

FIIa

BIIa

Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Fliegerbenzin aus Erdölbenzinen.

Es ist bekannt, daß Erdölbenzine aus zahlreichen Kohlenwasserstoffen bestehen, die untereinander sehr unterschiedliche motorische Eigenschaften aufweisen. Die Zahl der Gemischteilnehmer ist aber meist derart groß, daß selbst durch starke Fraktionierung nur eine nahezu kontinuierlich aufsteigende Siedekurve erhalten werden kann. Hierbei hat man bereits Fraktionen isoliert, die eine höhere Klopfestigkeit aufweisen, als unmittelbar benachbarte Fraktionen wobei sich dieses Verhalten periodisch über den ganzen Siedebereich wiederholt.

Eine technisch durchgeführte destillative Auftrennung zur Gewinnung möglichst hochwertiger Fliegerbenzine war bisher nicht möglich. Schon bei Mehrstoffgemischen erfordert die Berechnung der erforderlichen Destillationskolonnen eine erhebliche Arbeit. Bei Vielstoffgemischen, wie sie im Rohöl oder handelsüblichen Rohölfraktionen vorliegen, hielt man derartige Berechnungen bisher nicht für durchführbar. Aus diesem Grunde hat die destillative Auftrennung von Erdölbenzinen in hochklopfeste Autobenzine bisher keine technische Anwendung gefunden. Abgesehen von den Schwierigkeiten, die sich aus der komplizierten Zusammensetzung der Erdölbenzine ergeben, steht derartigen Verfahren das große Bedenken entgegen, daß bei Abtrennung wertvoller Bestandteile die zurückbleibenden Reste zwangsläufig weniger wertvoll sein müssen und daß man so das Problem nicht eigentlich löst, sondern vielleicht nur verschiebt, indem die aus dem Erdölbenzin abgetrennten motorisch weniger wertvollen Anteile nun erst in einem verhältnismäßig schwierigen Verfahren für die weitere motorische Verwendung brauchbar gemacht werden müssen. Wahrscheinlich wird auch diese Überlegung mit dazu beigetragen haben, daß ⁱⁿ der Technik die einfache destillative Abtrennung wertvoller Benzinanteile bisher noch nicht ausgeführt worden ist.

Es wurde nun gefunden, daß es durch eine wenn auch nicht einfache, so doch immerhin technisch durchführbare, sorgfältig geführte Destillation gelingt, das komplizierte Erdölbenzin in eine Reihe von Fraktionen zu zerlegen, die große Unterschiede in den motorischen Eigenschaften aufweisen. Hierbei wurde als Leitzahl für die motorische Brauchbarkeit der Fraktionen nicht die übliche Oktanzahl gewählt, sondern die Überladekurve. Die Methode der Überladeprüfung ist beispielsweise näher beschrieben in dem Buch von M. Marder, Motorkraftstoffe, Berlin 1942, Seite 466 - 468. Grundsätzlich gibt diese Methode in einer Kurve die Leistung eines bestimmten Prüfmotors an, bei der in Abhängigkeit von dem Brennstoff-Luft-Gemisch ein Klopfen des Motors eintritt. Bei den chemisch sehr verschieden aufgebauten Erdölbenzinkomponenten gibt die Oktanzahl keine exakten Vergleichsmöglichkeiten, besonders im Hinblick auf die Eignung der Stoffe als Fliegerbenzin. Das Überraschende ist, daß es durch rein destillative Arbeitsweise gelingt, aus einem Erdölbenzin, das eine bestimmte mittlere Überladbarkeit aufweist, Fraktionen zu gewinnen, die eine so hohe Überladbarkeit aufweisen, daß aus ihnen der Aufbau von Fliegerbenzinen möglich wird.

Auf der anderen Seite entstehen natürlich Fraktionen von wesentlich geringerer motorische Güte. Jedoch hat es sich bei der Untersuchung beispielsweise von paraffinösem rumänischem Benzin, das an sich eine Oktanzahl von nur 54 hat, gezeigt, daß nach Abtrennung von 36% höchstwertiger Fraktionen die zurückbleibenden Benzinanteile im wesentlichen doch noch ein brauchbares Autobenzen ergeben, da die Bleiempfindlichkeit dieser Anteile so hoch ist, daß die Qualitätsminderung des bleifreien Benzins durch die Bleizugabe voll ausgeglichen wird, d.h. das Benzin verhält sich trotz Herausnahme der hochwertigen Fraktionen praktisch etwa so, wie sich das die hochwertigen Fraktionen noch enthaltende Ausgangsbenzin verhalten hat, wenn Ausgangsbenzin sowohl wie Restbenzin nach Zusatz der üblichen Bleimenge von 0,45 ccm pro Liter motorisch untersucht werden.

Die Untersuchung einer Reihe von Benzinen hat nun

ergeben, daß zwar alle bislang untersuchten Erdölbenzine nach dem neuen Verfahren aufarbeitbar sind, daß aber beispielsweise synthetische Benzine im allgemeinen Schwierigkeiten bereiten, beispielsweise ist es vollständig unmöglich, ein Fischer-Benzin auf diese Weise aufzuarbeiten, weil das Fischer-Benzin keine Komponenten enthält, die zum Aufbau eines Fliegerbenzins geeignet sind. Aber auch bestimmte Hydrierbenzine aus Braunkohlenschwelteeren haben sich als ungeeignet erwiesen, da es nicht möglich ist, aus ihnen Fraktionen zu gewinnen, deren Überladekurve so hoch über der Überladekurve des Ausgangsbenzins liegt, daß eine wesentliche Verbesserung mit einer Ausbeute möglich wäre, die den Aufwand des Verfahrens lohnt.

Eine allgemeine Arbeitsregel, etwa in der Form, daß man sagen könnte, man hat aus einem Erdölbenzin die bestimmten zwischen so und so viel Grad siedenden Fraktionen herauszuschneiden, kann nicht gegeben werden, da sich herausgestellt hat, daß die untersuchten Benzine eine so verschiedene Zusammensetzung haben, daß jedes Benzin nur nach genauester individueller Untersuchung verarbeitet werden kann.

Die Untersuchung, die die Entscheidung bringt, ob ein Benzin nach dem Verfahren verarbeitbar ist oder nicht, wird zweckmäßig so durchgeführt, daß das Benzin in einer kleinen Apparatur untersucht wird, wobei die Trennkolonne zweckmäßig eine Trennschärfe nicht unter 45 theoretischen Böden haben darf und ein Rücklaufverhältnis von etwa 1 : 20 bis 1 : 40 angewendet wird. Zweckmäßig verfährt man nach dem Verfahren der Anmelderin so, daß das bis etwa 160° siedende Benzin erst in drei verhältnismäßig grobe Schnitte unterteilt wird, die man bei etwa 1/3 und 2/3 der Menge legt. Diese Vorschnitte enthalten dann die Einzelfraktionen in dreifacher Anreicherung. Man unterteilt sodann diese Vorschnitte, wobei die Abnahme der Fraktionen so eingerichtet wird, daß über den ganzen Siedebereich etwa 20 bis 25 Fraktionen entstehen, wobei die Dichten bzw. ein Wechsel in der Dichte der Fraktionen als vorläufiger Maßstab für Anfang und Ende einer Fraktion angenommen wird.

In der Abbildung 1 ist eine derartige Fraktionierung näher erläutert. Man erkennt, daß die Dichtekurve sehr starke Schwankungen aufweist. Die abgenommenen Fraktionen

liegen zwar etwas willkürlich, aber doch so, das möglichst Körper gleicher Dichte in einer Fraktion vereinigt sind. Bei starkem Wechsel der Dichten auf den steilen Kurvenstücken ergeben sich nur sehr kleine Fraktionen, während bei konstanteren Dichten die Mengen der Einzelfraktionen größer sind.

Nach Beendigung dieser Destillation wurden die gewonnenen Einzelfraktionen zur motorischen Untersuchung eingesetzt und ihre Überladekurven bestimmt.

Abbildung 2 zeigt die Untersuchung der erhaltenen 21 Fraktionen. Man sieht, das die Überladekurven außerordentlich stark variieren. Es wurden jetzt diejenigen Benzinfraktionen zusammengefaßt, deren Überladekurve oberhalb der aus Abb. 2 ersichtlichen Doppellinie liegt. Diese Doppellinie bezeichnet die Grenzen, in denen die Überladekurve des B₄-Kraftstoffs liegt, vgl. M. Marder, Motorkraftstoffe, Berlin 1942, Seite 495. Die Zusammenmischung dieser Fraktionen ergibt ein Benzin von der Qualität, wie es in der Abbildung 3 näher gekennzeichnet ist. Man sieht, das das Benzin in der Überladekurve praktisch bei den C₃-Kraftstoffen liegt, d.h. den heute für höchste Anforderungen in der Luftfahrt verwendeten Kraftstoffen. Aber nicht nur die Überladbarkeit dieses Benzins entspricht den Fliegernormen, sondern auch sämtliche anderen Eigenschaften. Die Neutralisationszahl ist 0, der Abblasetest der ungeteichten Probe beträgt 1,3 mg, der Siedebeginn nach Engler liegt bei 60°, der 95-%-Punkt bei 137°, die Siedekennziffer beträgt 93°, der Reid-Druck liegt bei 0,34, die Motoroktanzahl beträgt 77, die Motoroktanzahl nach Bleizusatz 95.

Das restliche Benzin wurde zu einem Autobenzin vereinigt, das bei einer Motoroktanzahl von 56 und mit 0,45 cm Blei pro Liter eine Motoroktanzahl von 76 aufwies und das, wie die nachfolgenden Zahlen zeigen, auch in seinen sonstigen Qualitäten den Autobenzin-Normen entspricht.

Autobenzin

Engler-Analyse: Siedebeginn 75°C
95%..... 165°C
Siedekennziffer ... 110°C

Dichte D₂₀ = 0,726
Jodzahl = 0
Neutralisationszahl = 0
Reid-Druck = 0,6 ata
Motoroktanzahl = 56
Motoroktanzahl mit
0,5 Pb/Liter = 76
Abblasetest der
ungebleiten Probe
in mg/100 cbm = 1,5

Als Ausgangsbezin für die vorstehend beschriebene
Untersuchung wurde ein straight-run-Benzin ungarischer Herkunft
verwendet, das nachfolgende Eigenschaften aufwies.

Ausgangsprodukt

Engler-Analyse: Siedebeginn 55°C
95%..... 150°C
Siedekennziffer ... 99°C

Dichte D₂₀ = 0,729
Jodzahl = 0
~~Neutralisationszahl = 0~~
Reid-Druck = 0,45 ata
Motoroktanzahl = 68
Motoroktanzahl mit
0,45 g Pb-Liter = 80

Die erhaltenen Ausbeuten beliefen sich auf 46 %
Fliegerbezin und 54 % Autobenzin.

Zur Errichtung einer technischen Anlage wird der-
art verfahren, daß man die Zusammensetzung der für die Her-
stellung des hochwertigen Benzins ermittelten Fraktionen
teils durch chemische teils durch physikalische Untersu-
chungsmethoden näher bestimmt, so daß man den Prozentsatz
derjenigen Komponenten festlegen kann, deren Gehalt in der
Fraktion aus motorischen Gründen eine gewisse Höhe nicht
überschreiten bzw. aus Gründen der Ausbeute nicht unter-

schreiten darf. Es ergeben sich so die erforderlichen Unterlagen für die sogenannten "Schlüsselkomponenten" zur Berechnung der Destillationschläge. (vgl. A. Kirschbaum, Destillier- und Rektifizierteknik, Berlin-1940, Seite 151). Auf Grund dieser "Schlüsselkomponenten" können die betriebstechnisch nötigen Kolonnen sowohl hinsichtlich Rücklauf wie hinsichtlich Bödenzahl, d.h. ihr Durchmesser und ihre Höhe wie auch der notwendige Flächenbedarf, für den Wiederaufkooher und für den Kondensator berechnet werden.

Für das vorerwähnte Beispiel verläuft die Destillation gemäß Abbildung 4 derart, daß zunächst in einer Vorkolonne (I) das Butan abgetrennt wird. Das verbleibende Kohlenwasserstoffgemisch gelangt sodann in die Vorschmittskolonne A, wo die aus Abbildung 2 ersichtlichen Fraktionen 2 bis annähernd 8 als Kopfprodukt abgenommen werden. Sie gelangen in die Kolonne II, wo sich als Kopfprodukt die Fraktionen 2 bis 4 ergeben. Das zugehörige Bodenprodukt gelangt in die Kolonne III und liefert dort als Kopfprodukt die Fraktionen 5 bis 7, während die Fraktion 8/2 als Rückstand verbleibt.

Das Bodenprodukt der Kolonne A wird einer Kolonne B zugeführt, welche als Kopfprodukt die Fraktionen 8/2 bis 15/2 (vgl. Abbildung 2) liefert. Dieses Kopfprodukt gelangt in die Kolonne IV und liefert dort als Kopfprodukt die Fraktionen 8/2 bis 9, welche mit dem Bodenprodukt der Kolonne III zu der Fraktion 8 bis 9 vereinigt wird. In den nachgeschalteten Kolonnen V und VI werden die Fraktionen 10 bis 12 und 13 bis 14 als Kopfprodukte abgeschieden, während die Fraktion 15/2 als Bodenprodukt zurückbleibt.

Das Bodenprodukt der Kolonne B gelangt als Fraktion 15/2 bis 21 in die Kolonne VII. Hier wird als Kopfprodukt die Fraktion 15/2 abgenommen, die mit dem Bodenprodukt der bereits erwähnten Kolonne VI die Fraktion 15 liefert. Das Bodenprodukt der Kolonne VII durchläuft die Kolonnen VIII und IX, wobei sich die Fraktionen 16 bis 19 bzw. 20 und 21 ergeben.

Die erhaltenen Fraktionen werden derart zusammengemischt, daß die Fraktionen 2 bis 4, 8 bis 9, 15 und 20 das Fliegerbenzin ergeben, während die Fraktionen 1, 5 bis 7,

10 bis 14, 16 bis 19/und 21/ als Autobenzin Verwendung finden.

Die Schlüsselkomponenten für Kolonne I sind im vorliegenden Fall C_4 und Iso- C_5 , für Kolonne II einfachverzweigtes und unverzweigtes C_6 , für Kolonne III Normal- C_6 und Methylcyclopentan, für Kolonne IV Cyclohexan und einfachverzweigtes C_7 , für Kolonne V einfachverzweigtes C_7 und unverzweigtes C_7 , für Kolonne VI Methylcyclohexan und zweifachverzweigtes C_8 , für Kolonne VII Toluol und einfachverzweigtes C_8 , für Kolonne VIII unverzweigtes C_8 und Xylol und für Kolonne IX Xylol und einfachverzweigtes C_9 .

Aus diesen "Schlüsselkomponenten" und den gestellten Anforderungen ergibt sich, wie bereits erwähnt, für jede Kolonne ohne weiteres das Rücklaufverhältnis und die notwendige Bödenzahl. So hat die Kolonne II beispielsweise 70 praktische Böden bei einem Rücklauf von 7,30; Kolonne III 135 Böden bei einem Rücklauf von 18,2; usw.

Der außerordentliche technische Vorteil des Verfahrens ergibt sich schon aus der einfachen Betrachtung des für die Anlage erforderlichen Materialaufwandes. Die übliche technische Rechnungsweise besteht in der Angabe des aufgewendeten Eisens in kg pro Jahrestonne erzeugten Produktes. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt der notwendige Eisenbedarf bei etwa 30 kg pro Jahrestonne hochwertiges Fliegerbenzin. Das ist eine Zahl, die sich von den bekannt gewordenen anderen chemischen Aufbereitungsverfahren um etwa eine Zehnerpotenz unterscheidet. Auch der Aufwand an sonstigen Betriebsmitteln, wie Energie usw. ist in entsprechender Weise wesentlich günstiger als bei den bekannt gewordenen Verfahren. Durch die Überwindung des technischen Vorurteils, daß es nicht möglich sei, durch eine großtechnisch noch erstellbare Destillationsanlage die Erdölbenzine so aufzuteilen, daß die Gewinnung höchstwertiger Kraftstoffe auf rein destillativem Wege aus ihnen möglich ist, wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine neue Möglichkeit gegeben, um unter Vermeidung aller Materialverluste und mit geringstem Aufwand an Anlagekosten sowie Betriebsmitteln hochwertige Treibstoffe aus Erdölbenzin darzustellen.

Außer der beschriebenen Herstellung von hochwertigen Treibstoffen und normalen Motortreibstoffen ist es in manchen

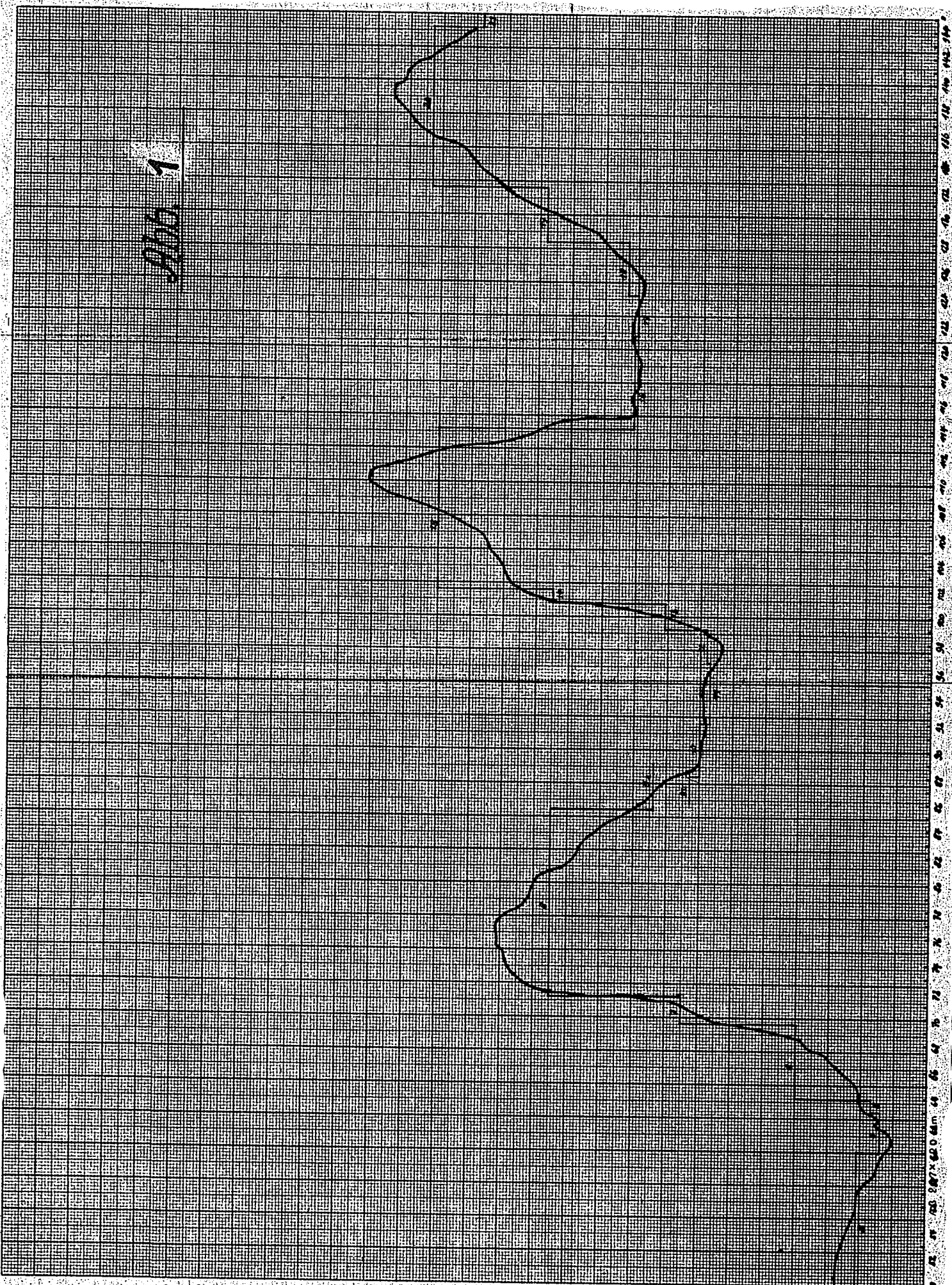
Fallen auch möglich, gewisse Fraktionen für andere Zwecke abzutrennen, beispielsweise für die chemische Weiterverarbeitung bzw. für die Herstellung von anderen Erdölprodukten, wie speziellen Dieselölen usw.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Fliegerbenzin aus Erdölbenzin durch destillative Abtrennung und Vereinigung bestimmter Fraktionen, ^{das} dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verarbeitung kommende Kohlenwasserstoffgemisch in einer Versuchskolonne, welche mindestens 45 theoretische Böden enthält und mit einem Rücklaufverhältnis von 1 - 20 bis 1 - 50 arbeitet, zweckmäßig unter vorheriger Aufteilung in wenige Vorfraktionen in zahlreiche Einzelfraktionen zerlegt, von denen man die Überladekurve, Zusammensetzung und sonstige geeignete physikalische Konstanten feststellt, worauf diejenigen Fraktionen, deren Überladekurve und sonstige Eigenschaften oberhalb eines hochwertigen Fliegerkraftstoffes liegen, zur Herstellung des gewünschten Fliegerbensins bestimmt und die betriebsmäßig erforderlichen Kolonnen auf Grund der hierbei gewonnenen Zahlenwerte so bemessen werden, daß sie diese Fraktionen abtrennen, welche man zusammenmischt und als Fliegerbenzin verwendet, während die restlichen Fraktionen ^{ganz oder teilweise} zu einem Autobenzin vereinigt werden können.

RUHRCH. M. L. AKTIENGESELLSCHAFT

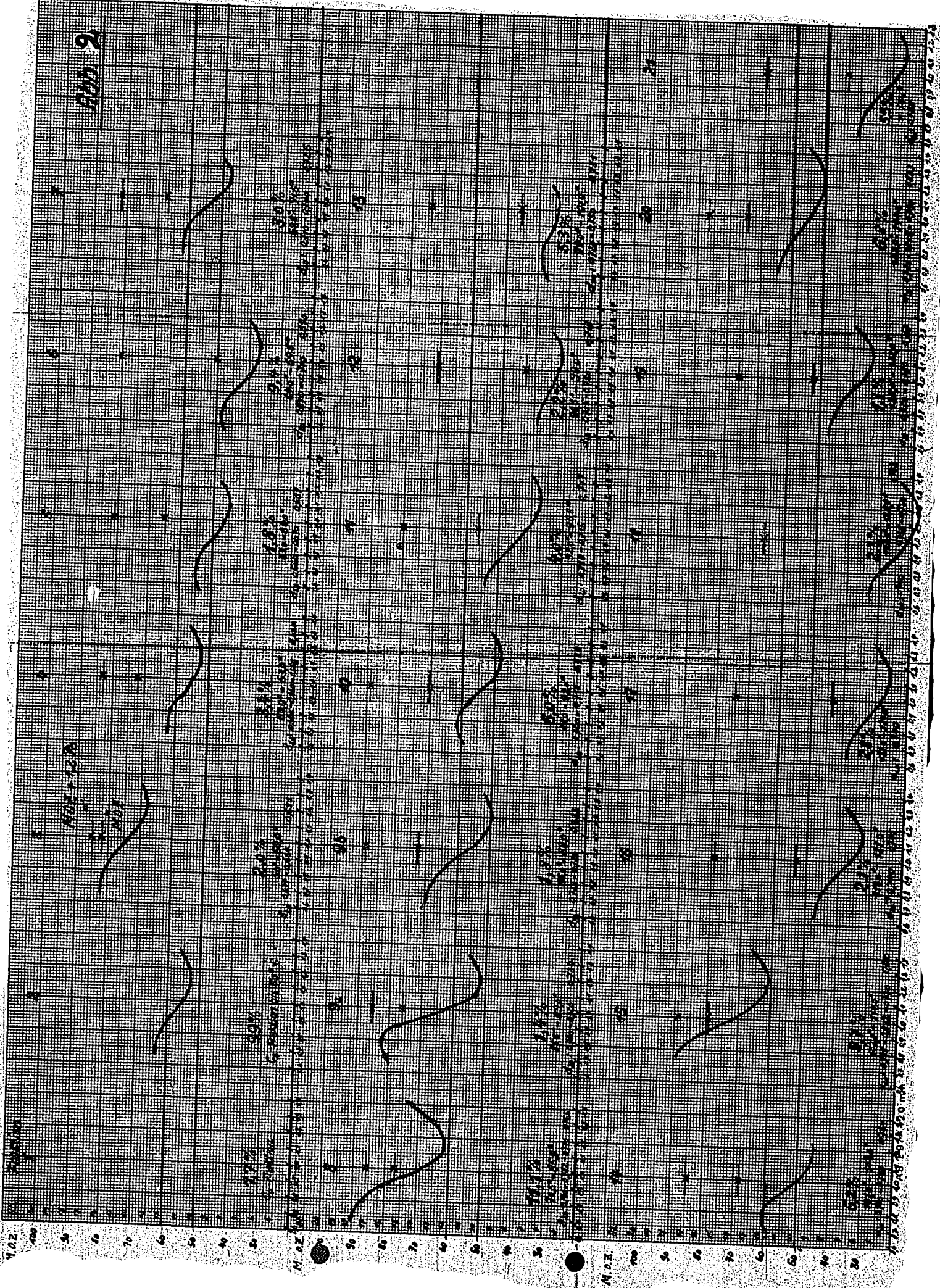
2005.1



0.280
0.274
0.268
0.262
0.256
0.250
0.244
0.238
0.232
0.226
0.220
0.214
0.208
0.202
0.196
0.190
0.184
0.178
0.172
0.166
0.160
0.154
0.148
0.142
0.136
0.130
0.124
0.118
0.112
0.106
0.100
0.094
0.088
0.082
0.076
0.070
0.064
0.058
0.052
0.046
0.040
0.034
0.028
0.022
0.016
0.010
0.004
0.000

10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

Fig 2

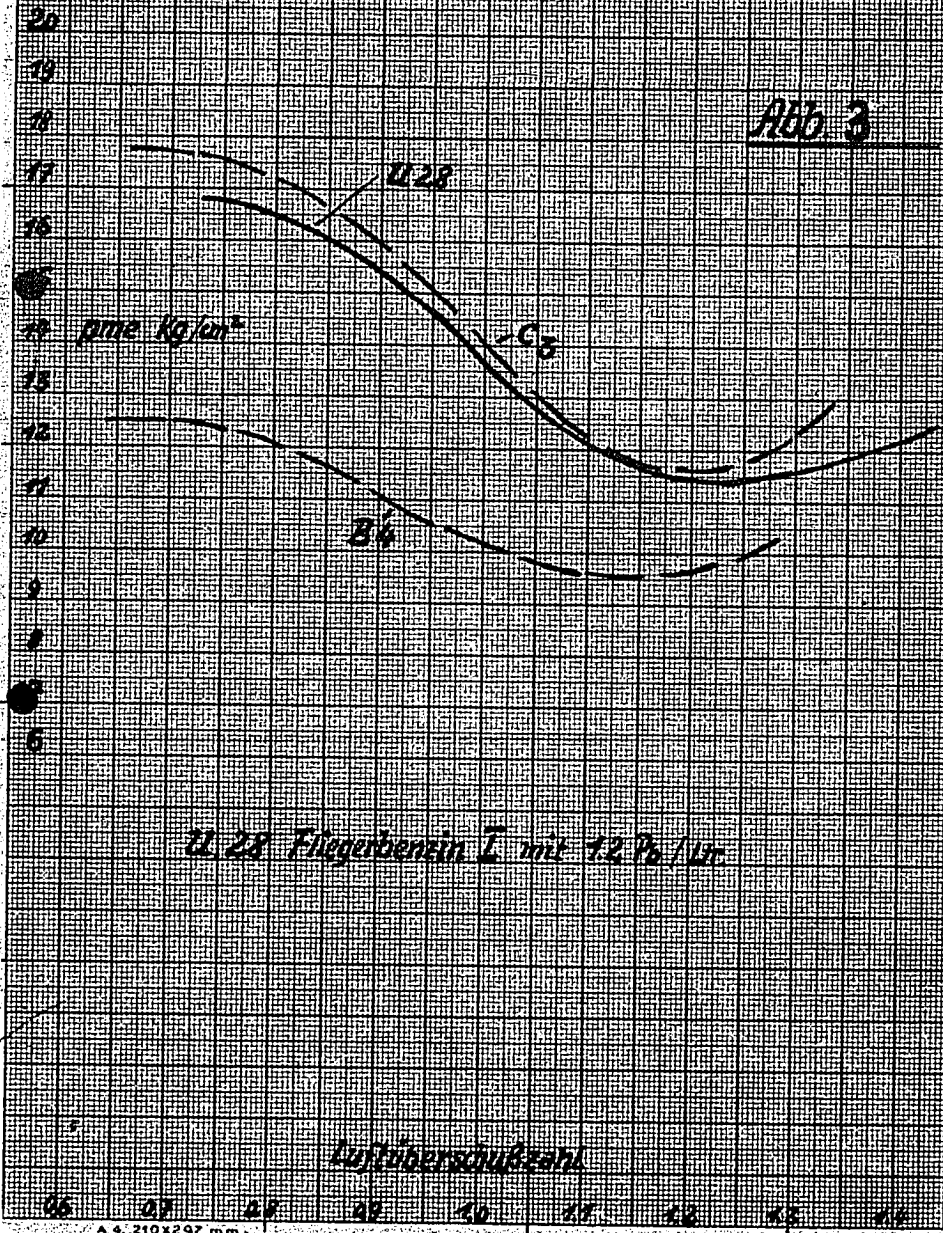


Überladeprüfung NSU 501 051 RCH-Prüfst.

Brennstoff: U28
 n = 1600 U/min
 t_h = 150°C
 Zündzeit: 30° vor OT
 ε = 1:6.5

Dat. 22.3.43

Abb. 3



U 28 Fliegerbenzin I mit 12 Pb/Ltr.

Luftüberschußzahl

0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4

Slide 4

Emergency

Station 1

Station 2-3

Station 4-5

Station 6-7

Station 7-10

Station 11-13

Station 14-17

Station 18

Station 19

Station 20-21

Station 22

Station 23

Station 24

