

*Abstr. Chem. 1937*

R421

~~1025~~  
~~1025~~ R351

/Bru/Am.

Oberhausen-Holten, den 18. Juni 1937.

20028

Verfahren zur Herstellung eines klopfesten Treibstoffes. 332

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

Es wurde nun gefunden, daß die bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung erhaltenen Benzinkohlenwasserstoffe in ihrer Gesamtheit in einen Treibstoff von hoher Oktanzahl übergeführt werden können dadurch, daß man die primär anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe in drei Fraktionen aufteilt, von denen die erstere an sich ausreichend klopfest ist, während die zweite Fraktion durch eine Crackreaktion in ein Benzin von höherer Oktanzahl und in gasförmige Olefinkohlenwasserstoffe gespalten wird, während die dritte Fraktion durch eine unter energiereicheren Bedingungen ausgeführte Dampfphasenspaltreaktion oder durch Umsatz mit wasserstoffabgebenden oder wasserstoffaufnehmenden Substanzen in ein aromatenreiches Benzin von entsprechend hoher Oktanzahl umgewandelt wird. Die bei den Crackreaktionen anfallenden gasförmigen Olefinkohlenwasserstoffe werden [gegebenenfalls] zusammen mit den bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung anfallenden Olefingasen [in sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe (Alkohole, Äther, Ketone), so z.B.] durch Verestern und anschließendes Verseifen in ein Alkoholgenisch umgewandelt, welches vorwiegend aus Propyl- und Butylalkohol besteht und sich durch einen besonders hohen Blendwert auszeichnet. Durch Vermischen des als erste Fraktion aus den flüssigen Kohlenoxydhydrierungsprodukten abgetrennten Benzins mit den aus den Olefin-

100009

Kohlenwasserstoffen erhaltenen Alkoholen und [gegebenenfalls] mit den in den beiden Crackreaktionen erhaltenen Benzinen wird ein klopfester Treibstoff erhalten, welcher z.B. beim Zusammenmischen sämtlicher vorstehend erwähnter Anteile eine Oktanzahl von ca. 75 aufweist.

In nachfolgenden sei die Arbeitsweise an einem Beispiel näher erläutert.

Die bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe werden durch Destillation in drei Fraktionen aufgeteilt, von denen die erste bis etwa 120° siedet und eine Oktanzahl von 63 aufweist, während die zweite Fraktion den Siedebereich von etwa 120 bis etwa 210° und die dritte Fraktion den Siedebereich von etwa 210 bis etwa 360° umfaßt. Die beiden letzten Fraktionen machen mengenmäßig etwa je 30 bzw. je 35% der Gesamtproduktion an flüssigen Kohlenwasserstoffen aus. Ferner fallen bei der Kohlenoxydhydrierung noch ca. 8%, bezogen auf die insgesamt erhaltenen Kohlenwasserstoffe, an gasförmigen Kohlenwasserstoffen an, die ungefähr je zur Hälfte aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen.

Die zweite, von etwa 120 bis etwa 210° siedende Fraktion wird bei Temperaturen von ca. 500 - 700° und bei niedrigen Drucken von etwa 2 - 11 Atm. einer Crackreaktion unterworfen. Bei dieser Spaltung fallen ca. 50% Benzinkohlenwasserstoffe von der Oktanzahl 68, 45% gasförmige Olefine und 5% gasförmige Paraffinkohlenwasserstoffe an. Die gasförmigen Olefine bestehen zu etwa 2/3 aus Propylen und Butylen und zu etwa 1/3 aus Äthylen. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden zusammen mit den bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds und den im weiteren Verfahrensverlauf anfallenden Olefingasen gemeinsam in der weiter unten beschriebenen Weise in Alkohole übergeführt.

Die dritte, etwa über 210° siedende Fraktion wird einer Dampfphasenspaltung unterworfen, wobei mit einer Ausbeute von ca. 80% ein weitgehend aromatisches Benzin mit einer Oktanzahl von ca. 75 entsteht. Die Spaltung wird desgleichen im Temperaturbereich von 500 - 700° durchgeführt, während der Druck gegenüber

den Cracken der zweiten Fraktion höher liegt, und es wird vornehmlich bei Drucken zwischen (7) und (15) at gearbeitet,

15 15

Die Überführung der Kohlenwasserstoffe der dritten Fraktion in ein aromatenreiches Benzin kann auch durch eine Druckwärmebehandlung unter Zugabe von wasserstoffabgebenden oder wasserstoffaufnehmenden Substanzen erfolgen. Als wasserstoffarme Produkte kann man Teeröl verwenden, während als wasserstoffabgebende Produkte wasserstoff enthaltende Gase benutzt werden können. Diese Wärmebehandlung erfolgt bei Temperaturen oberhalb 450° und bei sehr hohen Drucken von 100 - 600-at oder noch höher.

Die insgesamt anfallenden Olefine werden unter Verwendung von Mineral- oder organischen Säuren, zweckmäßig unter Verwendung einer ca. 75%-igen Schwefelsäure in die entsprechenden Säureester übergeführt, die anschließend durch Einleiten von Wasserdampf verseift werden. Als Zusatzstoffe zu der angewandten Säure bzw. eines Säuregemisches kommen Kobalt- oder Silberosalze infrage. 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 - 30°.

Aus den primär anfallenden Olefingasen werden, bezogen auf die Gesamtmenge der erhaltenen Treibstoffe, ca. 4% Alkohole gewonnen, während die bei der Crackung der zweiten bzw. dritten Fraktion erhaltenen Crackgase ca. 9% bzw. 2% Alkohole, zusammen somit ca. 15% Alkohole ergeben. Dieses Alkoholgemisch, welches vorwiegend aus Propyl- und Butylalkohol besteht, zeigt in Verbindung mit den anderen, beim Verfahren der Anmeldung anfallenden Treibstoffen den hohen Blendwert von 110°. [Es ist auch möglich, die Olefine in andere Sauerstoffderivate von hohem Blendwert, wie z.B. in Ketone oder Äther zu überführen.]

335

Durch Vermischen der ersten-Benzinfraktion mit einer Oktanzahl von ca. 63 mit dem aus der Kohlenwasserstofffraktion 2 erhaltenen Crackbenzin mit einer Oktanzahl von ca. 68, dem aus der dritten Kohlenwasserstofffraktion erhaltenen, an aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen Crackbenzin mit einer Oktanzahl von ca. 75 und den aus den Olefingasen erhaltenen Alkoholen wird beispielsweise ein Treibstoffgemisch erhalten, welches eine Oktanzahl von 75 aufweist. Die oben genannten vier Komponenten des Treibstoffgemisches sind 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 Blendwert	110
100,0	Teile Treibstoffgemisch mit der Oktanzahl	75.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

Anspruch 1.

Vorfahren zur Herstellung eines klopffesten Treibstoffgemisches aus den bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds erhaltenen Kohlenwasserstoffen durch Aufteilen in Fraktionen, Überführen eines Teiles der Fraktionen bzw. der bei der Aufarbeitung der Fraktionen entstehenden Stoffe in klopffestere Stoffe und Vereinigen der erhaltenen Stoffe [ganz oder teilweise] dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Kohlenoxydhydrierung anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe in ein Leicht-, Mittel- und Schweröl aufgeteilt werden, von denen das Mittelöl unter relativ milden Bedingungen der Temperatur und des Druckes [vornehmlich auf olefinische Kohlenwasserstoffe] gekrackt wird und das Schweröl unter Anwendung schärferer Crackbedingungen in ein an aromatischen Kohlenwasserstoffen reiches Benzin übergeführt wird, während die bei den Crackreaktionen erhaltenen Crackgase [gegebenenfalls] zusammen mit den bei der Kohlenoxydhydrierung primär anfallenden Olefingasen in an sich bekannter Weise durch Verestern und anschließendes Verseifen in ein hauptsächlich aus Propyl- und Butylalkohol

bestehendes Gemisch übergeführt werden, worauf das Leichtöl mit den bei den Crackreaktionen erhaltenen Benzinen und den aus den Olofingasen erhaltenen Alkoholen vermischt wird.

Anspruch 2.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Crackung der zweiten Fraktion bei Temperaturen von etwa 500-700° und Drucken von etwa 2 bis etwa 11 Atm. erfolgt.

Anspruch 3.

Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Crackung der dritten Fraktion in der Dampfphase unter teilweiser Rückführung der für sich auf oberhalb der Spalttemperatur liegenden Temperaturen aufgeheizten Crackgase im Temperaturbereich von ca. 500 bis 700° und bei Drucken von [7] bis [15] Atm erfolgt.

Anspruch 4.

Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Überführung der dritten Kohlenwasserstofffraktion in ein aromatenreiches Benzin durch Umsetzung mit wasserstoffabgebenden oder wasserstoffaufnehmenden Substanzen bei Temperaturen oberhalb 450° und bei hohen Drucken von 100 bis 600 Atm. oder mehr erfolgt.