

Industrielle Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
V/Tr/Arg.

Oberhausen-Holten, den 14.4.1938.

01552

Verfahren zur Herstellung eines klopfesten Motortreibstoffes.

Bei der an sich bekannten katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen, z.B. nach dem bekannten Verfahren von Fischer-Tropsch, erhält man zwar Benzine von noch ausreichendem Klopfwert, jedoch liegen die Benzine in einem für die Verwendung schon nicht mehr günstig niedrigen Siedebereich. Sie weisen infolgedessen auch ein niedriges spez. Gewicht auf, das einen verhältnismäßig niedrigen Literheizwert bedingt.

Es wurde nun gefunden, daß das Benzin in diesen Eigenschaften wesentlich dadurch verbessert werden kann, daß man die gerade in den niedrigen, vornehmlich bis  $70^{\circ}$  siedenden Fraktionen besonders reichlich enthaltenen Monoolefine durch Dimerisation in höher siedende Benzine umwandelt. Man erhält durch die Polymerisation ein Produkt von hohem Blendwert, so daß beim Vermischen dieses Polymerbenzins mit dem getoppten Restbenzin ein Motortreibstoff erhalten wird, der sich durch gute Klopfestigkeit bei günstiger Siedelage und verbesserten Literheizwert auszeichnet. Wesentlich für die Erfindung ist, daß nicht nur etwa die gasförmigen Olefine auf Polymerbenzine verarbeitet werden, sondern daß die bis  $70^{\circ}$  siedenden Bestandteile des Rohbenzins mit den unter Normalbedingungen schon flüssigen Olefinen zu der Erzeugung des Polymerbenzins benutzt werden. Ferner ist es vorteilhaft, die Polymerisation in Gegenwart von Katalysatoren, insbesondere von Phosphorsäurekatalysatoren bei Temperaturen von ca  $200^{\circ}$  unter Druck durchzuführen.

Da bei der Fischer-Tropsch-Synthese in der üblichen Ausführungsform neben den benzinartigen bis  $200^{\circ}$  siedenden Kohlenwasserstoffen ca. 40% über  $200^{\circ}$  siedende Kohlenwasserstoffe höheren Molekulargewichtes bis zu den Paraffinen hinauf anfallen, ist es im Hinblick auf die Erreichung einer möglichst hohen Ausbeute an Motortreibstoffen wünschenswert, die Synthese auf niedrig molekulare Kohlenwasserstoffe abzustellen. Die Mittel hierzu sind die Anwendung verdünnter Katalysatoren, die Führung der Reaktionsgase im Kreislauf und die Durchführung der Synthese unter Druck sowie die Verwendung von Kohlenwasserstoffgemischen, die Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 enthalten. Unter diesen Umständen wird die Siedelage der gesamten Produkte wesentlich erniedrigt. Gleichzeitig fällt ein höherer Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen an. Mit der Erniedrigung der Siedelage fallen aber Benzine an, die in ihrem Siedeverhalten und damit in ihrem spezifischen Gewicht und ihrem Literheizwert besonders ungünstig liegen. Es ist also bei diesem Verfahren noch mehr die Notwendigkeit gegeben, die Siedelage der primär entstehenden Benzine zu verbessern. Mit besonderem Vorteil können daher diese Produkte durch Polymerisation der niedrig siedenden Anteile in der oben schon geschilderten Weise verbessert werden, zumal sich die Konstitution gerade dieser Olefine als für die Polymerisation besonders geeignet gezeigt hat, denn die Olefine weisen einen besonders hohen Gehalt an endständigen Doppelbindungen auf. Andererseits ist allerdings durch diesen hohen Gehalt an endständigen Doppelbindungen die Oktanzahl der entstehenden Syntheseprodukte wesentlich niedriger, als wenn mittelständige Doppelbindungen anwesend wären, wie sie beispielsweise bei den

~~Produkten der Kataldrucksynthese vornehmlich entstehen.~~

Es wurde weiter erkannt, dass man diesen Mangel der primären Synthese-Produkte in vorzüglicher Weise beheben kann, wenn man die Produkte in gasförmigen Zustand über Bleicherde und zwar vornehmlich über mit Säure aktivierten Erden, wie sie beispielsweise aus den deutschen Bleicherdevorkommen hergestellt werden, leitet. Man wendet hierbei zweckmässig Drucke bis zu 5 Atm. an, kann aber auch bei normalem Druck arbeiten. Als Temperaturen haben sich Temperaturen um  $200^{\circ}$  als zweckmässig erwiesen. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, dass die Produkte durch die Behandlung nicht in ihren harzbildenden Eigenschaften oder in ihrem Harzbildungsgehalt verändert werden, da die Produkte von vornherein von allen derartigen Substanzen frei sind. Vielmehr wird durch die Behandlung erreicht, daß die ursprünglichen endständigen Doppelbindungen zur Mitte hin verlagert werden. Durch diese chemische Veränderung wird ein so starker Oktanzahleffekt hervorgerufen, wie man ihn sonst nur durch verlustreiche Krackoperationen erreichen kann. Beispielsweise werden Oktanzahlverbesserungen bis zu 20 Oktanzahleinheiten erreicht. Mit besonderem Vorteil wirkt sich die Behandlung für die nicht zur Polymerisation gelangenden Anteile aus. Je nach der Siedelage des Primärbenzins und der gewünschten Siedelage des Endprodukts können aber auch Anteile der unter  $70^{\circ}$  siedenden Primärprodukte durch die Behandlung mit Bleicherde in ihrem Oktanwert verbessert werden.

Zur Lösung der Aufgabe, die gesamten bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Primärprodukte in hochwertige Motortreibstoffe umzuwandeln, hat es sich ferner auch noch als vorteilhaft erwiesen, die über  $200^{\circ}$  siedenden Anteile der Primärprodukte in einem besonderen Krackverfahren so zu spalten, daß eine beson-

ders hohe Ausbeute an monoolefinischen Krackbenzinen entsteht, und zwar entstehen diese monoolefinischen Krackbenzine unter milden Krackbedingungen mit besserer Ausbeute, als wenn man beim Krackvorgang auf hohe Oktanzahlen hin arbeitet. Man unterwirft anschließend an den Krackvorgang die bis  $70^{\circ}$  siedenden Krackprodukte einem Polymerisationsverfahren, wie es oben geschildert ist, während die über  $70^{\circ}$  siedenden Krackprodukte einer Nachbehandlung mit Bleicherden der oben schon angeführten Art unterzogen werden. Während normale Krackbenzine bei dieser Behandlung keine nennenswerte Steigerung der Oktanzahl erfahren, ergeben die speziellen Krackbenzine ähnlich hohe Oktanzahlsteigerungen von ca. 15 bis 20 Einheiten. Auch hier können Anteile der unter  $70^{\circ}$  siedenden Produkte für die Bleicherdennachbehandlung gegebenenfalls mitherangezogen werden, wenn die Siedelage der Benzine es zuläßt. Zweckmäßig werden alle in der vorstehend beschriebenen Weise erhaltenen Benzine zusammengemischt. Man erhält somit bei der Kombination dieses Krackverfahrens mit der nachgeschalteten Polymerisation und Nachbehandlungsstufe mit höchstmöglicher Ausbeute einen Motortreibstoff von ausgezeichneter Qualität. Eine zweckmäßige Durchführungsform des Krackverfahrens sei an einem Beispiel näher erläutert.

#### B e i s p i e l .

Durch einen Krackofen, in dem sich 72 in Serien geschaltete Rohre von 2,60 m Länge und 25 mm lichtigem Durchmesser befinden, wird pro Stunde bei 10 at Druck 250 Liter eines über  $200^{\circ}$  siedenden Primärprodukts der Fischer-Tropsch-Synthese eingepumpt. Die Heizung des Ofens erfolgt durch Rauchgasumwälzung bei einer Heizgastemperatur von ca.  $550^{\circ}$  an der heißesten Stelle ohne Verwendung einer Strahlungszone. Unmittelbar hinter den Rohren

wird das Material in einer Blase abdestilliert, in der sich die schwersten Asphaltanteile von ca. 0,1% des Frischmaterials absetzen. Das Material wird weiterhin in einer Kolonne fraktioniert. Der Schnitt wird dabei so gelegt, daß der Endpunkt der abdestillierten Krackbenzine nicht wesentlich über den Anfangspunkt des eingesetzten Frischmaterials liegt. In einer Seitenkolonne wird durch Einblasen von Wasserdampf der Kolonnenrücklauf vom Asphalt befreit und wieder in die Krackcharge eingesetzt. Das in den Ofen eintretende Krackmaterial wird durch Wärmeaustausch auf ca. 200° vorgewärmt. Die Temperatur des Krackmaterials in der Krackzone liegt bei ca. 500°. Es wird zweckmäßig mit einem Rücklaufverhältnis von 1 : 4 gearbeitet. Bei diesem Krackverfahren entstehen ca. 75 - 78% bei normaler Temperatur flüssige Benzine, die bis zu 80% Monoolefine enthalten.

#### P a t e n t a n s p r ü c h e .

- 1) Verfahren zur weitgehenden Aufarbeitung der bei der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff anfallenden Kohlenwasserstoffe in Motortreibstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die bis 70° siedenden olefinischen Anteile vorzugsweise katalytisch unter Verwendung z.B. von Phosphorsäurekontakten in Polymerbenzine übergeführt werden, worauf das Polymerbenzin zweckmäßig mit dem nicht umgewandelten Restbenzin vereinigt wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gase unter Druck, unter Kreislaufführung der Gase bei einem Verhältnis des Kohlenoxyds mit Wasserstoff von 1 : 1 und unter Verwendung verdünnter Katalysatoren durchgeführt wird.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die über 200° siedenden Anteile der Erzeugnisse der Benzinsynthese einer Krackung unter milden Bedingungen unterwor-

01557

- 6 -

fen werden, worauf die bis  $70^{\circ}$  siedenden Anteile der Krackbenzine einer Polymerisation und zwar vorzugsweise katalytisch z.B. unter Anwendung von Phosphorsäurekontakten unterworfen werden.

4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Krackung anfallenden Olefine mit endständiger Doppelbindung durch katalytische Behandlung, beispielsweise mit aktivierter Bleicherde, in Olefine mit zur Mitte hin verlagter Doppelbindung übergeführt werden.

**RUHCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT**