° 200 at betrug. Das Reaktionsprodukt enthielt nach dem Abdestillieren des Chlorwasserstoffs 45 % Isobutan, 30 % Isohexane sowie 23 % Cyclohexan und Methylcyclopentan.

#### Ausführungsbeispiel 4.

25 g n-Oktan wurden mit 17 g Aluminiumchlorid und 38 g Chlorwasserstoff in den 400 ccm fassenden Autoklaven gefüllt und Wasserstoff bis zu einem Druck von 350 at bei 50° aufgepreßt. Nach 2 Stunden Reaktionszeit wurde aufgearbeitet. Das Kohlenwasserstoffgemisch enthielt 48 % Isobutan, 10 % Isopentan, 7 % Isohexane, 6,5 % Isoheptane, 21,5 % Isooktane neben 7 % unverändertem n-Oktan.

Das Aluminiumchlorid zeigte keine Veränderung und wurde zu neun weiteren Umsetzungen unter den gleichen Bedingungen verwandt. Beim letzten Ansatz wurde ein Reaktionsprodukt folgender Zusammensetzung erhalten: 59 % Isobutan, 7,5 % Isopentan, 4 % Isohexane,



4 % Isoheptane, 14,5 % Isooktane und 11 % n-Oktan. Das Aluminiumchlorid zeigte zusammen mit viel Chlorwasserstoff auch nach diesem Versuch noch unverändert hohe Wirksamkeit.

Ausführungsbeispiel 5.

In einen 3 Liter fassenden eisernen Drehautoklaven wurden 680 g technisches eisenhaltiges Aluminiumchlorid und 600 g Chlorwasserstoff gefüllt und anschließend Wasserstoff bis zu einem Druck von 100 at aufgespresst. Mit einer Druckpumpe wurde dann 1 kg eines Schwerbenzins vom Siedebereich 125 - 250° eingefüllt, das der Fischer-Tropsch-Synthese entstammte und keine Olefine enthielt, da es vorher zur Herstellung von Schmierölen gedient hatte, in dem die ursprünglich darin enthaltenden Olefine polymerisiert wurden. Die Spalt- und Hydrierungsreaktion setzte schon bei Raumtemperatur ein, wobei sich der Autoklav auf etwa 35 ° erwärmte. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 50° unter wiederholtem Nachpressen von Wasserstoff bis auf rund 200 at reagieren gelassen und dann tief gekühlt. Nach Abblasen des Wasserstoffs und Entfernen des Chlorwasserstoffs durch Druckfraktionierung wurde das Kohlenwasserstoffgemisch durch Feindestillation zerlegt. Es bestand aus 42 % Isobutan, 23% Isopentan, 18 % Isohexanen, 7,5 % Isoheptanen, 9,5 % Isooktanen und höheren Isoparaffinen. Etwa die Hälfte der Hexanisomeren war 2,2-Dimethylbutan. Das Aluminiumchlorid war praktisch unverändert und konnte in Verbindung mit viel Chlorwasserstoff erneut als Katalysator verwendet werden.

Wie die vorstehend mitgeteilten Ausführungsbeispiele zeigen, ermöglicht das vorliegende Verfahren die weitgehende bzw. vollständige und nahezu verlustfreie Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in wertvolle niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe. Das in meist beträchtlichen Mengen entstehende Isobutan eignet sich vor allem als Ausgangsmaterial für die Herstellung von klopfestem Alkylierungsbenzin. Die leichtsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe stellen einen hochwertigen Kraftstoff dar, der sich besonders für den Flugmotorenbetrieb eignet, da er völlig gesättigt ist und bei grosser Klopfestigkeit und hoher Bleiempfindlichkeit gute Lagerfähigkeit besitzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur katalytischen Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe bzw. dieser enthaltender Ölfraktionen in niedrigersiedende Kohlenwasserstoffe unter Wasserstoffdruck, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator für die Spaltung und Hydrierung eine Mischung aus wasserfreiem Aluminiumchlorid und wasserfreiem Chlorwasserstoff im Molverhältnis von 1  $\text{AlCl}_3$  zu 0,5 oder mehr  $\text{HCl}$  angewandt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur unterhalb  $200^\circ$ , vorzugsweise bei  $100^\circ$  oder darunter liegt und der Wasserstoffpartialdruck mindestens 50 at beträgt.

**Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m. b. H.  
in Mülheim a. d. Ruhr**

Verfahren zur Umwandlung höher-siedender Kohlenwasserstoffe in niedriger-siedende.

Für die Umwandlung höher-siedender Kohlenwasserstoffe bzw. diese enthaltender Ölfraktionen in niedriger-siedende ist die Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator schon lange bekannt. Das Aluminiumchlorid bewirkt, wenn es zusammen mit Ölfraktionen der verschiedensten Art erhitzt wird, die Bildung leichtflüchtiger wasserstoffreicher Spaltstoffe, während gleichzeitig ein Teil des angewandten Kohlenwasserstoffmaterials an Wasserstoff verarmt und als ungesättigtes Produkt mit dem Katalysator weiterreagiert. Bei der üblichen Spaltung von Ölen durch gemeinsames Erhitzen mit Aluminiumchlorid läßt es sich immer nicht vermeiden, daß sich nach verhältnismäßig kurzer Zeit koksartige Massen abscheiden und damit die Aktivität des Katalysators aufgehoben wird. (Vgl. E. Sedlacek, Die Kreckverfahren unter Anwendung von Druck, Berlin 1929, S. 256 - 271). Eine Ausbeute von rund 70 % an Spaltbenzin ist bei dieser Arbeitsweise als sehr günstig anzusehen, die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei 300° C und darüber. (Vgl. C. Ellis, The chemistry of petroleum derivatives, New York, Band 1, 1934, S. 190 - 195, Band 2, 1937, S. 195 - 198).

Es ist bereits vorgeschlagen worden, die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Kohlenwasserstofföle unter Druck in Gegenwart von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen durchzuführen. So wird in der amerikanischen Patentschrift 1 954 431 ein Verfahren beschrieben, um hochsiedende Kohlenwasserstofföle in Gegenwart einer Aluminiumchlorid-Kohlenwasserstoffverbindung als Katalysator hydrierend zu spalten. Als besonders geeignet wird dabei ein Temperaturbereich zwischen 430 und 560 ° und ein Druck von 210 - 230 at genannt, die gebildeten niedriger-siedenden Kohlenwasserstoffe werden von den höher-siedenden Ölen und dem überschüssigen Kontakt getrennt und sollen Benzine guter Klopfestigkeit liefern. Auch nach diesem Verfahren tritt also, offenbar infolge der erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen ein schnelles Nachlassen der Wirksamkeit des Aluminiumchlorids ein.

Die beschriebene Vorrichtung ist ein Schritt weiter, als ist, mit Chlorwasserstoff eine stufenweise Erzeugung von Isobutan aus Aluminiumchlorid aus. Wie die Herstellung von Isobutan aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen ist z.B. in letztem russischen Patentschrift 2 172 146 vorgeschlagen, das Benzol mit Aluminiumchlorid gemischt einige Stunden auf eine Temperatur über  $38^{\circ}\text{C}$ , aber unter  $205^{\circ}\text{C}$  zu erhitzen und zur Reaktionsbeschleunigung Chlorwasserstoff bzw. auch Wasser oder Tetrachlorkohlensstoff zuzusetzen. Die bei diesem Verfahren gemäß dem mitgeteilten Beispiel erzielte Ausbeute an Isobutan von maximal 21,9% bezogen auf das angewandte Benzol, wird als bemerkenswert hoch bezeichnet das Aluminiumchlorid geht dabei in eine schützmerthige Lösungsverbindung über, die laufend oder auch absatzweise regeneriert werden muß.

Es wurde nun von uns gefunden, daß höher siedende Kohlenwasserstoffe bzw. diese enthaltende Disfraktionen unter gleichzeitiger Hydrierung in überraschend glatter Weise und praktisch ohne Verlust schon bei niedriger Temperatur in leicht siedende Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden können und der angewandte Katalysator eine sehr große Haltbarkeit besitzt, wenn die Spaltung unter Wasserstoffdruck mit einer Mischung aus wasserfreiem Aluminiumchlorid und viel wasserfreiem Chlorwasserstoff als Katalysator durchgeführt wird. Die Reaktion verläuft mit mehreren Paraffinkohlenwasserstoffen z.B. Nonan schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber, z.B.  $50^{\circ}$ , und bewirkt in kurzer Zeit eine praktisch vollständige Umwandlung in niedriger siedende Isoparaffine. Als bevorzugtes Umsetzungsprodukt wird stets Isobutan erhalten, Propan entsteht dagegen, wenn überhaupt, nur in untergeordneter Menge, Äthan und Methan fehlen ganz.

Ein wesentlicher Fortschritt, der durch das neue Verfahren erzielt wird, besteht darin, daß der Katalysator bei der Spaltung kaum eine Veränderung erfährt und daher eine hohe Lebensdauer besitzt. Die Bildung koksartiger Rückstände wird vollständig vermieden. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, daß das System Aluminiumchlorid - Chlorwasserstoff bei hoher Chlorwasserstoffkonzentration schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber



Der Chlorwasserstoff wurde mit Wasser gefüllt und das Kohlenwasserstoffgemisch (24,5 g) wurde unter ständiger Zersetzung mit 17 g Aluminiumchlorid, 32 g Isobutan, 11 g Isohexanen, 6,5 g Isoheptanen und 4,5 g Isooktanen und Isononanen. Das Aluminiumchlorid zeigte keine Veränderung und erließ sich in Verbindung mit viel Chlorwasserstoff in weitere Umsetzungen ohne verändert zu werden.

Ausführungsbeispiel 2.

25 g eines aus Kohlenoxyd und Wasserstoff hergestelltes Syntheseprodukt, das zwischen 200° und 150° siedete, und drei von Olefinen war, wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in Beispiel 1 beschriftet zur Umsetzung gebracht. Nach 2 Stunden Schütteln bei 50° C ergab die Aufarbeitung des Kohlenwasserstoffgemisches (24,5 g) folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten: 38 % Isobutan, 21 % Isopentan, 19 % Isohexane, 11 % Isoheptane, 4 % Isooktane, 7 % Isononane und höhersiedende Isoparaffine.

Ausführungsbeispiel 3.

14 g Dekahydronaphthalin wurden mit 17 g Aluminiumchlorid und 35 g Chlorwasserstoff in dem 400 ccm fassenden Autoklaven mit Glasinnentz 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, nachdem soviel Wasserstoff zugepresst worden war, wie der Druck bei 100° sonst betrug. Das Reaktionsprodukt enthielt nach dem Abdestillieren des Chlorwasserstoffs 45 % Isobutan, 30 % Isohexane sowie 25 % Cyclohexan und Methylcyclopentan.

Ausführungsbeispiel 4.

25 g n-Okтан wurden mit 17 g Aluminiumchlorid und 38 g Chlorwasserstoff in den 400 ccm fassenden Autoklaven gefüllt und Wasserstoff bis zu einem Druck von 350 at bei 50° aufgepresst. Nach 2 Stunden Reaktionszeit wurde aufgearbeitet. Das Kohlenwasserstoffgemisch enthielt 48 % Isobutan, 10 % Isopentan, 7 % Isohexane, 6,5 % Isoheptane, 21,5 % Isooktane neben 7 % unverändertem n-Okтан.

Das Aluminiumchlorid zeigte keine Veränderung und wurde zu neun weiteren Umsetzungen unter den gleichen Bedingungen verwandt. Beim letzten Ansatz wurde ein Reaktionsprodukt folgender Zusammensetzung erhalten: 59 % Isobutan, 7,5 % Isopentan, 4 % Isohexane,

1. Probe run, 14,5 % Isopentan mit 12 % n-Paraffinen. Das Minimum-  
schmelzpunkt ist verbunden mit viel Chlorwasserstoff, was nach die-  
sem Versuch noch unverändert hohe Wirksamkeit.

ANFANGSVERFAHREN (1. Teil).

In einem 3 Liter Kapazitäten eisernen Drucktopf von Artian 500 g  
technisches eisenhaltiges Aluminiumchlorid mit 500 g Chlorwas-  
serstoff gefüllt und anschließend Wasserstoff bis zu einem Druck  
von 100 at aufgedrückt. Mit einer Druckpumpe wurde dann 1 kg  
eines Schwerbenzins vom Siedebereich 125 - 250° eingefüllt, das  
der Fischer-Tropsch-Synthese entstammte und keine Olefine ent-  
hielt, da es vorher zur Herstellung von Schmierölen gedient  
hatte, in dem die urs rüglich darin enthaltenen Olefine poly-  
merisiert wurden. Die Sätt- und Hydrierungsreaktion setzte schon  
bei Raumtemperatur ein, wobei sich der Autoklav auf etwa 35 ° er-  
wärmte. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 50° unter wieder-  
holtem Nachpressen von Wasserstoff bis auf rund 200 at reagieren  
gelassen und dann tief gekühlt. Nach Ablassen des Wasserstoffs  
und Entfernen des Chlorwasserstoffs durch Druckfraktionierung  
wurde das Kohlenwasserstoffgemisch durch Feindestillation zer-  
legt. Es bestand aus 42 % Isobutan, 28 % Isopentan, 16 % Isohexanen,  
7,5 % Isoheptanen, 9,5 % Isooktanen und höheren Isoparaffinen.  
Etwa die Hälfte der Hexan-Isomeren war 2,2-Dimethylbutan. Das  
Aluminiumchlorid war praktisch unverändert und konnte in Ver-  
bindung mit viel Chlorwasserstoff erneut als Katalysator ver-  
wendet werden.

Wie die vorstehend mitgeteilten Ausführungsbeispiele zeigen, er-  
möglicht das vorliegende Verfahren die weitgehende bzw. voll-  
ständige und nahezu verlustfreie Umwandlung höhersiedender Koh-  
lenwasserstoffe in wertvolle niedersiedende Kohlenwasserstoffe.  
Das in meist beträchtlichen Mengen entstehende Isobutan eignet  
sich vor allem als Ausgangsmaterial für die Herstellung von klopf-  
festem Alkylierungsbenzin. Die leichtsiedenden flüssigen Kohlen-  
wasserstoffe stellen einen hochwertigen Kraftstoff dar, der sich  
besonders für den Flugmotorenbetrieb eignet, da er völlig ge-  
sättigt ist und bei grosser Ue ffectivität und hoher Bleiempfind-  
lichkeit gute Lagerfähigkeit besitzt.

Ansatzansprüche:

1. Verfahren zur katalytischen Umwandlung höherer oder Kohlenwasserstoffe bzw. dieser enthaltender Olefine in niedrigererwertige Kohlenwasserstoffe unter Sauerstoffdruck, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator für die Oxydation und Hydrierung eine Mischung aus wasserfreiem Aluminiumchlorid und wasserfreiem Chlorwasserstoff im Molverhältnis von 1 AlCl<sub>3</sub> zu 0,5 oder mehr HCl eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur unterhalb 200°, vorzugsweise bei 100° oder darunter liegt und der Sauerstoffpartialdruck mindestens 50 at beträgt.

**Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m. b. H.  
in Mülheim a. d. Ruhr**