

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
12. SEPTEMBER 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

2949

№ 725 000

KLASSE 23b GRUPPE 1 04

R 103969 IVd/23b

Die Erfindernennung unterbleibt auf Antrag.

Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holtien
Verfahren zur Herstellung klopfester Benzine

Patentiert im Deutschen Reich vom 22. Juni 1937 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 30. Juli 1942

Es ist bekannt, daß nicht alle Fraktionen der bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds unmittelbar anfallenden Benzine höheren Anforderungen an Klopfestigkeit 5 genügen. Man hat daher schon vorgeschlagen, die Klopfestigkeit weniger klopfester Anteile dieser Benzine dadurch zu erhöhen, daß man sie einer spaltenden Behandlung unterwirft. Aber auch diese Arbeitsweise führt 10 noch nicht zu Erzeugnissen von überragender Klopfestigkeit. Außerdem ist der Anfall an gasförmigen Kohlenwasserstoffen recht erheblich.

Es wurde nun gefunden, daß die bei der 15 katalytischen Kohlenoxydhydrierung erhaltenen Benzinkohlenwasserstoffe in ihrer Gesamtheit in einen Treibstoff von hoher Oktanzahl dadurch übergeführt werden können, daß in Kombination folgender an sich be- 20 kannter Einzelmaßnahmen die Verarbeitung in der Weise vorgenommen wird, daß die bei der Kohlenoxydhydrierung anfallenden Kohlenwasserstofföle in eine bis etwa 120° siedende Leichtöl-, eine von etwa 120 bis 210° 25 siedende Mittelöl- sowie eine von etwa 210 bis 360° siedende Schwerölfraction aufgeteilt werden. Von den beiden letzten wird das Mittelöl bei Temperaturen von etwa 500 bis

700° und Drucken von etwa 2 bis 11 at auf vornehmlich olefinische Kohlenwasserstoffe 30 gespalten und das Schweröl in der Dampfphase unter teilweiser Rückführung der für sich auf oberhalb der Spalttemperatur liegende Temperaturen aufgeheizten Spaltgase im Temperaturbereich von etwa 500 bis 700° und bei 85 Drucken von 7 bis 15 at in ein an aromatischen Kohlenwasserstoffen reiches Benzin übergeführt. Die bei den Spaltreaktionen erhaltenen Spaltgase werden, gegebenenfalls 40 zusammen mit den bei der Kohlenoxydhydrierung primär anfallenden Olefingasen, in an sich bekannter Weise durch Säurebehandlung und anschließendes Verseifen der hierbei erhaltenen Säureester in ein Alkoholgemisch 45 übergeführt, worauf das Leichtöl mit den Spaltbenzinen und dem Alkoholgemisch vermischt wird. Auf diese Weise wird ein klopfester Treibstoff erhalten, welcher z. B. beim Zusammenmischen sämtlicher vorstehend erwähnten Anteile eine Oktanzahl von etwa 75 50 aufweist.

Im nachfolgenden wird die Arbeitsweise an einem Beispiel näher erläutert.

Bei der Aufteilung von bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung erhaltenen 55 flüssigen Kohlenwasserstoffen in der zu-

vor angegebenen Weise wies das etwa bis 120° siedende Leichtöl eine Oktanzahl von 63 auf. Es fiel in einer Menge von ungefähr 35% der Gesamtproduktion an flüssigen Kohlenwasserstoffen an, während das Mittelöl mit einem Siedebereich von etwa 120 bis 210° und das Schweröl vom Siedebereich von etwa 210 bis etwa 360° je 30 bzw. 35% der erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe ausmachten. Ferner fielen bei der Kohlenoxydhydrierung noch etwa 8%, bezogen auf die insgesamt erhaltenen Kohlenwasserstoffe, an gasförmigen Kohlenwasserstoffen an, die ungefähr je zur Hälfte aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestanden.

Bei der Spaltung des Mittelöls bei den angegebenen Bedingungen fallen etwa 50% Benzinkohlenwasserstoffe von der Oktanzahl 68, 45% gasförmige Olefine und 5% gasförmige Paraffinkohlenwasserstoffe an. Die gasförmigen Olefine bestanden zu etwa $\frac{2}{3}$ aus Propylen und Butylen und zu etwa $\frac{1}{3}$ aus Äthylen. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurden zusammen mit den bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds und den im weiteren Verfahrensverlauf anfallenden Olefingasen gemeinsam in der weiter unten angegebenen Weise in Alkohole übergeführt.

Bei der Dampfphasenspaltung des Schweröls entstand bei Anwendung der hierfür obengenannten Bedingungen mit einer Ausbeute von etwa 80% ein weitgehend aromatisches Benzin mit einer Oktanzahl von etwa 75.

Die insgesamt angefallenen Olefine wurden unter Verwendung einer etwa 75%igen Schwefelsäure, an deren Stelle auch andere Mineral- oder organische Säuren verwendet werden können, in die entsprechenden Säureester übergeführt, die anschließend durch Einleiten von Wasserdampf verseift wurden. Als reaktionsbeschleunigender Zusatzstoff zu der angewandten Säure bzw. des Säuregemisches kommen Kobalt- oder Silbersalze in Frage. Jedoch ist der Zusatz derartiger Stoffe keineswegs erforderlich. Als Mineralsäuren können außer der Schwefelsäure beispielsweise Phosphorsäure und als organische Säuren z. B. Sulfonsäuren, wie Benzolsulfonsäure, verwendet werden. Die Umwandlung der Olefine in die Säureester erfolgt zweckmäßig bei Temperaturen von nicht über 40°, vorzugsweise bei 10 bis 30°.

Aus den primär angefallenen Olefingasen wurden, bezogen auf die Gesamtmenge der erhaltenen Treibstoffe, etwa 4% Alkohole gewonnen, während die bei der Spaltreaktion der zweiten bzw. dritten Fraktion erhaltenen Spaltgase etwa 9% bzw. 2% Alkohole, zusammen somit etwa 15% Alkohole, ergaben. Dieses Alkoholgemisch, welches vorwiegend

aus Propyl- und Butylalkohol bestand, zeigte in Verbindung mit den anderen beim Verfahren der Erfindung anfallenden Treibstoffen den hohen Mischoktanwert von 110.

Durch Vermischen der ersten Benzinfraction mit einer Oktanzahl von etwa 63 mit dem aus der Kohlenwasserstofffraktion 2 erhaltenen Spaltbenzin mit einer Oktanzahl von etwa 68, dem aus der dritten Kohlenwasserstofffraktion erhaltenen, an aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen Spaltbenzin mit einer Oktanzahl von etwa 75 und den aus den Olefingasen erhaltenen Alkoholen wurde beispielsweise ein Treibstoffgemisch erhalten, das eine Oktanzahl von 75 aufweist. Die obengenannten vier Komponenten des Treibstoffgemisches waren beispielsweise in folgenden Mengenanteilen im Gemisch enthalten:

38,5 Teile Benzin mit der Oktanzahl	63
16,5 - - - - -	68
28,5 - - - - -	75
16,5 - Alkohol vom Mischoktanwert	110

100,0 Teile Treibstoffgemisch mit der Oktanzahl 75.

Es war keineswegs nahegelegt, bei der Aufarbeitung der flüssigen Kohlenwasserstoffe der katalytischen Kohlenhydrierung die erfindungsgemäße Arbeitsweise anzuwenden. Weit näher lag es, die bei der Kohlenoxydhydrierung erhaltenen Olefine gemeinsam mit den bei den Spaltungsreaktionen anfallenden Olefinen in der allgemein üblichen Weise auf Polymerbenzine zu verarbeiten. Werden aber in dem oben angegebenen Beispiel die olefinhaltigen Gase an Stelle von Alkoholen auf Polymerbenzine verarbeitet, so erhält man statt der 16,5 Teile Alkohol zunächst nur 11,5 Teile Polymerbenzin. Das flüchtige Benzin hat des weiteren nach Zugabe des Polymerbenzins eine Oktanzahl von 68,4, liegt also um 6,5 Einheiten schlechter. Während man also beim Arbeiten nach der Erfindung beispielsweise den vorgeschriebenen Oktanwert von 74 glatt erreicht ohne die Zugabe von Bleitetraäthyl, müssen bei der Herstellung der Benzine nach der üblichen Herstellungsweise die anfallenden Benzine noch gebleit werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung klopfester Benzine aus den bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds erhaltenen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß in Kombination folgender an sich bekannter Einzelmaßnahmen die Aufarbeitung in der Weise vorgenommen wird, daß die bei der Kohlenoxydhydrie-

5 rung anfallenden Kohlenwasserstofföle in
eine bis etwa 120° siedende Leichtöl-,
eine von etwa 120 bis 210° siedende
Mittelöl- und eine von etwa 210 bis 360°
siedende Schwerölfraction aufgeteilt wer-
den, von denen das Mittelöl bei Tempe-
raturen von etwa 500 bis 700° und
Drucken von etwa 2 bis etwa 11 at auf
vornehmlich olefinische Kohlenwasser-
stoffe gespalten wird und das Schweröl
10 in der Dampfphase unter teilweiser Rück-
führung der für sich auf oberhalb der
Spalttemperatur liegende Temperaturen
aufgeheizten Spaltgase im Temperatur-

bereich von etwa 500 bis 700° und bei 15
Drucken von 7 bis 15 at in ein an aroma-
tischen Kohlenwasserstoffen reiches Benzin
übergeführt wird, während die bei den
Spaltreaktionen erhaltenen Spaltgase ge-
gebenenfalls zusammen mit den bei der
Kohlenoxydhydrierung primär anfallenden
Olefinen in an sich bekannter Weise
durch Säurebehandlung und anschlie-
ßendes Verseifen der hierbei erhaltenen
Säureester in ein Alkoholgemisch über-
geführt werden, worauf das Leichtöl mit
den Spaltbenzinen und dem Alkoholge-
misch vermischt wird. 25