

X/F8/Axn.

AV
Bic
Fia

Verfahren zur Erhöhung des Klopfwertes von Benzin
aus der Aufarbeitung der Primärprodukte der Kohlen-
oxydhydrierung.

Die bei der Aufarbeitung der Primärprodukte der Kohlenoxydhydrierung, beispielsweise durch Krackung oder Polymerisation anfallenden Kohlenwasserstoffgemische im Siedebereich der Benzine weisen häufig eine für hochwertige Brennkraftmaschinen nicht ausreichende Klopfestigkeit auf.

Es wurde nun erkannt, daß derartige Produkte in ihrer Klopfestigkeit wesentlich durch Behandlung mit großoberflächigen Stoffen bei erhöhten Temperaturen, vornehmlich solchen, die bei rd. 150 - 250° liegen, verbessert werden können. Hierbei hat sich vor allem die Behandlung mit Aktivkohle oder anorganischen Stoffen der genannten Beschaffenheit bewährt. So können Stoffe, die Oxyde, wie Kieselsäure oder Tonerde, zur Grundlage haben, Verwendung finden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von mit Säuren aktivierter Bleicherde, aber auch von natürlich vorkommenden kieselsäurehaltigen Stoffen von großer Oberfläche oder Silikagel. Durch Verwendung von aktivierenden Zusätzen, wie Aluminiumchlorid, kann besonders die Wirkung von Bleicherde weiter erhöht werden. Die Wirkung der Stoffe ist nicht an eine Druckänderung gebunden, wenn auch gegebenenfalls bei einem vom atmosphärischen Druck abweichenden Druck gearbeitet werden kann.

Die festgestellte Wirkung der Erhöhung des Oktanwertes konnte in nennenswertem Umfange nur bei den vorher genannten Kohlenwasserstoffen festgestellt werden, jedoch nicht

bei solchen, die wesentliche Anteile an naphthenischen und aromatischen Bestandteilen enthalten. Wenngleich die Behandlung von Kohlenwasserstoffen jeder beliebigen Art mit großoberflächigen Stoffen zwecks Entfernung der zu Verfärbungen und Verharzungen führenden Bestandteile bekannt ist, so ist jedoch die Erhöhung des Oktanwertes bei den Aufarbeitungsprodukten der Kogasine durch Behandlung mit großoberflächigen Stoffen bislang nicht bekannt gewesen. Da aber zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen dem Fachmann die verschiedensten Verfahren zur Verfügung stehen, wie z.B. die Behandlung mit Schwefelsäure, schwefliger Säure und anderen auf chemischer Wirkung beruhenden Mittel, so bedurfte es zur systematischen Ausnutzung der vorteilhaften Wirkung bei den Aufarbeitungsprodukten der Kogasine immer erst der Erkenntnis, daß die Erhöhung der Klopfestigkeit einzig durch Behandlung mit großoberflächigen Stoffen gegeben ist, daß der gleiche Effekt aber nicht durch Anwendung eines anderen Reinigungsmittels erzeugt wird.

A u s f  h r u n g s b e i s p i e l e .

1.) Das verarbeitete Spaltbenzin wurde gewonnen, indem der Anteil der Primärprodukte der bei gewöhnlichem Druck durchgeführten Kohlenoxydhydrierung, der durch einfache Kühlung gewonnen ist, und der von ca. 150° ab siedet, einer Behandlung bei 530° und 8 at unterworfen wird. Das hierbei erhaltene Spaltbenzin hat eine Dichte von 0,723, die Kennziffer 130 und die Oktanzahl 53 und ist von gelber Farbe. Sein Olefingehalt beträgt 76%. Durch berleiten von 4 Liter in der Stunde über 15 kg mit Salzsäure aktivierter Bleicherde bei 180 - 200° wird ein wasserhelles Endprodukt von der Dichte

0,723 und der Kennziffer 133 erhalten, dessen Olefingehalt 76% beträgt. Die Oktanzahl zeigte die bedeutende Steigerung auf 76.

2.) Verarbeitet wird ein Spaltbenzin, das durch Behandlung der zwischen 200 und 320° siedenden, durch Kühlung erhaltenen Anteile der Kohlenoxydhydrierung unter den gleichen Bedingungen wie unter 1) angegeben/ gewonnen ist. Es ist von gelber Farbe und hat eine Dichte von 0,720, die Kennziffer 127 und die Oktanzahl 53. Sein Olefingehalt beträgt 62%. Durch Überleiten des Spaltbenzins mit einer Geschwindigkeit von 4 Liter je Stunde über 15 kg mit Salzsäure aktivierter Bleicherde wird ein wasserhelles Produkt von der Dichte 0,724 und der Kennziffer 129 erhalten, dessen Olefingehalt 64% beträgt. Die Oktanzahl konnte auf 65,5 gesteigert werden.

3.) Verarbeitet wird ein Spaltbenzin, das in gleicher Weise wie das unter 1) genannte gewonnen wurde. Es ist von gelber Farbe und hat eine Dichte von 0,724, die Kennziffer 123 und Oktanzahl 61,5. Sein Olefingehalt beträgt 62%. Durch Überleiten dieses Spaltbenzins mit einer Geschwindigkeit von 4 Liter je Std. über 15 kg mit Salzsäure aktivierter Bleicherde bei einer Temperatur von 180 - 200° wird ein wasserhelles Produkt von der Dichte 0,724 und der Kennziffer 121 gewonnen, dessen Olefingehalt 60% beträgt. Die Oktanzahl konnte auf 73,5 gesteigert werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

1.) Verfahren zur Verbesserung der Klopfestigkeit von Kohlenwasserstoffgemischen, die durch Aufarbeitung, wie

Krackung oder Polymerisation, der bei der Kohlenoxydhydrierung gebildeten Primärprodukte erhalten sind, gekennzeichnet durch die Behandlung mit großoberflächigen Stoffen bei erhöhten Temperaturen, vornehmlich solchen von rd. 150 - 250°.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von mit Säuren aktivierter Bleicherde.

3.) Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch die Verwendung von mit Säuren aktivierter Bleicherde, die einen Zusatz weiterer Stoffe, z.B. von Aluminiumchlorid, erhalten hat.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

17. März 1941

Bl. II V/Wk

An die Patentstelle!

Betr.: R 395

In dem letzten Prüfungsbescheid vom 24.1.1941 verlangt der Prüfer Versuchsdaten die wir nicht geben können, da der Aluminiumchloridzusatz bei säureaktivierter Bleicherde keinen Vorteil bringt.

Bei Durchsicht der gesamten Akten ist mir aufgefallen, daß die Verwendung von normaler Bleicherde und säureaktivierter Bleicherde vom Prüfer in gleicher Weise behandelt und abgelehnt wird. Man sollte meines Erachtens doch noch einmal versuchen, den Hauptanspruch auf säureaktivierte Bleicherde abzustellen, da wir, wie aus beifolgenden Beispielen hervorgeht, ohne weiteres nachweisen können, daß bei Verwendung von aktivierten Bleicherden ^(mit wenig) geringe bis ~~praktisch keine~~ Veränderung der Oktanzahl eintritt, während die Benutzung der säureaktivierten Erden erhebliche Vorteile mit sich bringt.

Ich wäre auch jeder Zeit bereit die Unterschiede zwischen den natürlichen Bleicherden wie Floridin und säureaktivierten Bleicherden wie Granozil oder Tonsil Optimum durch Versuche im Labor in Anwesenheit eines Vertreters des Patentamtes unter Beweis zu stellen.

Vergleich zwischen natürlichen und aktivierten
Bleicherden bei der H.T.-Raffination

a) T.V.P.-Benzin

Produkt vom 13.5.1939

OZ 57

KZ 123

Olz 63,5 %

nach Raffination bei 200°

	<u>OZ</u>	<u>KZ</u>
Granosil	63,5	121,3
Floridin	59,8	118,4

b) Dubbs-Benzin

Produkt vom 2.11.1940

OZ 43,4

KZ 131,8

Olz 71 %

nach Raffination bei 200°

	<u>OZ</u>	<u>KZ</u>
Tonsil	67,5	129,8
Optimum	67,5	129,8
Floridin	51,3	129,3

20. November 1941

An die Patentabteilung!

Betr.: R 395

Beschaid des Patentamtes vom 19.8.41

Der Prüfer hat gegen die Verwendung aktivierter Bleicherden 2 weitere Schrifttumsstellen angeführt

1. A.P. 2054774

2. W. Gallay, Kanadische Bentonite aus Can.Journ.Res. 16, Sect B, 6 -34, Jan. 38

Aus beiden Stellen ist die Arbeitsweise des von uns angemeldeten-Verfahrens nicht zu entnehmen. Im einzelnen ist folgendes dazu zu sagen:

I. A.P. 2054774

Es ist richtig, daß in dem amerikanischen Patent die Raffination von Krackdestillaten mit säureaktivierten Bleicherden vom Montmorillonit- oder Bentonit-Typ beschrieben ist. ~~Trotzdem unterscheidet sich aber das Verfahren grundsätzlich~~ von dem Verfahren nach R 395 und zwar hinsichtlich der anzuwendenden Temperaturen. In dem Anspruch heißt es:

Wir beanspruchen 1. ein Verfahren zur Raffination von Krackbenzin und dergleichen, wobei die Dämpfe über ein festes Adsorptionsmittel geleitet werden bei einer Temperatur, die nicht oberhalb der normalen Verdampfungstemperatur der Kohlenwasserstoffe liegt, wobei sie gereinigt werden, indem un stabile, ungesättigte Verbindungen polymerisiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß die zu raffinierenden Dämpfe durch ein Bett von säurebehandelter Erde des Montmorillonit-typs geleitet werden, die charakterisiert ist durch eine bestimmte Korngröße, wobei eine stärkere Polymerisation der unerwünschten ungesättigten Bestandteile stattfindet als mit normaler Fullererde.

In dem Anspruch 2 wird nochmals davon gesprochen, daß die Benzinfraction ohne Vorheizung durch ein Bett eines festen Adsorptionsmittels geleitet werden soll, um die Polymerisation der unstabilen, ungesättigten Verbindungen zu Verbindungen mit höherem Siedepunkt als die gewünschten Treibstoffe zu bewirken.

In der Beschreibung steht auf Seite 1 rechts von Zeile 19-27 folgendes:

Es ist im allgemeinen vorteilhaft, die Temperatur des erhitzten Materials so zu halten, daß eine genügende Menge des Dampfes kondensiert ist, damit das Kondensat als Lösungsmittel wirkt und einen günstigen Auswaschungseffekt für Polymerisate und dergleichen hat.

Nach dem amerikanischen Patent sind 2 Punkte bei der Behandlung mit säureaktivierten Bleicherden von Bedeutung:

1. eine möglichst niedrige Temperatur, die im einzelnen zwar nicht angegeben, aber auf Grund der Mitteilungen in Beschreibung und Anspruch für den Fachmann mit genügender Genauigkeit beim Arbeiten ohne Druck bei etwa 120 - 140° liegen dürfte, da bei diesen Temperaturen das Benzin bereits vollständig verdampft ist, auch wenn es einen Siedepunkt von 185° hat. Wird nach dem Patent bei höheren Drucken gearbeitet, so soll

auch hier die Temperatur stets so liegen, daß ein Teil verdampft und ein Teil flüssig ist. Dieser Teil des Verfahrens trifft für uns aber überhaupt nicht zu, weil wir ohne Druck arbeiten.

2. soll die Erde eine möglichst starke polymerisierende Wirkung haben, um die unerwünschten unstabilen Bestandteile zu entfernen. Demgegenüber ist festzustellen, daß wir bewußt bei höheren Temperaturen arbeiten. Es ist angegeben eine Temperatur von 150 - 250°, sodaß keinerlei flüssige Bestandteile mehr vorhanden sind. Diese höhere Temperatur ist für uns einerseits wichtig, um die Oktanzahlsteigerung zu bewirken und um andererseits, wie aus nachfolgenden Zahlen hervorgeht, die nach dem amerikanischen Patent besonders erwünschte Polymerisation zu verhindern.

Wir erhielten beispielsweise bei einem Spaltbenzin

bei 140°	12,7 % Polymerisat
bei 200°	5,8 % "
bei 250°	2,0 % "

Es ist also eindeutig mit steigender Temperatur eine Verringerung der Polymerisatmenge festzustellen.

II. In der Arbeit über kanadische Bentonite wird zwar von säureaktivierten Erden gesprochen, doch handelt es sich im wesentlichen um die Bleichung von Schmieröl mit säureaktivierten Erden. Über die Behandlung von Krackbenzin wird im einzelnen nur gesprochen auf Seite 22 - 26. Es werden hierbei 3 Verfahren behandelt.

a) Kontaktmethode

Die Kontaktmethode besteht darin, daß das Benzin in flüssiger Phase anscheinend mit der Bleicherde gerührt wird. Diese Bleichungsweise trifft für uns überhaupt nicht zu.

b) Dampfphasenraffination in üblicher Form

Von dieser Dampfphasenraffination wird auf Seite 24 im zweiten Abschnitt am Schluß gesagt: es wurde deshalb geschlossen, daß der bentonitische Typ von Bleicherden nicht geeignet ist für den Dampfphasenraffinationsprozeß. Über Unterschiede zwischen säureaktivierter und normaler Bleicherde wird in diesem Abschnitt überhaupt nicht gesprochen.

c) Kontinuierliche Gegenstrommethode

Auch bei dieser Methode handelt es sich um eine Behandlung in flüssiger Phase, die für uns nicht in Betracht kommt. Die Ausführung ist zum Beispiel die, daß Bleicherde und Benzin gemischt werden und aus der Mischung das Benzin abdestilliert wird.

Aus den beiden vom Prüfer angezogenen Stellen kann man also nicht entnehmen, daß die von uns angegebene Form der Raffination von Spaltbenzinen mit säureaktivierter Bleicherde vorbeschrieben ist. Ich sehe also keine Veranlassung, daß die Anmeldung zurückgezogen wird.

Ich möchte noch auf einen Druckfehler hinweisen, der in der letzten Eingabe an das Reichspatentamt vom 27.3. zu finden ist. Dort steht auf Seite 2 im 2. Beispiel in den letzten Zeilen:

Durch die Floridin-Behandlung erzielte man eine Oktanzahlsteigerung um etwa 8 Punkte, während bei der Verwendung von Tonsil Optimum eine Steigerung um mehr als 14 Punkte eintrat.

Es muß heißen statt 14 sinngemäß 24 Punkte, da die Steigerung von 43,4 auf 67,5 eingetreten ist. Ich würde es für zweckmäßig halten, den Prüfer auf diesen Fehler hinzuweisen.

Vollm.