

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

00403

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
29. NOVEMBER 1944

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 745 558

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 1<sup>05</sup>

I 67073 IVd/12<sup>o</sup>

Die Angabe des Patentinhabers und des Erfinders unterbleibt  
(VO. vom 15. 1. 44 — RGBl. II S. 5)

Verfahren zur Herstellung klopfester Benzine aus Kohlenwasserstoffgemischen

Patentiert im Deutschen Reich vom 26. Mai 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 9. November 1944

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Es ist bekannt, Mittelöle durch Druck-  
hydrierung, insbesondere unter aromatisieren-  
den Bedingungen, in einen klopfesten Treib-  
stoff überzuführen. Das bei einmaligem  
5 Durchgang des Mittelöls durch das Reak-  
tionsgefäß entstehende Reaktionserzeugnis be-  
steht aus Benzin oder Mittelöl. Das Mittelöl  
wird durch Destillation oder fraktionierte Kon-  
densation von dem Benzin abgetrennt; es wird  
10 in der Regel zusammen mit frischem Mittelöl  
dem Reaktionsgefäß wieder zugeführt.

Es wurde nun gefunden, daß die Ausbeute  
und Beschaffenheit des Benzins bei diesem  
Verfahren verbessert wird, wenn das aus Mit-  
15 telöl und Benzin bestehende Reaktionserzeug-  
nis im Siedebereich von etwa 160 bis 200°  
so sorgfältig in Benzin und Mittelöl getrennt  
wird, daß bei der Destillation nach Engler  
der Siedebeginn des Mittelöls mindestens 10°  
20 über dem Endsiedepunkt des Benzins liegt.  
Eine zwischen dem Benzin und Mittelöl sie-  
dende Fraktion wird dabei nicht herausge-  
trennt.

Die Zerlegung des Reaktionserzeugnisses  
erfolgte bisher durch Anwendung einer ge- 25  
wöhnlichen Destillation oder fraktionierten  
Kondensation, wobei aber, wie sich gezeigt  
hat, keine genügend scharfe Trennung in Ben-  
zin und Mittelöl erreicht wird. Unterwirft man  
nämlich die so erhaltenen Fraktionen noch- 30  
mals einer genauen Destillation, so zeigt sich,  
daß die zunächst übergehenden Anteile des  
Mittelöls noch im Siedebereich des Benzins  
und die zuletzt übergehenden Anteile des  
Benzins im Siedebereich des Mittelöls liegen. 35  
Durch die scharfe Trennung wird das Benzin,  
insbesondere hinsichtlich seiner Klopfestig-  
keit, überraschenderweise verbessert.

Um eine genügend scharfe Trennung von  
Benzin und Mittelöl durchzuführen, wie sie 40  
für die Zwecke der vorliegenden Erfindung  
erforderlich ist, verwendet man zweckmäßig  
besonders lange, z. B. mit Füllkörpern oder  
Glockenböden versehene Destillationskolonnen  
und arbeitet mit ausreichendem Rückfluß. Die 45  
Länge der Kolonne und die erforderliche

Rückflußmenge können durch Vorversuche festgestellt werden. Man kann auch andere an sich bekannte, trennscharf arbeitende Kolonnen, z. B. solche, die mit rotierenden Einsätzen oder besonders angebrachten Schikaneblechen oder anderen Einbauten versehen sind, verwenden.

Als Maß für eine ausreichende Schärfe der Fraktionierung dient die Englerdestillation der getrennten Fraktionen. Die Trennung wird, z. B. durch geeignete Rückflußmengen und Destillationsgeschwindigkeit, so eingestellt, daß der Siedebeginn des Mittelöls 10 bis 25°, mitunter noch mehr, über dem zwischen etwa 160 bis 200° liegenden Endsiedepunkt des Benzins liegt.

Man kann auch von dem zu zerlegenden Benzin-Mittelöl-Gemisch eine untere und bzw. oder eine obere Fraktion durch eine grobe Destillation abtrennen und die verbleibende mittlere Fraktion der geschilderten Trennung durch eine Feindestillation unterwerfen. Man hat dann den Vorteil, daß man in diesem Fall nicht das ganze Gemisch der Feindestillation zu unterwerfen braucht. Die erhaltenen Fraktionen werden alsdann in entsprechender Weise wieder miteinander vermischt.

Als Ausgangsstoffe für die spaltende Druckhydrierung kommen vorwiegend Mittelöle in Betracht, die cyclische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Naphthene, enthalten; sie können auch im Benzinbereich siedende Kohlenwasserstoffe enthalten. Vorteilhaft verwendet man solche Kohlenwasserstofföle, z. B. die bei der Druckhydrierung von Steinkohle erhaltenen Mittelöle, deren Wasserstoffgehalt weniger als 11,5%, zweckmäßig weniger als 10%, beträgt. Geeignet sind auch Mittelöle, z. B. aus Steinkohlenteer, die weniger als 8% Wasserstoff enthalten. Die Mittelöle brauchen nicht raffiniert zu sein, sie können Phenole sowie andere Sauerstoffverbindungen oder Stickstoff- oder Schwefelverbindungen enthalten. Auch Gemische von Mittelöl und Schweröl können verwendet werden.

Die Ausgangsstoffe werden zusammen mit Wasserstoff unter einem Druck von 10 at und mehr, z. B. 25 bis 80 at, insbesondere aber bei 200 bis 700 at und mehr, bei einer Temperatur von 350 bis 550°, insbesondere 450 bis 530°, über einen Katalysator geleitet, der mindestens eine Verbindung eines Metalls der 5. bis 8. Gruppe des periodischen Systems enthält oder daraus besteht. Vorteilhaft verwendet man die Oxyde oder Sulfide von Vanadin, Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Nickel oder Kobalt, zweckmäßig im Gemisch miteinander, wobei im allgemeinen die Verbindungen der Metalle der 5. und 6. Gruppe in kleinen Mengen, d. h. weniger als 30%, z. B. 5 bis 20%, bezogen auf den fertigen

Katalysator, angewandt werden. Diese Katalysatoren kann man auf Trägern, wie künstlichen oder natürlichen Aluminium- und bzw. oder Magnesiumsilicaten, Tonerde, Magnesia, Kiesegel, aktiver Kohle und ähnlichen Stoffen, anwenden.

### Beispiel

Ein durch spaltende Druckhydrierung von Steinkohle bei 475° und 700 at und übliche Destillation erhaltenes Mittelöl vom Siedebereich 170 bis 325° mit 9,1% Wasserstoff wird bei 500° und 250 at Wasserstoffdruck über einen aus Eisensulfid und Wolframsulfid auf aktive Kohle bestehenden Katalysator mit einem Durchsatz von 1,2 kg je Liter Katalysatorraum und Stunde geleitet. Das Reaktionserzeugnis enthält Benzin und Mittelöl. Es wird durch sorgfältige Fraktionierung mit starkem Rückfluß in einer kontinuierlich arbeitenden Destillationsanlage mit Röhrenvorheizer und 5 m langer Raschigringkolonne in 47% Benzin mit einem Siedepunkt von 186° nach Engler und 53% Mittelöl zerlegt. Die Mittelölfraction wird in das Reaktionsgefäß zur Druckhydrierung zurückgeführt. Das Benzin enthält 54% aromatische Kohlenwasserstoffe und hat die Oktanzahl 92; der Gasverlust, auf Benzin und Gas bezogen, beträgt 13,5%.

Führt man die Druckhydrierung unter den gleichen Bedingungen aus, destilliert aber in der üblichen Weise in einer 3 m langen Kolonne mit weniger starkem Rückfluß, so erhält man 45,5% Benzin und 54,5% Mittelöl; der Siedepunkt des Benzins ist 192° nach Engler und der Siedebeginn des Mittelöls 187° nach Engler. Das Benzin enthält 51,5% aromatische Kohlenwasserstoffe, die Oktanzahl beträgt 90, und der Gasverlust, auf Benzin und Gas bezogen, ist 15%. Das Mittelöl wird zurückgeführt. Der Wasserstoffverbrauch, auf Benzin bezogen, ist höher als bei der eingangs beschriebenen Arbeitsweise.

### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung klopfester Benzine aus Kohlenwasserstoffgemischen, die vorwiegend oder ganz im Siedebereich des Mittelöls siedend, durch spaltende Druckhydrierung, insbesondere unter aromatisierenden Bedingungen, unter Rückführung der oberhalb des Benzins siedenden Anteile des Reaktionserzeugnisses in das Reaktionsgefäß, dadurch gekennzeichnet, daß das aus Mittelöl und Benzin bestehende Reaktionserzeugnis im Siedebereich von etwa 160 bis 200° derart in

5 Benzin und Mittelöl getrennt wird, daß bei der Destillation nach Engler der Siedebeginn des Mittelöls mindestens  $10^{\circ}$  über dem Endsiedepunkt des Benzins liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von dem zu zerlegenden Benzin-Mittelöl-Gemisch eine untere

und eine obere Fraktion durch eine grobe Destillation abgetrennt werden, worauf die verbleibende ~~mittlere~~ Fraktion der Trennung nach Anspruch 1 unterworfen und die erhaltenen Fraktionen alsdann in entsprechender Weise mit den zuerst abgetrennten Fraktionen vermischt werden. 10.