

Verfahren zur Herstellung von hochkloppfesten
Motortreibstoffen.

Es ist an sich bekannt, gasförmige Olefinkohlenwasserstoffe unter Anwendung von Katalysatoren zu Polymerbenzin zu polymerisieren und die dabei erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu hydrieren, um gesättigte und somit nicht mehr zu Verharzungen neigende Kohlenwasserstoffe zu erhalten, die sich durch eine hohe Bleiempfindlichkeit auszeichnen und z.B. als Fliegerbenzin verwendet werden können.

Die Erfindung wird darin gesehen, dass ein neuer Weg angezeigt wird, um beliebige Kohlenwasserstofffraktionen, die selbst keine genügende Kloppfestigkeit haben, in hochwertige Treibstoffe überzuführen. Erfahrungsgemäß werden beliebige Kohlenwasserstofffraktionen, beispielsweise ein zwischen 200-320° siedendes und bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erhaltenes Dieselöl im Vakuum, z.B. bei 100 mm Druck, ohne Anwendung von Katalysatoren bei Temperaturen von 650-800° zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen aufgespalten und die hierbei entstehenden Olefingase unter Verwendung von Katalysatoren, erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur polymerisiert, worauf die erhaltenen Polymerbenzine unter Anwendung geeigneter Katalysatoren, wie z.B. den bei der katalytischen Benzinsynthese durch Umsatz von Kohlenoxyd mit Wasserstoff gebräuchlichen Kobalt-Kontakten milde hydriert, worauf die hydrierten Polymerbenzine durch Destillation in einen als Motortreibstoff brauchbaren und einen höher siedenden Anteil zerlegt wird. Vorteilhafterweise wird der Schnitt bei ca 160° gemacht. Die bis z.B. 160° siedenden hydrierten Polymerbenzine ergeben nach Zusatz von Bleitetraäthyl einen als Fliegerbenzin geeigneten Treibstoff, während die oberhalb der Schnittgrenze siedenden Anteile des hydrierten Polymerbenzins beispielsweise den bei der katalytischen Kohlenoxydumwandlung mit Wasserstoff anfallenden Benzinen zwecks Erhöhung der Kloppfestigkeit zugesetzt werden können.

Bei der Spaltung der Ausgangskohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzin, Gasöle oder beliebige andere Ölfractionen können die kondensierbaren Bestandteile der Reaktionsgase in die Spaltapparatur entweder ganz oder teilweise zurückgeführt werden, um diese Kohlenwasserstoffanteile restlos in gasförmige Kohlenwasserstoffe überzuführen. Gegebenenfalls kann aus dem Kondensat eine als Motortreibstoff brauchbare Fraktion durch Destillation abgetrennt werden, worauf nur die höher siedenden Kohlenwasserstoffanteile in die Spaltapparatur zurückgeführt werden.

Bei der Polymerisation der bei der Spaltung erhaltenen gasförmigen Kohlenwasserstoffe können die nicht polymerisierten Olefinanteile entweder im Kreislauf in den Reaktionsraum zurückgeführt oder in einer besonderen Stufe, gegebenenfalls im Kreislauf, vollständig aufgearbeitet werden.

Die Hydrierung der erhaltenen Polymerbenzine erfolgt mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen katalytisch, unter milden Hydrierbedingungen unter Verwendung an sich bekannter Hydrierungs-Katalysatoren z.B. bei gewöhnlichem Druck und Temperaturen von ca. 175-200° unter Verwendung des Kobalt-Thorium-Kieselgur-Katalysators.

Die Erfindung sei anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.

Durch ein Pythagorasrohr von 20 mm lichter Weite, das auf einer Länge von 70 cm auf eine Temperatur von 700° erhitzt ist, werden bei einem absoluten Druck von 100 mm Hg pro Stunde 250 ccm einer Dieselölfraction vom Siedebereich 200-320° geleitet, die ein spez. Gewicht von 0,763 aufweist und bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erhalten worden ist. Die Aufenthaltszeit der Kohlenwasserstoffdämpfe in der geheizten Zone beträgt 1,5 sec. Aus den Reaktionsgasen werden die nicht zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen aufgespaltenen Kohlenwasserstoffanteile herauskondensiert. 13,9 Gew-% des eingesetzten Dieselöls werden in Kondensatbenzin übergeführt, das einen Olefingehalt (nach Kattwinkel) von 64% aufweist. 80,1 % der eingesetzten Dieselöle werden in gasförmige Bestandteile

- 3 -

übergeführt. Das Endgas enthält 70,1 Vol-% Olefine und 10,0 Vol-% gesättigte Kohlenwasserstoffe, sodass das Verhältnis Olefinkohlenwasserstoff: gesättigte Kohlenwasserstoffe gleich 7:1 ist.

Die bei der Vakuum-Aufspaltung des Dieselöls erhaltenen Gase werden anschliessend bei einem Druck von 100 atm und einer Temperatur von 250° über einen mit Silber aktivierten Phosphorsäure-Katalysator geleitet, wobei die in den Gasen enthaltenen Äthylenhomologen zu 90-95% und das Äthylen zu ca 40% polymerisiert werden. Durch Kühlen der Reaktionsgase werden die Polymerisate kondensiert und die im Endgas enthaltenen Olefine gegebenenfalls nach Anreicherung durch eine Ölwäsche in den Polymerisationsprozess zurückgeführt. Das Kondensat (Polymerbenzin) hat einen Siedebeginn von ca 30° und ein Siedende von 240° .

Das Polymerbenzin wird anschliessend bei gewöhnlichem Druck und unter Verwendung eines Kobalt-Thorium-Kieselgur-Katalysators bei einer Temperatur von 200° mit Wasserstoff hydriert und das erhaltene Produkt durch fraktionierte Destillation in eine unterhalb 160° und eine oberhalb 160° siedende Fraktion geteilt. Die bis 160° siedenden hydrierten Polymerbenzine von der Octanzahl 74 zeichnen sich durch eine grosse Bleiempfindlichkeit aus, sodass sie bei einem Zusatz von $0,9 \text{ cbm Pb } (C_2H_5)_4 / 1$ eine Octanzahl von 89-90 aufweisen. Dieses Benzin kann als Fliegerbenzin verwendet werden. Die oberhalb der Schnittgrenze von 160° siedenden Polymerbenzine können z.B. den bei der katalytischen Kohlenoxydumwandlung mit Wasserstoff gewonnenen Benzinen zwecks Verbesserung ihrer Klopffestigkeit zugesetzt werden.

Patentansprüche.

Anspruch 1.

Verfahren zur Überführung beliebiger Kohlenwasserstofffraktionen in einen hochklopffesten, als Fliegerbenzin geeigneten Motortreibstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangskohlenwasserstoffe im Vakuum ohne Anwendung von Katalysatoren bei Temperaturen von $650-800^{\circ}$ in gasförmige Kohlenwasserstoffe aufgespalten werden, die

anschliessend unter Verwendung geeigneter Polymerisationskatalysatoren, erhöhter Drucke und erhöhter Temperaturen zu Polymerbenzinen polymerisiert werden; worauf das Polymerbenzin bei milden Hydrierbedingungen unter Verwendung an sich bekannter Hydrierungskatalysatoren mit Wasserstoff abgesättigt und das Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation in einen als Motortreibstoff brauchbaren und einen höher siedenden Anteil zerlegt wird.

Anspruch 2.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation der gasförmigen Kohlenwasserstoffe unter Verwendung eines mit Silber aktivierten Phosphorsäurekatalysators bei hohen Drücken von beispielsweise 100 atm und erhöhten Temperaturen von beispielsweise 200-250° durchgeführt wird.

Anspruch 3.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Absättigung des Polymerbenzins durch Behandeln mit Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck unter Verwendung eines Kobalt-Thorium-Kieselgur-Katalysators erfolgt.

Anspruch 4.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der fraktionierten Destillation der hydrierten Polymerbenzine die Schnittgrenze bei 160° gelegt wird.