

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Pat. Abt. Ham/Su.
R 533

Oberhausen-Holtten, 2. September 1940

Verfahren zur Herstellung von
Hochleistungskraftstoffen.

Die Primärprodukte der Kohlenoxydhydrierung besitzen im allgemeinen eine nur geringe Klopfestigkeit, die zur ausreichenden Steigerung der Motorkompression und damit der Motorleistung nicht ausreicht. Durch Dehydrierung, Aromatisierung oder Isomerisierung kann man den Klopfwert synthetischer Benzine in an sich bekannter Weise weitgehend verbessern. Hierbei ergeben sich jedoch nur unbefriedigende Ausbeuten, wenn auf die speziellen Eigenschaften der im synthetischen Kohlenwasserstoffgemisch vorhandenen Einzelfraktionen nicht ausreichend Rücksicht genommen wird. Außerdem sind im allgemeinen die Behandlungskosten zu hoch.

Es wurde gefunden, daß überraschend hochwertige Kraftstoffe erzielbar sind, wenn man in den durch Kohlenoxydhydrierung synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoffgemischen die C₄- und C₅- bzw. C₃ - C₆-Fraktion polymerisiert und gegebenenfalls hydriert, während die C₇- und C₈-, eventuell auch die C₉- und C₁₀-Fraktion einer aromatisierenden Behandlung unterworfen wird. Die derart verbehandelten Einzelfraktionen werden sodann in bestimmtem Verhältnis wieder zusammengemischt. Man kann auf diese Weise jede Fraktion der ihrer Siedelage entsprechenden am besten geeigneten Behandlung unterwerfen und hierdurch hohe Klopfestigkeit bei geringsten Verarbeitungskosten erzielen.

Besonders vorteilhaft gestaltet sich diese Arbeitsweise, wenn die Kohlenoxydhydrierung mit Wassergas im Kreislauf durchgeführt wird. Weitere Vorteile ergeben sich, wenn man die zur Verarbeitung kommenden Einzelfraktionen einer isomerisierenden Vorbehandlung unterwirft. Die Steigerung des Flugkraftstoffanfalles ergibt sich dadurch, daß die bei

der Verarbeitung der über 150° siedenden Primärprodukte durch thermische bezw. katalytische Spaltung anfallenden C_3 - C_5 -Olefine ebenfalls der Polymerisation zugeführt werden.

Die in der üblichen Weise destillativ abgetrennten C_3 - bis C_6 -Fraktionen, die je nach Art der Synthesebedingungen bis zu 70 % Olefine enthalten, werden in der üblichen Weise mit Phosphorsäurekontakten behandelt. Hierbei ergeben sich Polymerbenzine im Siedebereich von $50 - 175^{\circ}C$, die mit Hilfe von Nickelkontakten hydriert werden können. Die oberhalb der zur Polymerisation verwendeten niedrigsiedenden Fraktionen herausgeschnittenen C_7 - bis C_{10} -Fraktionen werden der Aromatisierung unterworfen. Man verwendet hierzu am besten einen Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kontakt, über den die Kohlenwasserstoffdämpfe bei etwa $450 - 500^{\circ}C$ geleitet werden. Aus dem entstehenden Aromatengemisch werden die gebildeten Aromaten durch Feindestillation isoliert.

Zur Erzielung des erfindungsgemäßen Hochleistungskraftstoffes mischt man etwa 60 - 80 % des durch Polymerisation mit gegebenenfalls anschließender katalytischer Hydrierung erhaltenen Polymerbenzines mit 20 - 40 % der bei der Aromatisierung erzielten Aromaten zusammen. Die Aromaten können hierbei zu etwa 50 - 60 % mit Flugmotorenbenzol verschnitten werden, das man anderen Quellen entnimmt oder durch gesonderte aromatisierende Behandlung der eigens hierfür herausgeschnittenen C_6 -Fraktion gewinnt.

Der Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ist beispielsweise aus folgenden Zahlen ersichtlich.

Wird die Kohlenoxydhydrierung in der üblichen Weise mit geradem Durchgang des Synthesegases unter Verwendung eines Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontaktes durchgeführt, so besitzt das dabei gewonnene Benzin der Siedegrenzen $50 - 200^{\circ}C$ einen Oktanwert von ca. 20 - 30 (Motormethode). Bei Verwendung von Wassergas und Kreislauführung der Synthesegase (Rücklaufverhältnis 1 : 1) steigt der Oktanwert auf ca. 30 - 40 an. Behandelt man demgegenüber die C_3 - bis C_6 -Fraktion bzw.

die C₇- bis C₁₀-Fraktion in der angegebenen Weise mit nachfolgender Zusammenmischung der Behandlungsprodukte, so erhält man nach der Hydrierung im ersten Falle eine Oktanzahl von ca. 60 - 70, während im zweiten Fall, d.h. bei Wassergasverwendung und Kreislaufführung der Synthesegase, mit der erfindungsgemäßen Arbeitsweise sogar eine Oktanzahl von 70 - 80 erzielt ist. Besonders hervorzuheben ist die hohe Bleiempfindlichkeit der beiden letzten vollkommen gesättigten Benzine. Nach Zugabe von 0,9 ccm Bleitetraäthyl/Liter steigt die Oktanzahl um ca. 15 - 20 Einheiten. Bei den unbehandelten beiden ersten Benzinen sind dagegen nur Steigerungen von ca. 10 - 12 Einheiten beobachtet worden.

Neben hohen Klopfwerten zeigen die durch Polymerisation der C₃- bis C₆-Fraktion und Aromatisierung der C₇- bis C₁₀-Fraktion erhaltenen Mischbenzine eine bemerkenswert hohe Überladefähigkeit, die auf dem bisherigen Wege mit Hilfe von Kohlenoxydhydrierungsprodukten nicht erreichbar ist.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung von Hochleistungskraftstoffen aus Produkten der Kohlenoxydhydrierung, dadurch gekennzeichnet, daß man die C₃- bis C₆-Fraktion der Primärprodukte polymerisiert und gegebenenfalls hydriert und die C₇- bis C₁₀-Fraktion aromatisiert, worauf die dabei erhaltenen Behandlungsprodukte zusammengesetzt werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlenoxydhydrierungsprodukte verwendet, die mit Wassergas und Kreislaufführung der Synthesegase erhalten wurden.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die zur Verarbeitung kommenden Einzelfractionen oder das als Ausgangsmaterial verwendete Primärgemisch einer isomerisierend wirkenden Behandlung unterworfen wird.

4.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man etwa 60 - 80 % der bei der Polymerisation der C_3 - bis C_6 -Fraktion erhaltenen Polymerbenzine mit etwa 20 - 40 % der durch Aromatisierung der C_7 -Fraktion erhaltenen Produkte zusammenmischt.

5.) Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die aromatisierte C_7 - bis C_{10} -Fraktion teilweise durch Benzol oder aromatisierte C_6 -Fraktionen ersetzt.