

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

00002419

Unser Zeichen: O.Z. 13916

Ludwigshafen a. Rhein, den 13. Januar 1943 Hb/R.

Verfahren zur Gewinnung von Motortreibstoffen.

Bei der katalytischen Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Druck zwecks Gewinnung mehrgliedriger Alkohole, insbesondere des Isobutylalkohols, fallen neben Methanol und dem gewünschten Isobutylalkohol bekanntlich auch beträchtliche Mengen höhersiedender Fraktionen an, die in der Hauptsache höhere Alkohole enthalten ("Nachlaufalkohole"). Diese über dem Isobutylalkohol siedenden Fraktionen können durch Dehydratisierung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Wird diese Dehydratisierung unter hydrierenden Bedingungen ausgeführt, so erhält man Kohlenwasserstoffgemische, die als Motortreibstoffe ohne weiteres verwertbar sind. Man arbeitet hierbei im allgemeinen unter Wasserstoffdrücken von etwa 200 at bei etwa 400° in Gegenwart der bekannten Druckhydrierungskatalysatoren, insbesondere der Sulfide der Metalle der 6. Gruppe, zweckmässig zusammen mit solchen der 8. Gruppe, des periodischen Systems.

Das für die obige Synthese erforderliche Synthesegas wird aus Koks gewonnen, der beispielsweise durch Schwelung von Stein- oder Braunkohle erhalten wurde. Bei dieser Schwelung fallen übelriechende, dunkel gefärbte Rohbenzine an, die bekanntlich als solche nicht als Motortreibstoffe zu gebrauchen sind, sondern erst einer tiefgreifenden Raffination bedürfen. Man hat vorgeschlagen,

13916

- 2 -

diese Raffination katalytisch unter Druck in Anwesenheit von Wasserstoff vorzunehmen, wobei je nach den Arbeitsbedingungen mehr oder weniger klopffeste Benzine erhalten wurden.

Es wurde nun gefunden, dass man zu vorzüglichen Motortreibstoffen gelangt, wenn man die durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Druck gewonnenen mehrgliedrigen Alkohole zusammen mit solchen Rohbenzinen, die durch Schwelen oder Verkoken von Stein- oder Braunkohle gewonnen wurden, in Gegenwart von Wasserstoff oder wasserstoffabgebenden Gasen unter hydrierenden Bedingungen und erhöhtem Druck unter Vermeidung einer Spaltung über hydrierende Katalysatoren leitet, und weiterhin, dass die Beschaffenheit der in dieser Weise erhaltenen Motortreibstoffe etwa der der Hochleistungsflugbenzine entspricht, wenn man dabei unter mässigem Druck, vorzugsweise 40 bis 70 at, und mit geringem Partialdruck, zweckmässig 0,5 bis 3 at, der umzuwandelnden Ausgangsstoffe arbeitet und als Katalysatoren Sulfide oder Oxyde der Metalle der 6. oder 8. Gruppe, gegebenenfalls in Mischung mit Oxyden der 2. bis 5. Gruppe, des periodischen Systems als Katalysatoren verwendet.

Es war überraschend, dass zwei so verschiedenartige Vorgänge, wie sie die hydrierende Dehydratisierung der Isobutylöle einerseits und die Raffinierung der Schwelbenzine andererseits sind, in einem einzigen Arbeitsgang unter den gleichen Bedingungen und mit dem gleichen Katalysator, dazu noch unter Gewinnung besonders wertvoller Benzine, ausgeführt werden konnten.

Die neue Arbeitsweise hat den grossen technischen Vorteil der Einsparung einer Anlage und bringt gleichzeitig für die Beschaffenheit der Erzeugnisse bedeutende Verbesserungen.

Während die aus den Alkoholen für sich erhaltenen Benzine übermässig leicht sieden, enthalten die durch eine katalytische Druckraffination für sich erhaltenen Schwelbenzine, sofern man dabei eine Spaltung und dadurch bedingte Vergasung vermeidet, zu geringe Mengen genügend leichtsiedender (unter 100° siedender) Anteile. Die vorliegende Arbeitsweise beseitigt ohne weiteres diese beiden Mängel. Ausserdem ist, insbesondere wenn man unter den oben angeführten bestimmten Reaktionsbedingungen arbeitet, der Aromatengehalt der erhaltenen Benzine höher, als zu erwarten war. Offenbar tritt zu einem Teil eine Alkylierung der im Schwelbenzin vorhandenen ringförmigen Kohlenwasserstoffe durch die bei der Dehydratisierung der Alkohole primär entstehenden Olefine ein.

Durch geeignete Mischung der beiden Ausgangsstoffe hat man es in der Hand, zu Treibstoffen zu kommen, die einerseits durch ihre Oktanzahl und das Überladeverhalten und andererseits ihre sonstigen Eigenschaften, wie Lagerbeständigkeit, Siedeverlauf u.dgl., den Anforderungen an Hochleistungsflugtreibstoffen Genüge leisten.

Beispiel 1.

2 Gewichtsteile sog. Nachlaufalkohole der Isobutylölsynthese vom Siedebereich 100 bis 170° werden gemischt mit 1 Gewichtsteil eines bei der Schwelung von Steinkohle erhaltenen Schwelbenzins vom Siedebereich 100 bis 210° . Diese Mischung wird bei 400° mit Wasserstoff unter 200 at Gesamtdruck über einen Katalysator geschickt, der aus 2 Teilen Wolframsulfid und 1 Teil Nickelsulfid besteht, mit einer Belastung von 1 kg Einspritzmischung je Liter Katalysatorraum und Stunde. Man erhält mit einer fast theoretischen Ausbeute ein Benzin mit einer Oktanzahl von 68, das allen Anforderungen eines guten Motorenbenzins vollauf Genüge leistet.

Beispiel 2.

Eine Mischung von 2 Gewichtsteilen der Nachlaufalkohole gemäss Beispiel 1 und 1 Gewichtsteil eines bei 185° abgeschnittenen Schwelbenzins der gleichen Herkunft wie in Beispiel 1 wird in Anwesenheit von Wasserstoff über den gleichen Katalysator bei 440° und 50 at Gesamtdruck geführt, und zwar so, dass auf 1 Liter Katalysatorraum 0,75 kg des Gemisches zusammen mit 4 cbm Wasserstoff (bei gewöhnlichem Druck und kalt gemessen) kommen. Es wird ein Benzin mit einer Oktanzahl (Motor-Methode) 73 erhalten, das nach Zusatz von 0,12 % Bleitetraäthyl die Oktanzahl 91 aufweist. Die hohen Anforderungen, die an ein Hochleistungsflugbenzin gestellt werden (spez. Ges., Siedeverlauf, Jodzahl, Gumbildung, Bleibombentest, Schwefelgehalt) werden restlos erfüllt.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Gewinnung von Motortreibstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Druck gewonnene mehrgliedrige Alkohole zusammen mit Rohbenzinen, die durch Schwelen oder Verkoken von Stein- oder Braunkohle gewonnen wurden, in Gegenwart von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen oder wasserstoffabgebenden Gasen unter hydrierenden Bedingungen und erhöhtem Druck unter Vermeidung einer Spaltung über hydrierende Katalysatoren leitet.

2.) Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Gewinnung von hochklopfesten Treibstoffen unter mässigem Gesamtdruck, vorzugsweise 40 bis 70 at, und mit geringem Partialdruck, zweckmässig 0,5 bis 3 at, der umzuwandelnden Ausgangsstoffe arbeitet und Sulfide oder Oxyde der Metalle der 6. oder 8. Gruppe, gegebenenfalls in Mischung mit Oxyden der Metalle der 2. bis 5. Gruppe, des periodischen Systems, als Katalysatoren verwendet.