

Patent applications, 380001058

Motor Fuels

Bag 3041—38

Target 30/4.02

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Hydrierung — Zentralbüro

380001059

An

Patent-Abteilung Lu

über

Patentbüro Me.

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	LEUNA WERKE, den
		Dr. B.ä./E.	7. Dezember 1938.

Betreff: Neuanmeldung : „ Sicherheitstreibstoff. “

Bei Verwendung von paraffinischen oder naphthenischen Kohlenwasserstoffen zeigen die niedrigsiedenden die besten Klopffwerte und sind deshalb als klopf-feste Treibstoffe am besten zu werwerten. Gleichzeitig besitzen diese Brennstoffe den Nachteil, daß sie einen sehr niedrigen Flammpunkt haben. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen liegen die Klopffwerte auch bei den höher siedenden Anteilen besser, aber das Benzol selbst hat einen zu hohen Erstarrungspunkt, so daß das Benzol insbesondere als Flugmotorentreibstoff schlecht zur Anwendung gelangen kann. Dabei hat das Benzol einen ungünstigen Wärmefadingeffekt. Die in dem Motorenbenzol vorkommenden höheren Aromaten wie Toluol, Xylol, verhalten sich ~~KIRKIA~~ hinsichtlich des Erstarrungspunktes und der Entflammungstemperatur besser, aber diese Anteile sind nur in geringen Mengen in dem Benzol vorhanden; die höheren Anteile des Benzols verhalten sich wieder sehr ungünstig sowohl durch eine Erniedrigung des Klopffwertes als auch durch einen sehr hohen Gumtest.

Es wurde nun gefunden, daß man Sicherheitstreibstoffe mit ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich des Flammpunktes und gleichzeitig der Klopf-festigkeit, des Gumtestes und des Wärmefadings erhält bei Verwendung von Alkylbenzolen, deren Derivaten oder Homologen, bei denen mindestens eine Seitenkette mehr als zwei Kohlenstoffatome enthält. Zum Beispiel kommen in Frage : Äthyl-, normal-iso-Propylbenzol, normal-iso-Butylbenzol, Äthyltoluol, normal-Propyltoluol, Diäthylbenzol, Di-iso-Propylbenzol und dergleichen. Bei der Herstellung dieser Produkte kann ^{man} von Benzol, Toluol oder deren Homologen ausgehen, und an diese aliphatische Reste wie Äthyl, Propyl, Butyl, anlagern.

Sehr zweckmäßig kann die Anlagerung erfolgen durch Alkylierung, wobei

Patent

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Hydrierung - Zentralbüro

380001060

Blatt 2

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	LEUNA WERKE, den
--------------	--------------------	----------------	------------------

Betreff:

die Olefine an die Aromaten durch Kontakte, wie z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Aluminiumchlorid, Borfluorid oder dergl. angelagert werden können. Auch kann man diese Alkyларomaten durch Reaktion mit den entsprechenden Chloriden oder Alkoholen vornehmen; z.B. kann man iso-Propylchlorid an Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu iso-Propylbenzol unter Abspaltung von Chlorwasserstoff umsetzen. Auch durch thermische Einwirkung, besonders unter Druck, in An- oder Abwesenheit von Katalysatoren, durch Einwirkung der Olefine, z.B. Propylen auf Benzol, kann Propylbenzol gewonnen werden.

Die Herstellung kann auch aus höher siedenden Phenolen durch Hydrierung von Phenolderivaten, die in der Seitenkette mindestens eine Alkylverbindung mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen enthalten, erfolgen. Zum Beispiel besteht ein vorteilhaftes Verfahren darin, daß man hochsiedende Phenole, z.B. solche, die zwischen 230 und 330 °C sieden, unter Drucken von 200 Atm. über einen aus Eisen und Molybdän gebildeten Kontakt bei etwa 500 - 580 °C leitet, wobei aus diesen Phenolderivaten ebenfalls Aromaten mit solchen Seitenketten entstehen. Die auf einem der genannten Wege hergestellten Alkylbenzole können nun für sich oder untereinander gemischt, oder in Mischung mit paraffinischen, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen Verwendung finden.

Um einen Mischtreibstoff mit möglichst hoher Klopfzahl zu erhalten, wird man zweckmäßig iso-Paraffine, z.B. iso-Oktan, iso-Dodecan und dergl. benutzen, oder auch aromatische Benzine, wie sie bei der Hydrierung bei hoher Temperatur entstehen, anwenden. Geeignet zur Beimischung sind auch Benzine, die aus Erdölprodukten oder aus der Kohlenwasserstoffsynthese durch Umsetzung von

AMMONIAKWERK MERSEBURG 1060A

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Hydrierung – Zentralbüro

Blatt 3

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	LEUNA WERKE, den
--------------	--------------------	----------------	------------------

Betreff:

Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehen, die nach dem sogen. Reform-Prozeß weitgehend in iso-Kohlenwasserstoffe umgewandelt wurden. Aus den bei der thermischen Druckspaltung aus Öl oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen – wie Propan, Butan – entstehenden Polymerbenzinen, oder aus ^{den bei} der gemeinsamen Umsetzung dieser Kohlenwasserstoffe erhaltenen Polymerbenzinen, läßt sich durch Zumischung der genannten Alkylaromaten ebenfalls ein ausgezeichneter Sicherheitstreibstoff herstellen. Wichtig ist hierbei, daß die für die Mischung mit den Alkylbenzolen in Frage kommenden Grundbenzine einen entsprechend hohen Flammpunkt aufweisen. Um dies zu erreichen, müssen zweckmäßig die unter 100 °C, manchmal sogar bis 150 °C siedenden Vorläufe entfernt werden, und Benzine, die zwischen 100 – 150 °C und 200 – 250 °C übergehen, als Grundbenzin benutzt werden. Als Klopfverbesserer kommen Tetraäthylblei, Eisenkarbonyl, Anilin, Alkohole, Äther, wie iso-Propyläther, zugesetzt werden.

Der besondere Vorteil dieses Sicherheitstreibstoffes besteht darin, daß der Flammpunkt sehr hoch, der Erstarrungspunkt dagegen sehr niedrig liegt und gleichzeitig die Klopfestigkeit und Wärmefäding sehr gut sind.

Beispiel 1.

In ein Rührgefäß, welches 2 Ltr. Schwefelsäure von 93 % und 3,5 kg Benzol enthält, werden bei 5 – 10 °C im Verlauf/2 Stunden 0,95 kg gasförmiges C_3H_6 eingeleitet. Die hierbei auftretende Wärme wird durch Kühlung abgeführt.

Die nach Beendigung der Reaktion auf der Schwefelsäure schwimmende Kohlenwasserstoffschicht wird abgetrennt und destilliert. Hierbei gehen bis 90 °C 2050 g über, die aus nicht umgesetztem Benzol bestehen; 1800 g sieden zwischen

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Hydrierung - Zentralbüro

380001061

Blatt 1

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	LEUNAWERKE, den

Betreff:

150 und 160 °C. Diese Menge besteht aus Propyl-, insbesondere iso-Propylbenzol. Die abgezogene Schwefelsäure und das in den Vorlauf übergegangene Benzol dienen für einen neuen Ansatz. Hierbei werden von dem zugegebenen Propylen 65 - 70 % zu Propylbenzol und etwa 20 % zu Di-iso-Propylbenzol umgesetzt. Das gewonnene Propylbenzol hat eine Jodzahl von 1,0 und zeigt einen Klopfwert von 125.

Dieses iso-Propylbenzol wurde nun mit einem Benzin von einem Klopfwert 54 gemischt. Ein 5 %iger Zusatz ergab einen Klopfwert von 58 und ein 10 %iger Zusatz einen Klopfwert von 62,5. Ein Vergleichsversuch mit Motorenbenzol ergab folgende Klopfwerterhöhung: 5 %iger Zusatz eine Erhöhung auf 54,4 und ein 10 %iger Zusatz eine solche auf 57,5. Der Entzündungspunkt des gewonnenen Produktes liegt bei 30 °C.

Werden zu 70 % eines über 130 °C siedenden Benzins von Klopfwert 70 o. Z. 30 % des oben gewonnenen Propylbenzols zugesetzt, so erhält man einen Sicherheitstreibstoff, der einen Klopfwert von 87 und nach Zusatz von 0,04 % Bleitetraäthyl einen solchen von 100. Der Flammpunkt dieses Treibstoffgemisches liegt bei + 10 °C und der Erstarrungspunkt bei -55 °C.

Beispiel 2.

10 cbm n-Butan werden mit 3 cbm Chlor bei 450 °C umgesetzt, wobei ein Gemisch von 2,8 cbm n-Butylen, 0,2 cbm Propylen, 5,8 cbm HCl entsteht, während 7 cbm n-Butan nicht umgesetzt werden. Nach Entfernung der Salzsäure wird dieses Gemisch auf 5 Atm. komprimiert und in ein Rührwerk gedrückt, in dem sich 20 kg eines Gemisches von 75 % Schwefelsäure und 25 % Phosphorsäure und 25 kg Benzol befindet. In dieses Gemisch wird das n-Butylen und n-Butan bei 10 °C gedrückt.

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Hydrierung – Zentralbüro

380001062

Blatt 5

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	LEUNAWERKE, den
--------------	--------------------	----------------	-----------------

Betreff:

Nachdem die Reaktion beendet ist, wird der Druck aus dem Rührwerk in eine Destillierkolonne entspannt und die flüssigen Kohlenwasserstoffe werden von der Schwefelsäure getrennt und ebenfalls in der Mitte der Kolonne zugeführt. Am Kopf der Kolonne wird ein Gasgemisch, das in der Hauptsache aus n-Butan besteht, abdestilliert wird. In der Mitte der Kolonne werden 18 kg nicht umgesetztes Benzol und am Boden der Kolonne 13 kg eines Gemisches von n-Butylbenzol mit wenig Di- und Tri-iso-Butylbenzol abgezogen. Mit diesem n-Butylbenzol, das einen Siedepunkt von 171 °C hat, einen Klopffwert von 115, eine Jodzahl von 1,0 und einen Erstarrungspunkt von unter -50 °C hat, werden 5 % zu einem Benzin mit einem Klopffwert von 54 zugemischt, wobei sich der Klopffwert des Gemisches auf 57 erhöht. Bei einem 10 %igen Zusatz steigt der Klopffwert auf 60, während in demselben Benzin das Benzol nur eine Klopffwertverbesserung von etwa 1,5 je 5 % Zusatz gebracht hat.

Von diesem Butylbenzol werden 50 Teile mit 50 Teilen eines Benzins gemischt, das durch Hydrierung von Steinkohle gewonnen wurde, einen Siedeintervall von 150 - 220 °C zeigt und einen Klopffwert von 85 hat. Dieses Gemisch stellt einen Sicherheitstreibstoff dar mit einer O.Z. von 100.

Beispiel 3.

10 cbm iso-Butan werden mit 5 cbm H₂S und 2,5 cbm O₂ bei 500 °C umgesetzt, wobei ein Gemisch aus 4 cbm iso-Butylen, 1 cbm Propylen, 1 cbm Methan und 0,5 cbm H₂ entsteht; außerdem sind in diesem Gemisch noch etwa 5 cbm H₂O und 4,8 cbm nicht umgesetztes iso-Butan enthalten. Das Gasgemisch wird auf 30 atü komprimiert und die Gase bis auf das Methan und den Wasserstoff verflüssigt. Der Schwefelwasserstoff wird abdestilliert und in den Ofen zurückgeleitet.

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Hydrierung — Zentralbüro

380001063

Blatt 6			
Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	LEUNA WERKE, den

Betreff:

Das Kohlenwasserstoffgemisch, bestehend aus 9,7 kg iso-Butylen, 1,75 kg Propylen und 11,6 kg Butan wird mit 20 kg Benzol versetzt und wird nun durch eine stehende Säule mit 94 % Schwefelsäure gedrückt. Die hierbei entstehende Kohlenwasserstoffschicht wird von der Schwefelsäure getrennt und in einer Kolonne zerlegt. Hierbei werden 5,8 kg iso-Butan (mit kleiner Verunreinigungen) am Kopf der Kolonne abgezogen, das in die Dehydrierung zurückgeleitet wird. In der Mitte der Kolonne werden etwa 11 kg nicht umgesetztes Benzol abgezogen, und am Sumpf verbleiben etwa 25 kg eines zwischen 130 - 220 °C siedenden Kohlenwasserstoffgemisches von einem Klopffwert von 116 O.Z.. Dieses Gemisch, bestehend aus iso-Oktan, iso-Dohekan, Propylbenzolen, Butylbenzolen, stellt für sich einen hochklopffester Sicherheitstreibstoff dar.

Patentansprüche :

Anspruch 1 :

Sicherheitstreibstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkylbenzole oder deren Derivate oder Homologen, bei denen mindestens eine Seitenkette mehr als zwei Kohlenstoffatome enthält, entweder für sich oder im Gemisch untereinander oder mit anderen Kohlenwasserstoffen verwendet.

Anspruch 2 : Sicherheitstreibstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Alkylbenzolen oder Gemischen derselben andere Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Ketone, zumischt.

Anspruch 3 : Sicherheitstreibstoff nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den als Sicherheitstreibstoff dienenden Kohlenwasserstoffgemischen nach Anspruch 1 oder 2 noch klopffverhindernde Zusätze, wie Tetraäthyl-, Eisen-

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Hydrierung - Zentralbüro

380001064

Blatt 7

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	LEUNA WERKE, den

Betreff:

karboxyl usw. zusetzt.

gez. B ä h r .

