

Technische Entwicklung des DHD-Verfahrens.

Zweck des DHD¹⁾-Verfahrens ist die Herstellung von aromatenreichen Kraftstoffen aus Benzinen beliebiger Herkunft. Das Verfahren beruht auf einer Dehydrierung und Cyklisierung von Naphthenen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen zu Aromaten. Nach diesem Verfahren hergestellte Benzine mit etwa 50 % Aromaten sind sehr kloppfest und werden als Hochleistungskraftstoffe für Flugmotore verwendet. Die Reaktion wird unter Wasserstoffdruck von etwa 5 - 30 atm, einem Gesamtdruck von 10 - 50 atm bei Temperaturen von etwa 500° durchgeführt. Obwohl Wasserstoff insbesondere unter Druck der Dehydrierung entgegenwirkt, ist seine Anwesenheit doch erforderlich, da schädliche Nebenreaktionen wie die Koks- bildung durch den Wasserstoff stark zurückgedrängt werden und daher längere Betriebsdauern möglich sind. Trotzdem muß der Katalysator von Zeit zu Zeit nach Stunden oder Tagen regeneriert werden, was durch Abbrennen mit Luft, die mit Inertgas verdünnt ist, geschieht. Im Gegensatz zu den Hydrierreaktionen ist die Dehydrierung endotherm. Um die Reaktion zu Ende zu führen und zu hohe Übertemperaturen zu vermeiden, ist daher eine Aufheizung während der Reaktion erforderlich. Bei der Ausarbeitung des Verfahrens wurden amerikanische Erfahrungen, insbesondere der Standard Oil, mitbenutzt.

Das Verfahren wurde in Ludwigshafen in kleinen Öfen von 1 bis 100 Ltr. Kontaktraum entwickelt. Als Vorstufe für die Anwendung in der Großtechnik wurde eine etwa 1 cbm Reaktionsraum umfassende Apparatur erstellt und im August 1940 in Betrieb genommen. Die schematische Anordnung zeigt die Abbildung 1 (Hochdruckversuche 1941 Nr. 535). Das Ofen-System besteht aus 4 Öfen, von denen 3 der eigentlichen Dehydrierung dienen, während der 4. bei tieferer Temperatur, etwa 300°, arbeitet und das erhaltene Benzin im gleichen Arbeitsgang raffiniert. Die Aufheizung erfolgt in der von der Hydrierung her gewohnten Weise in Röhrenvorheizern. Wegen des schon erwähnten endothermen Charakters der Reaktion ist jedoch eine Wiederaufheizung vor dem 2. und 3. Ofen notwendig.

In der Apparatur wird nur das über etwa 90° siedende Schwerbenzin verarbeitet, während die vorher abdestillierten leichten Anteile nach der Dehydrierung dem Benzin wieder zugesetzt werden. In dieser 1 cbm-Apparatur wurden Hydrierbenzine aus Steinkohle (Schölven), Braunkohle (Leuna), Braunkohlenteer (Magdeburg) und Destillationsbenzine aus Erdölen verarbeitet. Dabei wurden die Ergebnisse der Kleinversuche, insbesondere des 100 Ltr-Ofens weitgehend bestätigt und vor allem hinsichtlich Ausbeute und Aromatengehalt gute Übereinstimmung gefunden. Die Eigenschaften der auf diese Weise gewonnenen Fliegerbenzine, die alle Hochleistungskraftstoffe sind, zeigt die Abbildung 2 (Hochdruckversuche 1941, Nr. 515).

1) Abkürzung für Dehydrierung mit H₂ und Druck.

Parallel zu der Entwicklung in Ludwigshafen wurde an der Dehydrierung von Benzin auch in Leuna gearbeitet. Das dort entwickelte Verfahren wurde unter dem Namen HF-2 Verfahren in Moosbierbaum in die Technik eingeführt. Man arbeitet dort u.a. bei niedrigerem Druck als beim DHD-Verfahren. Dies hat infolge schnelleren Kontaktabklings kürzere Arbeitsperioden zur Folge. Dies bedingt eine andere Arbeitsweise, indem für jeden Vorheizer zwei Gruppen von Öfen vorhanden sind, von denen die eine in Betrieb ist, während die andere sich in Regeneration befindet. Für den zweiten Ausbau in Moosbierbaum wurde das Verfahren weiter abgeändert und zwar wurde der Reaktionsraum in parallel geschaltete Rohre aufgeteilt. Diese Rohre werden direkt von außen beheizt, sodaß die negative Reaktionswärme direkt dem Katalysator zugeführt wird.

Im Juli 1940 wurde der Bau von zwei DHD-Kammern in Pölit zur Herstellung von 140 bis 160 000 t Hochleistungsbenzin beschlossen. Als die Ludwigshafener Versuchskammer schon nach kurzer Laufzeit gute Ergebnisse hatte, wurde, um schneller zu größtechnischen Erfahrungen zu kommen, in Pölit eine für die Benzinierung vorgesehene 300-atm-Kammer für das DHD-Verfahren umgebaut. Sie wurde etwa nach dem gleichen Schema wie die Ludwigshafener Versuchskammer eingerichtet und bestand aus 3 DHD-Öfen und 1 Raffinationsofen von je 7,2 cbm Kontakthalt. Die Umbaukammer Pölit wurde Anfang März 1941 in Betrieb genommen und hat alle Erwartungen weitgehend erfüllt, in gewisser Beziehung sogar übertroffen: die Länge der Dehydrierperioden konnte nämlich verlängert werden, sodaß das Verhältnis von Dehydrierzeit zu Regenerationszeit, statt wie gerechnet 75:25, in Pölit 80:20 betrug. Die Dehydrierungsperioden konnten bis über 100 Std. ausgedehnt werden.

Die erste Neubaukammer Pölit wurde dann am 23.1.1942 und die zweite Neubaukammer am 16.5.1942 in Betrieb genommen.

Als im Frühjahr 1941 die Produktion von Hochleistungskraftstoffen gesteigert werden sollte, wurde ein umfangreiches Programm für den Bau von DHD-Anlagen aufgestellt und auch der Bau einer DHD-Anlage in Lu-Op beschlossen. Diese wurde für die Verarbeitung von 35 000 t rum. Erdölbenzins ausgelegt, entsprechend einer Produktion von 27 000 t Hochleistungskraftstoff im Jahr. Die Voraussetzung für die Genehmigung dieser Anlage war, daß die Produktion noch im Jahr 1941 aufgenommen werden sollte. Um dies zu ermöglichen, mußten die in den Hochdruckversuchen Lu vorhandenen Kammern, Bauten etc. weitgehend benutzt werden. Die Destillations- und Tank-Anlagen mußten unter Verwendung von Kolonnen und Tanks aus nordfranzösischen Raffinerien neu erstellt werden. Mit dem Bau der Anlage wurde im März 1941 begonnen und am 17. November des gleichen Jahres wurde die Produktion aufgenommen.

Die Kammer besteht aus 4 Reaktionsöfen und 1 Raffinationsofen mit jetzt insgesamt 18 cbm Reaktionsraum. Die Ofenzahl ist also gegenüber den ersten Entwürfen um eins erhöht worden. Für das

2) Abkürzung für Hydroformierung, amerikanische Bezeichnung.

große DHD-Programm wurde eine Einheitskammer projektiert, die noch einen Ofen mehr enthält, also aus 5 Ofen und einem zusätzlichen Raffinationsofen besteht. Durch diese stärkere Unterteilung können Übertemperaturen besser vermieden und damit die Ausbeuten erhöht werden. Mit Rücksicht auf den starken Temperaturabfall zu Beginn der Reaktion wurden die ersten 3 Ofen nur 10 m lang, die letzten 3 hingegen 12 m lang bei 1400 mm Durchmesser gewählt. Das Volumen eines Ofens beträgt 7,6 bzw. 9,6 cbm, das Volumen der ganzen Kammer rund 50 cbm. Das Schema einer derartigen Einheitskammer zeigt Abbildung 3 (Hochdruckversuche 1941, Nr. 537). Die Einheitskammern werden derzeit für eine Produktion von je 100 000 t Hochleistungsbenzin mit 50 % Vol. Aromaten ausgelegt. Die in dem Schema getrennt gezeichneten Einzelvorheizer werden gemeinsam in einem Vorheizer-Gehäuse angeordnet. Die Wälzgasströme, die die einzelnen Gassen durchströmen, werden durch Zusatzbrenner auf die erforderliche Temperatur eingestellt.

Eine Übersicht der bisher gebauten und noch geplanten DHD- bzw. HF-Anlagen gibt die folgende Abbildung 4, in der die vorgeesehenen und effektiven Anfahrtermine sowie die Kapazitäten und Produktionen und die Rohstoffe enthalten sind.

Die Ausbeute an DHD-Benzin aus verschiedenen Rohstoffen zeigt Abbildung 5 (Hochdruckversuche 1941, Nr. 512). Sie ist umso höher je naphthenischer bzw. wasserstoffärmer der verwendete Rohstoff ist. In Abbildung 5 ist als Maß für den Wasserstoffgehalt der Anilinpunkt aufgetragen.

Die Qualität der DHD-Benzine wie aller Hochleistungsbenzine wird in einem besonderen Prüfmotor ermittelt, und in einer sogenannten Überladekurve dargestellt. Die Überladekurven verschiedener Hochleistungskraftstoffe enthält Abbildung 6 (Hochdruckversuche 1941, Nr. 517). Auf der Abszisse ist das Luft-Brennstoffverhältnis auf der Ordinate der Motorleistung proportionale, bei der Klopfgrenze erreichbare Nützdruck aufgetragen. Die Aromatenkraftstoffe werden gewöhnlich im Verhältnis 80:20 mit Isooktan gemischt, diese Mischung ist nach Verbleiung der fertige Hochleistungskraftstoff. Der aus Steinkohle-DHD-Benzin hergestellte Kraftstoff hat C_2 -Qualität und ermöglicht eine Leistung von etwa 14 atm bei 10% Luftüberschuß. DHD-Benzine aus paraffinischem Braunkohlenteer oder Erdölbenzin liegen um etwa 2,5 atm tiefer, sie liefern einen Hochleistungskraftstoff der sogenannten C_3 -Qualität. Dazwischen liegen DHD-Benzine aus der Braunkohlen-Verflüssigung und aus naphthenischen Erdölen. Im Vergleich zu C_3 liegt das normale Flugbenzin (0.2. 87 mit 0,12 Pb, B_4 -Qualität) um etwa 2,5 atm tiefer.

Zu bemerken ist noch, daß das DHD-Verfahren nicht auf die Herstellung von Hochleistungsbenzin beschränkt ist. Da die Aromaten in den oberen Fraktionen des Endproduktes bis auf 100 % angereichert sind, gelingt es bei Verarbeitung geeigneter Fraktionen ein Produkt zu erhalten, aus dem der gewünschte aromatische Kohlenwasserstoff durch Destillation in reinem Zustand abgetrennt werden kann. Diese Arbeitsweise wurde halbtechnisch zur Herstellung von Toluol für Sprengstoffzwecke angewendet.

Do
No 4

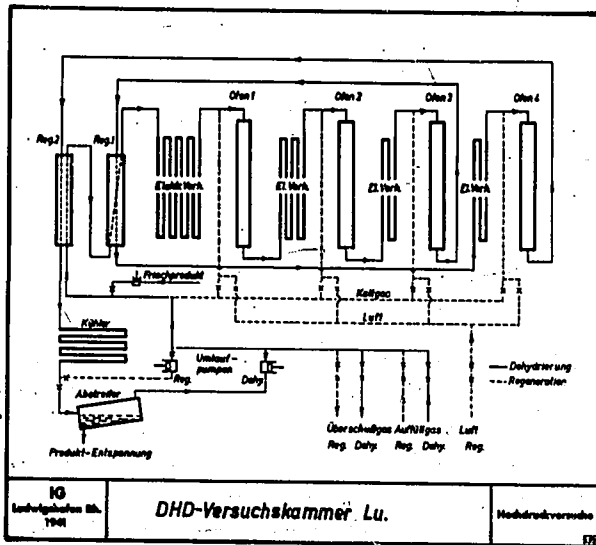


Abb. 1

| | Straight-run-Benzin | | Hydrierbenzin | | | | | |
|------------------------------|--|-----------|----------------------|-----------------|--------------|------------|-----------------------|-----------------|
| | Erdöl (Rumänien) | | Schieferöl (Estland) | Braunkohlenteer | | Braunkohle | | Steinkohle |
| | halparaffin | alkonisch | | Hydrierung | Benzinierung | Hydrierung | Benzinierung | Benzinierung |
| | Kennwerte | | | | | | | |
| Spez. Gewicht _{15°} | 0,770 | 0,783 | 0,780 | 0,788 | 0,775 | 0,781 | 0,782 | 0,785 |
| Anteile bis 100° Vol % | 57 | 52 | 53 | 41 | 55 | 52 | 48 | 50 |
| Endpunkt °C | 166 | 165 | 165 | 160 | 165 | 165 | 166 | 166 |
| | Zusammensetzung | | | | | | | |
| Paraffine Vol. % | 38 | 27 | 29 | 32 | 36 | 31 | 32 | 26 |
| Naphthene " | 12 | 23 | 20 | 18 | 15 | 19 | 17 | 24 |
| Arom.+ Olef. " | 50 | 50 | 51 | 50 | 49 | 50 | 51 | 50 |
| | Klopffestigkeit | | | | | | | |
| Gesamtbenzin MOZ | 80 ₅ | 84 | 79 | 78 | 80 | 79 | 80 ₅ | 84 ₅ |
| +0,12% BTA " | 93 | 94 | 90 | 89 | 92 | 91 | 93 ₅ | 94 ₅ |
| " ROZ | 89 ₅ | 94 | 89 | 91 | 92 | 91 | 94 | 94 |
| Restbenzin MOZ | 66 | 74 | 65 | 62 | 66 | 68 | 70 | 75 |
| IG Ludwigshafen Rh. 1941 | Hochleistungs-Fliegerbenzine nach dem DHD-Verfahren | | | | | | Hochdruckversuche 515 | |

Abb. 2

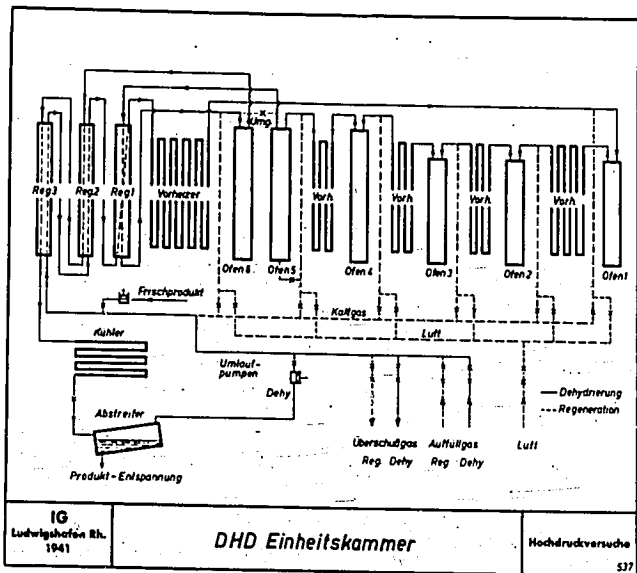


Abb. 3.

Abb. 4.

Geheim!

Hochdruckversuche
Lu 558

Betr.: TEA - Vortrag
DHD-Anlagen
in Betrieb und im Bau

1. Dies ist ein Staatsgeheim im Sinne des § 88 RStGB. in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 34 (RGBl. I S. 341 ff).
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Weiterförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

13. 10. 1942. Do/Pf.

| Ort | Anfahrtermin | | Produktion | | | Rohstoff |
|-------------------------------------|--------------|----------|------------|---------|----------------|--|
| | vorgesehen | effektiv | Jatos | Motos | effektiv Motos | |
| Pölitz Umbaukammer (Provisorium) | 15.II.41 | 13.3.41 | 36 000 | 3 000 | 3 000 | Hy-Benzin (Steinkohlen u. Erdöl) |
| Pölitz I | VII. 41 | 23.1.42 | 160 000 | 13 300 | bis 15 000 | " |
| Ludwigshafen H-F-Anlage | 30.9. 41 | 17.11.41 | 27 000 | 2 250 | bis 2 900 | Erdöl-Benzin (Hy-Benzin Braunkohle) |
| Moosbierbaum I. | I. 41 | VIII.42 | 60 000 | 5 000 | | Erdöl-Benzin |
| " II. | III. 42 | | 47 000 | 3 900 | | " " |
| Scholven | 15.IV.43 | | 200 000 | 16 700 | | Hy-Benzin Steinkohle |
| Pölitz II. | IV.-V.43 | | 200 000 | 16 700 | | Hy-Benzin (Steinkohle u. Erdöl) |
| Leuna | VIII. 43 | | 345 000 | 29 000 | | Hy-Benzin Braunkohle |
| Wesseling | VIII. 43 | | 200 000 | 16 700 | | " " " |
| Böhlen | VIII. 43 | | 200 000 | 16 700 | | " " Braunkohlen- teer |
| Brux | XI. 43 | | 300 000 | 25 000 | | " " " |
| Zeitz | XII. 43 | | 200 000 | 16 700 | | " " " |
| Blechhammer | XII. 43 | | 200 000 | 16 700 | | " " Steinkohle |
| Sa. | | | 2 139 000 | 178 650 | | |

Abbilg 4aProduktion der DHD-Anlagen in Tonnen.

| | Pölit z | Ludwigshafen |
|------|----------|--------------|
| 1941 | | |
| I | | |
| II | | |
| III |) | |
| IV |) | |
| V |) | |
| VI |) 15 000 | |
| VII |) | |
| VIII |) | |
| IX |) | |
| X |) | |
| XI | 1 438 | 974 |
| XII | 1 918 | 1 665 |
| 1942 | | |
| I | 2 257 | 1 631 |
| II | 5 317 | 1 639 |
| III | 6 507 | 2 288 |
| IV | 10 122 | 2 226 |
| V | 11 573 | 2 103 |
| VI | 13 154 | 2 249 |
| VII | 12 490 | 4 274 |
| VIII | 13 304 | 2 910 |
| IX | | 2 913 |

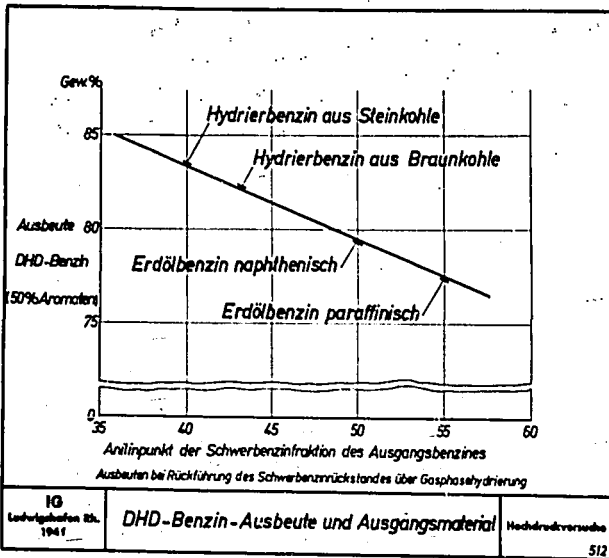


Abb. 5

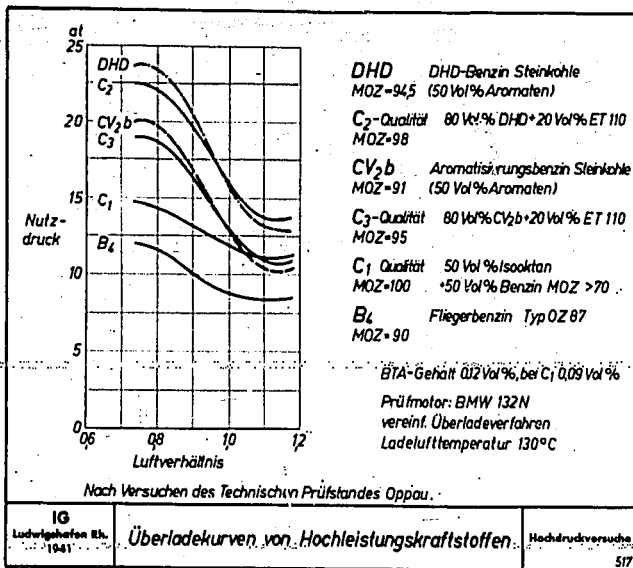


Abb. 6