

Kurzbez.: Abtrennung kloppfreudiger Benzinfraktionen in diskontinuierlicher Zweistufen-Destillation mit hohem Rücklauf

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Pat.-Abt. Tr.-Ham/Am

R 606

Oberhausen-Holten, den 27. Februar 1942

G e h e i m !

### Verfahren zur Benzin-Verbesserung

Es ist bekannt, im Erdöl anfallende Benzine durch eine einfache, nichtspaltende Destillation dadurch zu verbessern, dass in einer geeigneten Destillationsvorrichtung n-Heptan, n-Octan und n-Nonan herausgenommen werden. Derartige Massnahmen sind vor allem für paraffinische Rohöle vorgeschlagen worden, wie sie beispielsweise in Michigan ( USA ) vorkommen. Es ist möglich, dass mit Hilfe der zu diesem Zweck vorgeschlagenen Apparateanordnung bei manchen Benzinen die erwähnten Kohlenwasserstoffe mit brauchbarer Ausbeute und in reiner Form abgeschieden werden können.

Es wurde indessen gefunden, dass es überhaupt nur bei wenigen natürlich vorkommenden Benzinen, die als Ausnahme zu bezeichnen sind-, gelingt, n-Heptan, n-Octan und n-Nonan in reiner Form, d.h. in einer mehr als 90 %igen Konzentration in technischem Umfang abzutrennen. In vielen Fällen enthalten die Benzine neben Heptan beispielsweise auch Methylzyklohexan, von denen das Hexan einen Siedepunkt von 98,4°C und die Oktanzahl 0 aufweist, während das Methylzyklohexan einen Siedepunkt von 101,2°C und eine bei etwa 70 liegende Octanzahl besitzt. Unter diesen Umständen ist die Abtrennung der Heptanfraktion in technischen Betrieben praktisch unmöglich.

Außerdem gibt es Benzine, bei denen nicht geradkettige Paraffinkohlenwasserstoffe Octanzahl-Minima bilden, sondern auch naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise n-Butylzyklohexan, 1,3-Methyl-Butylzyklohexan, Amylzyklohexan, 1,3-Methyl-n-Butyl-zyklopentan oder noch andere Kohlenwasserstoffe hierfür verantwortlich sind. Die Abtrennung derartiger Kohlenwasserstoffe ist mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verknüpft.

Mit kontinuierlich arbeitenden Destillierapparaten ist es aus regeltechnischen Gründen nicht möglich, den erwünschten Erfolg hinsichtlich der Abtrennung bestimmter, das Benzin verschlechternder Kohlenwasserstoffe zu erzielen.

Durchschrift

Hauptsächlich deshalb nicht, weil die primären Erdölprodukte der meisten Erdölfelder keine schwankungsfreie Zusammensetzung aufweisen und die ausserordentlich feine Regelung von kontinuierlich arbeitenden Destillationsanlagen, wie sie für die meist notwendigen scharfen Schnitte erforderlich ist, den Zusammensetzungs-Schwankungen des Einsatzproduktes schon aus theoretischen Gründen nicht folgen kann.

Um beispielsweise eine 90 %ige Trennung von Methylzyklohexan und Heptan durchzuführen, deren Siedepunkte nur um  $2,8^{\circ}\text{C}$  auseinander liegen, müssen die Kopf-Temperaturen einer Kolonne bis auf etwa  $0,2^{\circ}\text{C}$  konstant eingehalten werden. Hierbei machen sich bereits Barometer-Schwankungen und sonstige Änderungen der Atmosphäre bemerkbar. In erheblichem Umfang macht sich jedoch jede Schwankung des Einsatzproduktes geltend. Hierbei können Verschiebungen der Kopf-Temperatur auftreten, die ein Mehrfaches des soeben erwähnten Wertes umfassen.

Es wurde gefunden, dass es trotzdem gelingt, die grossen Schwierigkeiten der vorzunehmenden scharfen Abtrennung bestimmter Kohlenwasserstoffe zu vermeiden, wenn im Gegensatz zu dem bisher als vorteilhaft angesehenen Verfahren im vorliegenden Fall auf die kontinuierliche Arbeitsweise verzichtet und zur Aufarbeitung der erwähnten Benzine eine diskontinuierliche Blasendestillation angewendet wird. Hierbei sind die aufzuarbeitenden Rohbenzine in ausreichend grossen Behältern vorzulagern. Durch Analysierung des Behälterinhaltes kann man leicht feststellen, welche Fraktionen zur Verbesserung der Klopfestigkeit jeweils abgetrennt werden müssen. In manchen Fällen wird es sich um unerwünschte geradkettige Paraffine handeln, wie z.B. Heptan oder n-Octan. Es können aber auch schwach verzweigte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 2-Methylnonan, als unerwünschte Bestandteile vorliegen. Schliesslich können auch naphthenische Kohlenwasserstoffe als Klopfwertverschlechternder Bestandteil infrage kommen. Auf Grund der vorgenommenen sorgfältigen Laboratoriumsuntersuchungen wird jeweils ein bestimmtes Destillationsprogramm für die diskontinuierliche Anlage aufgestellt.

Besonders vorteilhaft ist es, das zu verarbeitende Benzin so zu destillieren, dass die abzutrennenden Fraktionen in einer ersten Destillationsstufe angereichert und die angereicherten Fraktionen nachdestilliert werden. Hierzu ist beispielsweise eine Einrichtung geeignet, die folgende Abmessungen aufweist:

Eine Destillationsblase von 20 cbm Rauminhalt ist mit einem Aufkocher von annähernd 300 cbm Inhalt und mit einer Kolonne verbunden, die bei einem Durchmesser von 250 cm 60 Fraktionierböden aufweist. Diese Kolonne wird stündlich mit annähernd 100 t Dampf beaufschlagt, wobei man für die kritischen Fraktionen ein sehr hohes Rücklaufverhältnis bis 1:100 oder noch mehr einstellt.

Wenn mit dieser Einrichtung beispielsweise n-Heptan herausgenommen werden soll, so ist es zweckmässig, eine zwischen 93 - 99,5<sup>0</sup> siedende Fraktion abzunehmen. Sie wird in einer besonderen Vorlage gesammelt, die zweckmässigerweise etwa den Inhalt der Destillationsblase aufweist. Sind in dem zu behandelnden Benzin mehrere unerwünschte, weil octanzahlerniedrigende Fraktionen vorhanden, so verfährt man mit ihnen in entsprechender Weise und sammelt die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffgemische in Einzelbehältern. Wenn eine derartige Fraktion im Ausmass von 5 % vorhanden ist, so füllt sich eine Vorlage, welche den Rauminhalt der Destillationsblase aufweist nach 20 Destillationen. Hierauf überführt man anstelle des Rohbensins die erwähnte Fraktion in die Destillationsblase, um danach mit hohem Rücklauf auf feinste Schnitte zu destillieren. Unabhängig von Zusammensetzungsschwankungen des Ausgangsmaterials und auch unabhängig von der Begrenzung durch die heute technisch üblichen Regelvorrichtungen gelingt es auf diesem Wege, diejenigen Schnittschärfen zu erreichen, die für eine klopfwertsteigernde destillative Aufarbeitung der Benzine nötig sind. Man erzielt damit in einfachster Weise eine Benzinverbesserung, die in technischem Umfang bisher nicht möglich war, wobei als weiterer Vorteil auch ein wesentlich verminderter Heizmittel-Verbrauch in Erscheinung tritt.

Durchschrift

Nachdem ein aus rumänischem Erdöl gewonnenes Benzin längere Zeit in einem grösseren Vorratsbehälter gelagert hatte, konnte aufgrund einer Laboratoriums-Siedeanalyse ermittelt werden, dass zunächst jeweils die zwischen  $95 - 99^{\circ}\text{C}$ ,  $122 - 130^{\circ}\text{C}$ ,  $139 - 154^{\circ}\text{C}$  und ferner die über  $169^{\circ}\text{C}$  siedenden Fraktionen herauszunehmen waren. Diese Fraktionen wurden in der beschriebenen Weise nachgeschnitten, wobei man eine gute Ausbeute an hochwertigem Benzin erhielt. Man konnte nämlich im vorliegenden Fall den Benzinvorrat, der eine Octanzahl von etwa 54 aufwies (Motormethode), mit einer Ausbeute von annähernd 75 % in ein Benzin überführen, dessen Octanzahl sich auf über 70 belief (Motormethode). Hierbei fielen Fraktionen an, die mit Vorteil im Dieselöl-Schnitt untergebracht werden konnten.

#### Patentanspruch

Verfahren zur Benzin-Verbesserung, insbesondere zur Klopfwertsteigernden Behandlung von Benzinen rumänischer Herkunft, dadurch gekennzeichnet, dass die Benzine unter Verwendung eines besonders grossen gleichmässigen Vorrates diskontinuierlich in Kolonnen mit ausserordentlich guter Trennwirkung so destilliert werden, dass mit besonders hohem Rücklaufverhältnis Fraktionen mit schlechter Octanzahl abgeschnitten werden, die man ebenfalls nach Ansammlung eines grösseren Vorrates einer diskontinuierlichen Nachdestillation unterwirft.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Durchschrift