



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.
PATENTSCHRIFT N^R. 147493.

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-G. M. B. H. IN MÜLHEIM-RUHR (DEUTSCHES REICH).
Verfahren zur Aufarbeitung der Produkte der Benzinsynthese aus den Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff zu klopfestem Benzin und hochwertigen Schmierölen.

Angemeldet am 17. Juli 1935; Priorität der Anmeldung im Deutschen Reich vom 19. Juli 1934 beansprucht.
Beginn der Patentdauer: 15. Juni 1936.

Es ist bekannt, daß bei der Synthese von Benzin bei gewöhnlichem Druck aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ein Rohprodukt aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen der verschiedensten Siedepunkte erhalten wird, welches neben Monoolefinen vorwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, wie Gasol, Leichtbenzin, Schwerbenzin, Leuchtöl, Heizöl und festes Paraffin. Es liegt im Charakter dieser Produkte begründet, daß die erhaltenen Benzinarten den heutigen hohen Ansprüchen an Klopfestigkeit nur bis zu einem Siedepunkt von zirka 100° genügen, selbst dann, wenn man durch Wahl der Darstellungsbedingungen die Gaszusammensetzung und Art des Katalysators dafür sorgt, daß möglichst viel Monoolefine in dem Benzin enthalten sind. Andererseits hat sich gezeigt [vgl. Brennstoffchemie 15, 229 (1934)], daß sich aus den Monoolefinen der Fraktion zwischen 100 und 250° und darüber durch Kondensationsmittel besonders hochwertige Schmieröle herstellen lassen. Um nun möglichst die gesamten Produkte der Benzinsynthese in die besonders gewünschten Stoffe, nämlich klopfestes Benzin und hochwertige Schmieröle, aufzuarbeiten, hat sich folgende Arbeitsweise als besonders vorteilhaft erwiesen.

Aus dem Rohprodukt der Benzinsynthese wird zunächst das Leichtbenzin bis etwa 100° siedend abgetrennt. Dann wird das höher siedende, sei es durch Destillation, sei es auf andere Weise, von festem Paraffin befreit, z. B. durch Abkühlen oder durch Lösungsmittel oder durch thermische Behandlung. Aus den in diesen höher siedenden Bestandteilen enthaltenen Olefinen werden entweder direkt oder nach Verdünnen oder nach einem Anreicherungsprozeß Schmieröle von niedrigem Stockpunkt durch Einwirkung von Kondensationsmitteln hergestellt. Die Herstellung der Schmieröle in diesem Stadium ist wichtig, weil zu diesem Zeitpunkte, nämlich vor der Crackung, noch keine andern Bestandteile, wie z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, vorhanden sind, die der Einwirkung eines Kondensationsmittels, wie z. B. des Aluminiumchlorids, unterliegen und sich dem Schmieröl unter Verschlechterung seiner Eigenschaften beigesellen würden. Alsdann erfolgt eine Destillation zweckmäßigerweise unter Anwendung von Vakuum, bei welcher die Schmieröle zurückbleiben. Das Destillat wird eventuell unter Zugabe des vor der Schmierölerstellung abgetrennten Weichparaffins irgendeinem Crackprozeß unterworfen, welcher klopfeste Benzine zu bilden imstande ist. Das eingangs erwähnte Leichtbenzin und das entstandene Crackbenzin können dann in beliebigem Verhältnis gemischt oder auch getrennt Verwendung finden, je nachdem, welche Benzinsorten gewünscht werden. Durch diese Arbeitsweise läßt sich erreichen, daß, abgesehen von einem kleinen vom Crackprozeß stammenden Ölrückstand, die ganzen flüssigen Rohprodukte der Benzinsynthese zu klopfestem Benzin und zu hochwertigen Schmierölen aufgearbeitet werden.

Nach dieser Arbeitsweise wird primär ein Leichtbenzin von einer Klopfestigkeit gleich der des Baku-benzins erhalten, ferner werden Crackbenzine mit einer Oktanzahl von über 70 gewonnen und schließlich liefert die geschilderte kombinierte Arbeitsweise hochwertige Schmieröle mit Viskositätsprofilhöhen zwischen 1-6 und 2-6, deren absolute Viskosität lediglich eine Frage der Konzentrierung durch Destillation ist. Die Erfindung sei an Hand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert: Zur Aufarbeitung werden 100 kg eines Rohproduktes verwandt, das bei gewöhnlichem Druck aus Wassergas über einen aus Kobaltmetall und Zinkoxyd bestehenden Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von zirka 200° C hergestellt worden ist. Das wasserhelle Produkt hat ein spezifisches Gewicht von 0,72 bei 20° C und besteht zu etwa 45% aus Olefinkohlenwasserstoffen. Zunächst wird bei gewöhnlichem Druck aus einer schmiedeeisernen Destillierblase abdestilliert, bis die Dampftemperatur 125° beträgt. Auf diese Weise werden

49 kg eines Leichtbenzins erhalten, das ein spezifisches Gewicht von 0.87 bei 20° C und einen Olefingehalt von 60 Volumenprozent aufweist. Die Oktanzahl, bestimmt nach der CFR-Motormethode, beträgt 65. Die Destillation des Rohrproduktes wird dann bis zu einer Dampftemperatur von 250° C fortgesetzt, wobei 37 kg eines Schwerbenzindestillates erhalten werden. Der Destillationsrückstand in einer Menge

5 von 21 kg erstarrt infolge des hohen Gehaltes an Weichparaffin beim Erkalten zu einem Paraffingatsch. Das Schwerbenzindestillat vom spezifischen Gewicht 0.74 weist einen Olefingehalt von 40% auf und wird in der nachstehend beschriebenen Weise auf Schmieröl verarbeitet. Das Produkt wird in einem mit gut wirkendem Rührer versehenen eisernen Polymerisationsgefäß zunächst bei Raumtemperatur mit 1 kg wasserfreiem technischem Aluminiumchlorid versetzt und dann die Reaktionstemperatur inner-

10 halb von zwei Stunden auf 120° C gesteigert. Bei dieser Temperatur wird weitere sechs Stunden gut durchgerührt und dann erkalten gelassen. Das Reaktionsprodukt trennt sich dabei in zwei Schichten, von denen die untere aus einer Aluminiumchlorid-Additionsverbindung besteht, die als Katalysator für weitere Umsetzungen Verwendung finden kann. Zur Gewinnung des Schmieröls wird die obere Öl-

15 schiebt zunächst mit etwa 1% Bleicherde gereinigt und dann der Destillation unterworfen. Diese wird bis zu einer Dampftemperatur von 250° C bei gewöhnlichem Druck und anschließend im Vakuum bei 15 mm Hg bis auf 200° C Dampftemperatur durchgeföhrt. Dabei werden 25 kg eines Destillates erhalten, das fast keine Olefinkohlenwasserstoffe mehr enthält und zur Umwandlung in klopfestes Benzin mit dem

20 hochsiedenden Rückstand der ersten Destillation vereinigt wird. Bei der Vakuumdestillation verbleiben als Rückstand 10.5 kg eines Schmieröls mit folgenden Eigenschaften: spez. Gewicht bei 20° C 0.840, Viskosität 20.80° E bei 20° C respektive 4.66° E bei 50° C, Viskositätspolhöhe 1.90, Stockpunkt minus 36° C.

Zwecks Umwandlung in klopfestes Benzin wird der bei der ersten Destillation erhaltene weichparaffinhaltige Rückstand in einer Menge von 21 kg mit dem von der Schmierölherstellung herrührenden olefinarmen Destillat (25 kg) vereinigt und einem Crackprozeß unterworfen. Dabei werden 39 kg eines Crackbenzins erhalten, dessen Oktanzahl 75 beträgt.

25 Durch die Aufarbeitung des Rohrproduktes der Benzinsynthese nach dem der vorliegenden Erfindung zugrunde liegenden Verfahren gelingt es also, aus dem Rohrprodukt der Benzinsynthese 42 Gewichtsprozent Primärbenzin mit der Oktanzahl 65, 39 Gewichtsprozent Crackbenzin mit der Oktanzahl 75 und 10.5 Gewichtsprozent hochwertiges Schmieröl mit der Viskositätspolhöhe 1.90 zu erhalten.

PATENT-ANSPRUCH:

30 Verfahren zur Aufarbeitung der Produkte der Benzinsynthese aus den Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu klopfestem Benzin und hochwertigen Schmierölen durch Abtrennung der an sich schon hinreichenden klopfesten Leichtbenzine bis zu 100° C oder wenig darüber und durch Cracken der höher siedenden Bestandteile zu klopfestem Benzin, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Crackung die in den höher siedenden Bestandteilen enthaltenen Monoolefine nach Abtrennung des Paraffins in bekannter Weise zu Schmierölen polymerisiert werden.