

3

Hy. 2.7

Dr. Welz

Das Arobin-Verfahren

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.423/43 *h*

Leuna Werke, den 22.10.1943

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Einsenders unter gesichertem Verschluss.

Dr. Welz

Das Arabin-Verfahren

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A) Aufgabestellung	1
B) Gegenüberstellung der verschiedenen Verfahrensmöglichkeiten zur Herstellung aromatenreicher Benzine aus aromatenreichen Mittelölen	2
C) Versuchsergebnisse	3
1. Versuchsapparaturen und Arbeitsweise	3
2. Kontaktstudien	3
a) Einfluß der Spaltkomponente	4
b) Einfluß der Hydrierkomponente	4
c) Dauerhaltbarkeit und Regenerationsfähigkeit der Kontakte	5
3. Einfluß der Arbeitsbedingungen	5
Temperatur	5
Belastung	5
Druck	5
Kreislaufgasmenge	5
4. Qualität des eingesetzten Produktes	6
5. Ausbeute und Qualität der erhaltenen Produkte	6
Zusammenfassung und Ausblick	7

Tabelle 1: Arobinversuche bei verschiedenem Druck im Kiloofen

Tabelle 2: Qualität der HF-Rückstände, die als Versuchsprodukte verwendet wurden

Tabelle 3: Zusammensetzung vom Arobin in der Jantzenkolonne ermittelt

A) Aufgabestellung

Bei der Ausarbeitung des HF-Prozesses wurden wir vor die Aufgabe gestellt, einen Verwendungszweck für den als Nebenprodukt anfallenden, über dem Fliegerbenzin-Siedebereich siedenden hocharomatischen Destillationsrückstand zu suchen. In einem zusammenhängenden Bericht über das HF-Verfahren^{x)} wurde dieses Problem bereits kurz gestreift. Von den in diesem Bericht aufgeführten Verwendungs- und Aufarbeitungsmöglichkeiten des HF-Rückstandes muß der Abbau zu einem hocharomatischen Benzin in Kriegszeiten als besonders wichtig angesprochen werden. Dieses Problem wurde deshalb seit dem November 1941 im Versuchslabor eingehend bearbeitet. Diese Arbeiten führten zur Ausarbeitung des sogenannten "Arobin"- (Aromatenbenzin) Verfahrens. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es möglich, durch eine kontinuierlich bei 200 Atm. über bestimmte Spezialkontakte arbeitende Hochdruckhydrierung, die bis 325° siedende Anteile des HF-Rückstandes (etwa 95 % und mehr des gesamten Rückstandes) in einer Ausbeute von 85 - 87 Gew.% in ein Benzin mit einem Aromatengehalt von 70 - 75 Vol.% überzuführen. Dieses Benzin verfügt über eine bessere Qualität und einen höheren Aromatengehalt als ein Hochleistungsbenzin der bisher geforderten C₃-Qualität. Um daraus das übliche Hochleistungsbenzin herzustellen, kann es mit Fliegergrundbenzin bis auf einen Aromatengehalt im Mischbenzin von 50 Vol.% verdünnt werden und dadurch sogar 1,2 to Hochleistungsbenzin aus 1 to bis 325° siedendem HF-Rückstand gewonnen werden. Gegenüber dem Benzinierungsverfahren mit den bisher am meisten gebräuchlichen Kontakten 5058 und 6434 erweist sich dieses Verfahren als bedeutend überlegen, denn mit diesen Katalysatoren war es nicht möglich, aus aromatischen Kohlenwasserstoffen im Mittelöl-Siedebereich in erträglicher Ausbeute aromatenreiche Benzine zu erhalten, da die Kontakte so stark hydrierend wirken, daß ein Benzin von vorwiegend paraffinisch naphthenischem Charakter mit nur Fliegergrundbenzin-Qualität entsteht. Die Fortschritte, die mit Hilfe des Arobin-Verfahrens erzielt werden konnten, sind im wesentlichen auf die Entwicklung eines neuen Kontaktes zurückzuführen, der aus einem besonders aktiven synthetischen Aluminiumsilikat als Spaltkomponente und geringen Prozentsätzen einer Hydrierkomponente besteht.

Die günstigen Versuchsergebnisse bei der Verarbeitung des HF-Rückstandes veranlaßten uns, die generelle Verwendbarkeit eines solchen Kontaktes bei anderen ganz verschiedenartigen Produkten zu überprüfen, z.B. bei dem bei der Witol-Herstellung entstehenden über 165° siedenden aromatischen Rückstand oder dem bei der Alkylierung von Benzol mit höhersiedenden Alkoholen erhaltenen Rückstand, bei Vorhydrierungsmittelölen, Sumpffphase-Mittelölen und Steinkohlenteerölen. Die mit allen diesen Ölen erzielten Benzinierungsergebnisse bestätigten uns die allgemeine Verwendungsmöglichkeit dieses Kontaktes und ließen außerdem gegenüber allen bisher verwendeten Benzinierungs- und Aromatisierungskontakten eine Reihe von wesentlichen Vorzügen erkennen. Die Verarbeitung solcher Produkte soll jedoch in einem später erscheinenden Bericht ausführlich beschrieben werden.

Eine weitere Möglichkeit, über Aluminiumoxyd-Katalysatoren bei Temperaturen um 500° noch höher aromatische Benzine aus dem HF-Rückstand zu erzeugen, soll in diesem Bericht nur kurz gestreift werden. Diese Arbeitsweise ist weniger

x) S. Bericht Dr. Welz über das HF-Verfahren; Ber. 363/43

zur Herstellung von Benzinen, als zur Herstellung von reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Toluol, geeignet.

Als im Sommer dieses Jahres durch Umstellung des T 52-Verfahrens auf AT 244 Hochdruck- und Destillier-Kapazität im Betrieb der Organ.Abteilung frei wurde, wurde von uns auf Grund der guten Versuchsergebnisse die Übertragung des Verfahrens in technischem Maßstab vorgeschlagen, obwohl nur Kleinofen- und wenige Kiloofenergebnisse vorlagen. In dieser Anlage sollte der gesamte in Moosbierbaum anfallende HF-Rückstand verarbeitet werden. Die Anlage war als Großversuchsanlage für die Weiterentwicklung des Verfahrens gedacht. Diese Anlage ist im August angefahren und seitdem störungsfrei in Betrieb. Hierüber erscheint in kürzester Zeit ein Bericht (Dr. Jagemann).

B) Gegenüberstellung der verschiedenen Verfahrensmöglichkeiten zur Herstellung aromatenreicher Benzine aus aromatenreichen Mittelölen

Zur Herstellung von aromatenreichen Benzinen aus hocharomatischen Mittelölen können mehrere untereinander recht verschiedenartige Wege eingeschlagen werden, von denen uns der des Arobin-Verfahrens am günstigsten erschien. Die verschiedenen Arbeitsmöglichkeiten, sowie die Gründe, die uns zu der Auswahl dieses Verfahrens geführt haben, sollen hier kurz erörtert werden.

Die Benzinierung eines aromatischen Mittelöls bei 200 Atm. über die gebräuchlichsten Kontakte 5058 und 6434 führt durch die starke Hydrierwirkung dieser Katalysatoren zu einem vorwiegend naphthenischen Benzin, das dann durch aromatisierende Dehydrierung (HF- oder DHD-Prozeß oder bei hohem Gehalt an 6-Ring-Naphthenen, die Dehydrierung über Kontakt 58 II) in ein aromatisches Benzin übergeführt werden kann. Dies ist das jetzt am meisten angewandte Verfahren, um aus bisher verarbeiteten aromatenreichen Mittelölen, z. B. Steinkohlenteerölen oder Sumpffhasemittelölen, Aromatenbenzine herzustellen, wenn man von einem bei 700 atü durchgeführten Spezial-Verfahren in Welheim absieht, was bereits bei der Benzinierung im Hochdruckraum zu einem Aromatenbenzin führt. Der Nachteil einer solchen Fahrweise besteht darin, daß erstens eine besondere Dehydrierungsapparatur erforderlich ist, zweitens ein beträchtlicher Teil der Sechsringnaphthene zu Paraffinen aufgespalten oder in Fünfringnaphthene übergeführt wird und dadurch nur teilweise und unter hoher Vergasung in Aromaten umgewandelt werden kann, so daß also die Gesamtprodukt-Bilanz ungünstig werden muß.

Einen wertvollen Hinweis auf eine wesentlich günstigere Verarbeitungsweise, nämlich der direkten Überführung des aromatischen Mittelöls in ein Aromatenbenzin im Hochdruckraum, gibt die Durchführung druckloser Spaltversuche mit verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen über synthetische Aluminiumsilikate. So läßt sich z.B. der HF-Rückstand, der im wesentlichen aus mehrfach alkylierten Benzol-Kohlenwasserstoffen besteht, ziemlich leicht aufspalten, wie die Ausbeute von 25 - 26 % Benzin bis 165° mit einem Aromatengehalt von 85 Vol.% zeigt. Die Aufspaltung der Alkylbenzole besteht in einer Abspaltung von Alkylgruppen, die allerdings bei diesen Katalysatoren von einer starken Disproportionierung begleitet ist, worauf vor allen Dingen die im Vergleich zu Propan/Butan geringe Methan/Äthan-Bildung hindeutet. Von den Aromaten mit kondensiertem Ringssystem lassen sich nur solche aufspalten, bei denen der eine Ring bereits aufhydriert ist, z.B. Tetralin und seine Derivate. In diesem Fall ist allerdings die bei der Aufspaltung gebildete Benzinmenge wesentlich geringer (11,5 %). Die drucklose katalytische Spaltung von aromatischen Kohlenwasserstoffen ist in allen Fällen von einer sehr starken Koksbildung begleitet. Eine kontinuierliche Durchführung einer solchen Spaltung, d.h. also ohne Koksabscheidung, müßte mit einer gleichzeitigen Hydrierung der

abgespaltenen Alkylgruppen verknüpft sein. Andererseits darf jedoch die hydrierende Wirkung in einem solchen Falle nicht zu stark sein, da sonst auch der Benzolring aufhydriert werden würde, wie es z.B. bei dem zuerst genannten Verfahren der Fall ist. Da jedoch in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Aufhydrierung von Benzolringen einerseits und der ungesättigten Spaltstücke andererseits große Unterschiede vorhanden sind, müßte es durch entsprechende Abstimmung der Hydrierkomponente möglich sein, im wesentlichen nur die ungesättigten Spaltstücke aufzuhydrieren. Diese Aufgabe konnte beim Arobin-Verfahren durch weitgehende Verstärkung der Spaltwirkung bei gleichzeitiger Schwächung der Hydrierkomponente im Kontakt im oben genannten Sinne gelöst werden. So konnte durch Verwendung von hochaktiven synthetischen Aluminiumsilikaten mit einer geringen Menge einer Hydrierkomponente (ca. 1 % Molybdänsäure) unter normalen Benzinierungsbedingungen bei 200 atü. ein Benzin mit 70 - 75 Vol. % Aromaten erhalten werden. Ein Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem zuerst beschriebenen ist auch der geringere Wasserstoffverbrauch, da bei dem Benzinierungs-Verfahren über 5058 oder 6434 der in der anschließenden Dehydrierungsstufe gebildete Wasserstoff verloren geht.

Eine Aufspaltung von höhersiedenden Aromaten in Gegenwart von Wasserstoff kann außerdem mit normalem HF-Kontakt bei einem Druck von 100 - 200 Atm. und Temperaturen um 500° erreicht werden. Da das Gleichgewicht bei der hohen Temperatur mehr zur Aromatenseite verschoben wird, kann sogar unter Umständen ein Benzin mit höherem Aromatengehalt (80 - 85 Vol. %) als nach der Arobin-Fahrweise erhalten werden. Zwischen beiden Prozessen besteht ein wesentlicher Unterschied in der Produktverteilung und zwar ist die Bildung des vorwiegend aus C₃-C₄-Kohlenwasserstoffen bestehenden Gases beim Arobin-Prozeß niedriger, als die Gasbildung bei dem zuletzt beschriebenen Verfahren, wo außerdem die Methanbildung bevorzugt ist. Das letzte Verfahren ist infolge der vorwiegend stattfindenden reinen Entmethylierungsreaktion besser geeignet, um aus höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen reine Aromaten, z.B. Toluol, herzustellen. Es soll deshalb auch hier nicht näher beschrieben werden, sondern Gegenstand eines besonderen Berichtes sein.

C) Versuchsergebnisse

1. Versuchsapparaturen und Arbeitsweise

Für die Durchführung der Versuche wurden mehrere Kleinöfen (80 cm³ Kontaktinhalt) und Kiloöfen (4 - 5 l Kontaktinhalt) benutzt. In den ersteren wurden hauptsächlich die Kontaktausprüfungsversuche ausgeführt. Bilanzen ließen sich an den Kleinöfen infolge der geringen Produktmengen und der bei der Verwendung von Frischwasserstoff als Gas schwieriger Erfassung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe nur verhältnismäßig ungenau durchführen. Für genauere Produktbilanzen wurden deshalb die Versuche in Kiloöfen durchgeführt. Hierbei kam die vorher in den Kleinöfen als günstigste ermittelte Arbeitsbedingung zur Anwendung. Zur möglichst genauen Ermittlung der Vergasung wurde bei den Bilanzen in den Kiloöfen die Verteilung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe durch Gasanalyse und Destillation in der Leuna-Kolonnen ermittelt.

Die Ausarbeitung des Verfahrens wurde im wesentlichen nur in den Kleinöfen durchgeführt. Die Kiloöfen waren mit dem HF-Rückstand immer nur kurzzeitig in Betrieb, um die genaueren Produktbilanzen festzulegen.

2. Kontaktstudien

Der Kontakt für das Arobin-Verfahren besteht aus zwei Komponenten, einer Spalt- und einer Hydrierkomponente. Es war also erforderlich, den Einfluß dieser beiden Komponenten auf Aktivität und Verlauf des Prozesses unabhängig voneinander zu prüfen.

4 -

a) Einfluß der Spaltkomponente

Als Spaltkomponente wurden verschiedenartige Aluminiumsilikate geprüft, z.B. verschieden aktive synthetische Aluminiumsilikate, wie sie für die Krackung von Mittelölen verwendet werden und Bleicherde. Als Hydrierkomponente wurde bei der Ausprüfung der Spaltkomponente immer die gleiche Menge an Molybdänsäure angewendet. Das günstigste Ergebnis als Spaltkomponente im Arobin-Kontakt lieferte ein synthetisches Aluminiumsilikat, das bei der drucklosen Spaltung von Mittelölen eine Benzinausbeute von 26 - 28 % ergab. Mit einem solchen Kontakt konnte nach Zusatz von 1 % Molybdänsäure im Kleinfen bei 400 - 420°, einer Belastung von 1,0 v/v/h und einer Leistung von 0,4 - 0,5 kg Benzin/v/h ein Benzin mit 70 - 75 % Aromaten erhalten werden. Synthetische Aluminiumsilikate mit noch höherer Spaltwirkung (z.B. 30 % Benzin und darüber bei der katalytischen Krackung) ergeben so aktive Arobin-Kontakte, daß die Temperatur unter 400° gesenkt werden muß, wodurch auch der Aromatengehalt im Benzin herabgesetzt wird. Krackkontakte mit schlechterer Spaltwirkung, z.B. unter 24 % Benzin bei der katalytischen Spaltung, haben beim Arobin-Verfahren eine Verringerung der Leistung zur Folge. Krackkontakte, die nicht alkalifrei sind, rufen beim Arobin-Kontakt bereits nach kurzer Zeit eine völliges Abklingen hervor. Die Verwendung von Bleicherde als Spaltkomponente für den Arobin-Kontakt führte bisher besonders in Bezug auf den Aromaten-Gehalt des Benzins zu den schlechtesten Ergebnissen. Jedoch sind hier die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

b) Einfluß der Hydrierkomponente

Als Hydrierkomponente erwies sich die Molybdänsäure als besonders geeignet. Es wurden deshalb wechselnde Mengen Molybdänsäure und zwar 0,2, 0,6, 1,5 und 10 % auf ein aktives Aluminiumsilikat aufgebracht und als Arobin-Kontakte ausgeprüft. Die besten Ergebnisse in Bezug auf den Aromatengehalt bei gleichzeitiger hoher Spaltwirkung des Kontaktes lieferten bei der Spaltung des HF-Rückstandes die Kontakte mit 0,6 und 1 % Molybdänsäure. Kontakte mit 5 und 10 % Molybdänsäure hatten zwar gleiche Spaltwirkung, jedoch meistens eine zu große Hydrierwirkung, so daß der Aromatengehalt im Benzin oft um mehr als 10 % tiefer lag als bei den vorher genannten Kontakten mit geringerem Molybdänsäuregehalt. Allerdings wurden bei 5 % Molybdänsäure in einigen Fällen auch Benzine mit 70 % Aromaten erhalten, wobei jedoch entweder die Spaltkomponente im Kontakt nicht so aktiv oder der Arobin-Kontakt durch mehrmalige Regeneration teilweise inaktiviert war. Bei Produkten mit hohem Naphthalin-gehalt, z.B. dem uns erst in letzter Zeit zur Verfügung stehenden DHD-Rückstand ist dagegen ein Molybdänsäure-Gehalt über 1 % vorteilhafter. Besonders günstig erscheint hierbei auch die Anwendung von 2 verschiedenen aktiven Kontakten. Bei einem sehr geringen Molybdänsäure-Gehalt von 0,2 % auf dem Krackkontakt macht sich auch bereits bei der Verarbeitung vom HF-Rückstand ein erhebliches Nachlassen der Spaltwirkung bemerkbar, so daß zur Erzielung der gleichen Leistung wie bei den vorher beschriebenen Kontakten eine um ca. 3 mV höhere Temperatur erforderlich war. Trotz der höheren Temperatur wurde jedoch kein höherer Aromatengehalt im Benzin erreicht, sondern nur ein allmähliches Nachlassen der Aktivität des Katalysators durch Koksabscheidung und eine höhere Vergasung beobachtet.

Von den anderen möglichen Hydrierkomponenten oxydischer Art wurde bisher nur Cr₂O₃ ausgeprüft. Hier sind höhere Prozentsätze von der Hydrierkomponente auf dem Kontakt (mindestens 10 %) erforderlich. Mit einem solchen Kontakt konnten Benzine mit etwas höherem Aromatengehalt erhalten werden, jedoch ist die Leistung geringer als bei Molybdänsäure-Kontakten und die Dauerhaltbarkeit noch fraglich.

c) Dauerhaltbarkeit und Regenerationsfähigkeit der Kontakte

Die Molybdänsäurekontakte, z.B. der mit 1 % Molybdänsäure, konnten mit HF-Rückstand mehrere Monate gefahren werden, ohne daß ein Abklingen festzustellen war. Ein besonderer Vorteil eines solchen Kontaktes gegenüber den bisher üblichen sulfidischen Benzinierkontakten besteht darin, daß im Falle eines etwaigen Abklingens durch Störungen bei der Versuchsdurchführung und Koksabscheidungen auf dem Katalysator der Kontakt im Ofen durch Abbrennen der Ablagerungen mit sauerstoffhaltigen Gasen wiederbelebt werden kann. Bei schonender Regeneration (Höchsttemperatur im Kontakt nicht über 520°) konnte meistens die alte Aktivität des Katalysators wieder erreicht werden, jedoch kann besonders bei Kontakten mit hoher Anfangsaktivität und zu starker Hydrierwirkung durch scharfe Regeneration auch eine Schwächung der Hydrierkomponente bewirkt werden, so daß der Kontakt nach der Regeneration ein Benzin mit dem gleichen Aromatengehalt wie ein normaler Arobin-Kontakt liefert. Die Regenerationsfähigkeit ist natürlich an die oxydische Hydrierkomponente gebunden, so daß bisher auch kein Anreiz dazu bestand, als Hydrierkomponente Metallsulfide auszuprüfen.

Ein weiterer Vorzug des Kontaktes ist seine außerordentliche Formfestigkeit, in der er alle bisherigen Kontakte übertrifft, sowie seine leichte Formgebung (Kugelform). Der Kontakt braucht also nicht gepilt zu werden.

Gegen Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen, sowie Wasserdampf, ist der stark verdünnte Arobin-Kontakt sehr empfindlich. Nach Aktivitätsschädigungen, die durch solche Verunreinigungen hervorgerufen wurden, kann die alte Aktivität auch durch Regeneration nicht mehr vollständig wiederhergestellt werden.

3. Einfluß der Arbeitsbedingungen

Temperatur

Die Temperatur ist im wesentlichen von der Aktivität des Kontaktes abhängig. Die günstigste Arbeitstemperatur liegt bei 400 - 420°.

Belastung

Bei der Verarbeitung des HF-Rückstandes mit einem guten Kontakt kann eine Belastung um 1 kg /v/h als die günstigste angesprochen werden. Wesentlich niedrigere Belastungen, z.B. 0,6 kg/v/h erfordern, wenn die Benzinkonzentration im Abstreifer auf 50 Vol.% gehalten werden soll, niedrigere Temperaturen. Diese niedrigeren Temperaturen und die längere Verweilzeit des Produktes über dem Kontakt bewirken eine Herabsetzung des Aromatengehaltes. Höhere Belastungen als 1 kg/v/h können bei einem derartig verdünnten Kontakt leicht zur Koksbildung Veranlassung geben, da die Verweilzeit evtl. nicht mehr ausreicht, um die Spaltstücke restlos aufzuhydrieren. Ein Nachlassen in der Aktivität des Katalysators ist an der erforderlichen höheren Arbeitstemperatur zu erkennen.

Druck

Versuche bei verschiedenen Drucken in einem Bereich von 100 - 200 atü (siehe Tabelle 1) zeigen, daß durch Herabsetzung des Gesamtdruckes bis auf 100 - 120 atü der Aromatengehalt im Benzin bis auf 80 Vol.% gesteigert werden kann. Leider macht sich jedoch bei solchen Drucken bereits nach 14 Tagen ein Abklingen des Kontaktes bemerkbar. Von einem Druck von ca. 160 atü an aufwärts scheint eine Koksbildung auf dem Katalysator nicht mehr zu befürchten zu sein, jedoch ist es zweckmäßig, einen Druck von 200 Atm. einzuhalten. Bei niedrigeren Drucken und höherem Aromatengehalt im Benzin ist infolge der höheren Gasbildung die Produktverteilung ungünstiger.

Kreislaufgasmenge

Da bei den kleinen Versuchsaggregaten eine hohe Kreislaufgasmenge zur Erreichung einer gleichmäßigen Temperatur-Verteilung erforderlich ist, wurden alle

Versuche mit 5000 l/l Benzin/Stunde durchgeführt. Jedoch steht zu erwarten, daß die bei technischen Durchführungen erforderliche Gasmenge wesentlich geringer ist.

4. Qualität des eingesetzten Produktes

Zu Beginn der Versuche, als noch kein HF-Rückstand aus Moosbierbaum zur Verfügung stand, kamen Rückstände aus unserer Röhrenofen-Versuchsanlage in Me 499 zur Anwendung, die einmal aus rumänischem, ein anderes Mal aus Vorhydrierungsbenzin (Siedeendpunkt 165°) gewonnen waren. Die Qualitätsdaten der Rückstände sind aus der Tabelle 2 ersichtlich. Naphthalin und seine Derivate konnten in beiden Rückständen nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus mehrfach alkylierten Benzol-Kohlenwasserstoffen. Später kamen HF-Rückstände aus Moosbierbaum zur Anwendung, die dort mit durch die Schwefelsäureraffination gegangen waren.

Mit den aus der Versuchsanlage stammenden Produkten wurden zunächst Versuche mit dem Rohprodukt durchgeführt, die jedoch auch bei niedrigeren Belastungen (0,5 v/v/h) ein allmähliches Abklingen des Kontaktes ergaben. Es wurde deshalb später in allen Versuchen ein bis auf einen Siedeendpunkt von 320° redestilliertes Produkt verwendet.

Neuerdings wurden auch Versuche mit DHD-Rückstand Leuna aufgenommen, der sich jedoch vor allen Dingen durch seinen hohen Naphthalin Gehalt wesentlich in der Zusammensetzung von dem Moosbierbaumer Rückstand unterscheidet. Durch Erhöhung des MoO₃-Gehaltes im Kontakt oder durch Anwendung von 2 verschiedenen aktiven Kontakten konnte jedoch dieses Produkt ebenfalls gut verarbeitet werden.

5. Ausbeute und Qualität der erhaltenen Produkte

Mit einem guten Arobin-Kontakt konnten aus einem HF-Rückstand Moosbierbaum folgende Ausbeuten erzielt werden.

Methan	0,2 - 0,3	Gew. %
Äthan	1,7 - 2,0	"
Propan	4,8 - 5,2	"
i-Butan	3,8 - 4,2	"
n-Butan	2,4 - 2,6	"
Benzin	85,7 - 87	"

Der chemische Wasserstoffverbrauch wurde aus dem Wasserstoffgehalt von Ausgangs- und Endprodukt errechnet und betrug ca. 3 Gew.%, bezogen auf Benzin oder 360 m³/to Benzin. Die aus den Heizwerten errechnete Wärmetönung des Prozesses ergab sich mit ca. 200 Kalorien pro to HF-Rückstand. Die geringe Methan-, Äthan-Menge und die ausgesprochen niedrige Vergasung deuten daraufhin, daß bei der Abspaltung der Alkylgruppen starke Disproportionsreaktionen stattfinden müssen.

Das im Arobin-Verfahren gewonnene Benzin verfügt infolge seines hohen Aromatengehaltes von ca. 70 Vol.% über eine wesentlich bessere Qualität als sie heute für ein Hochleistungsbenzin gefordert wird. Es kann deshalb mit einem Fliegergrundbenzin so weit verdünnt werden, daß der Aromatengehalt im Mischbenzin 50 Vol.% beträgt. Der Prozentsatz an zugesetztem Fliegergrundbenzin beträgt bei einem Aromatengehalt von 70 Vol.% im Arobin ca. 30 Gew.%, d.h. also, es können aus 1 to bis 320° siedendem HF-Rückstand 1,2 to Hochleistungsbenzin hergestellt werden. Eine Übersicht über die Qualität eines versuchsmäßig hergestellten Arobins und einer Mischung von Arobin mit VT 702 gibt die nachfolgende Zusammenstellung:

	Arobin	Arobin + VT 702 (77 : 23 Gew.Tle.)																																								
Dichte bei 20°	0,807	0,784																																								
Oktanzahl	86	81,5																																								
Bleiempfindlichkeit bei 0,12 Tel	93,5	92,0																																								
Bromzahl	0,84	0,51																																								
Dampfdruck nach Reid (ata)	0,40	0,274																																								
Korrosionstest	negativ	negativ																																								
Schmelzpunkt	<-60°	<-60°																																								
Bleibombentest	nicht bestimmt	11,4																																								
endgültige Harzmenge																																										
Glasschale	4,0	6,0																																								
Anilinpunkt	<-20°																																									
Aromaten + Olefine (Vol.%)	65,0	51,0																																								
Naphthene	27,0	28,5																																								
Paraffine	8,0	20,5																																								
Siedeverlauf nach Engler	<table border="1"> <thead> <tr> <th>47</th> <th>80</th> <th>100</th> <th>120</th> <th>140</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>7,0</td> <td>20</td> <td>41,0</td> <td>72,0</td> <td></td> </tr> <tr> <td>160</td> <td>167</td> <td>R</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>95,0</td> <td>99,0</td> <td>0,8</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	47	80	100	120	140	7,0	20	41,0	72,0		160	167	R			95,0	99,0	0,8			<table border="1"> <thead> <tr> <th>50</th> <th>80</th> <th>100</th> <th>120</th> <th>140</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12,5</td> <td>29,5</td> <td>53,0</td> <td>79,5</td> <td></td> </tr> <tr> <td>160</td> <td>165</td> <td>R</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>95,5</td> <td>98,5</td> <td>1,1</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	50	80	100	120	140	12,5	29,5	53,0	79,5		160	165	R			95,5	98,5	1,1		
47	80	100	120	140																																						
7,0	20	41,0	72,0																																							
160	167	R																																								
95,0	99,0	0,8																																								
50	80	100	120	140																																						
12,5	29,5	53,0	79,5																																							
160	165	R																																								
95,5	98,5	1,1																																								
C	88,50	87,87																																								
H	11,45	12,07																																								
Überladbarkeit	-	Übereinstimmung mit der Eich-C ₃ (II)d-Kurve																																								

Infolge des hohen Aromatengehaltes verfügt das Arobin nur über einen geringen Gehalt an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen. Bei einem Dampfdruck von 0,4 kann deshalb auch ein Teil des n-Butans im Benzin untergebracht werden. Das Gemisch von Arobin und VT 702 erfüllt in seinen Qualitätsdaten die Forderungen, die an ein Hochleistungsbenzin von C₃-Qualität gestellt werden.

Die genauere Zusammensetzung eines beim Arobin-Verfahren gewonnenen Benzins wurde durch rektifizierende Destillation in der Jantzen-Kolonne ermittelt (siehe Tabelle 3). Das Benzin weicht im Siedeverlauf und in der Zusammensetzung der paraffinischen und naphthenischen Anteile bedeutend von der eines HF-Benzins ab. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe bestehen zum großen Teil aus Toluol und Xylol, wobei von dem qualitätsmäßig schlechten o-Xylol nur ca. 13 - 14 % in der Xylol-Fraktion vorhanden sind. Die Anteile an Benzol und der über dem Xylolsiedebereich siedenden Aromaten sind verhältnismäßig gering und betragen für beide ca. 20 %. Die nichtaromatischen Anteile des Benzins bestehen zu 80 % aus Naphthenen und zwar zum überwiegenden Teil aus 5-Ring-Naphthenen. Bei den Paraffinen sind die einfach verzweigten vorherrschend. Im Gegensatz zum HF-Benzin ist im paraffinisch naphthenischen Anteil des Benzins der Prozentsatz an über 100° siedenden Kohlenwasserstoffen verhältnismäßig groß.

Zusammenfassung und Ausblick

In dem Bericht wird die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Verarbeitung des bei dem HF-Prozeß anfallenden über 165° siedenden aromatischen Destillationsrückstandes auf ein Hochleistungsbenzin beschrieben. Dieses sogenannte "Arobin"(Aromatenbenzin)-Verfahren ermöglicht die Herstellung eines Benzins mit 70 - 75 Vol.% Aromaten aus HF-Rückstand durch Hochdruckhydrierung über Spezialkontakte bei normalen Benzinierungsbedingungen.

Bei einer Ofenbelastung von 1,0 kg/l Kontakt/Stunde (Frisch- + Kreislaufprodukt ca. 1 : 1), ca. 400° Kontakttemperatur, 200 Atm. Gesamtdruck wird mit

85 - 87 %iger Ausbeute eine Arobin-Leistung (-165°) von 0,43 kg/l Kontakt/Stunde erzielt. Der chemische Wasserstoff-Verbrauch beträgt ca. 360 cbm/to Arobin.

Die verschiedenen Verfahrensmöglichkeiten zur Herstellung aromatenreicher Benzine aus sonstigen aromatenreichen Mittelölen werden miteinander verglichen und dabei die Vorteile des neuen Verfahrens herausgeschält.

In Kleinofenversuchen wird der Einfluß des Katalysators und der Arbeitsbedingungen ermittelt und ein Überblick über die Qualität und die Zusammensetzung der entstehenden Benzine gegeben.

Nachdem die Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten des Arobin-Verfahrens sichergestellt sind, werden z.Zt. Erhebungen über die Einschaltung dieses Prozesses in die vorhandenen und noch erstehenden DHD-Anlagen angestellt, insbesondere im Vergleich zu dem bisher üblichen Wiedereinsatz der DHD-Rückstände in den gesamten Gasphaseweg (Vorhydrierung, Benzinierung, DHD-Behandlung) mit seinem vergleichsweise viel höheren H_2 -Verbrauch und Hochdruckraumbedarf.

Kaufmann

Helz

Verteiler:

Herrn Dir.Dr.Bütefish

" Dir.Dr.v.Staden

" Dir.Dr.Giesen

" Dir.Dr.Herold

A.W.P. 2 x

" Dir.Dr.Henning/Dr.Ober

" Dr.Kaufmann

" Dr.Barkow

" Dr.Welz

Tabelle 1

Arobinversuche bei verschiedenem Druck im Kiloofen

Arbeitsbedingungen				Ausbeute i. Gew. % b. Ums.					Qualität vom Benzin					Engler-Analyse		
Temp. mV	Druck atü	Belastung kg/v/h	Kreislaufgas l/l Öl (Dichte des Gases)	Benzin	C1/C2	C3/C4	Vergasung	Leistung kg/v/h	d20	A.P.	Arom. (Vol.%)	Bromzahl	Oktan-zahl (+ 0,12 Tel)	S.A.	50 %	S.E.
20,5	200	0,96	5000 (<10)	87,0	2,1	10,3	13,0	0,50	0,803	-17	65	0,9	86 (93)	45	132	165
21,5	150	0,98	5000 (<10)	86,9	1,9	11,2	13,1	0,51	0,807	-17	69	0,6		45	140	160
23,0	120	0,97	5000 (<10)	82,4	4,0	13,6	17,6	0,46	0,825	<-20	82	1,1	93 (95)	45	138	165

Tabelle 2

Qualität der HF-Rückstände, die als Versuchsprodukte verwendet wurden

	d20	Bromzahl	Arom. +Olef.	Engler-Analyse			Elementar-Analyse			Stockpunkt	Trübungs-punkt	ob Heizwert (kcal)
				S.A.	50 %	S.E.	C	H	S			
HF-Rückstand aus Vorhydrierungsbi bis -165° nicht destilliert	0,930			171	188	360						
wie oben, aber redestilliert	0,922	5,3	99,0	170	186	293						
HF-Rückstand aus rumänischem Bi redestilliert	0,901			173	185	278						
HF-Rückstand aus Mbb. v. 5.3.43 roh	0,909	6,1	97,0	148	192	367	90,36	9,51	0,019			10 206
HF-Rückstand redestilliert Fraktion über 165° v. 5.3.43	0,907	7,4	93,4	170	200	310						
HF-Rückstand aus Mbb. v. 30.7.43 roh	0,923	14,4	98,5	158	195	358	90,59	9,42	0,08	54,5°C	23,0°C	
HF-Rückstand v. 21.8.43 i. d. Südanlage redestilliert	0,900	10,5	86,5	155	198	305						

Tabelle 3

Zusammensetzung vom Arobin in der Jantzenkolonne ermittelt

Aromaten Vol. %	72,54		Benzol 80,1	8,16	
			Toluol 110,7	27,52	
			Toluol/Äthylbenzol 136,2	0,55	
			Äthylbenzol, p- u. m-Xylol 139,3	24,92	
			(vorwiegend p-Xylol)		
			o-Xylol 144,7	3,90	
			Propylbenzole 152,5 u. 151,5	2,49	
	Äthyltoluole 160 162,4 164,7	2,05			
		über 160° siedende Aromaten	2,95		
Naphthene Vol. %	21,80	Cyclopentane	8,23	0,22	
				3,72	
		Methylcyclopentane 28-99		1,55	
		Äthylcyclopentane		0,60	
		Trimethylcyclopentane		2,14	
		Gemisch v. Cyclopentanen u. Cyclohexanen (vorwiegend Cyclohexane)	13,57	2,15	
		Methylcyclopentan-Cyclohexan 80,7		0,26	
		Cyclohexan-Dimethylcyclopentan		2,79	
		Methylcyclohexan-Dimethyl-Äthylcyclopentan		1,19	
		Trimethylcyclopentan-Dimethylcyclohexane		7,18	
		über Trimethylcyclopentan siedende Naphthene mit geringen Mengen an Paraffinen			
Paraffine Vol. %	5,66	Pentane	1,40	einfach verzweigt 27,9	1,13
				n 36,1	0,27
		Hexane	1,57	zweifach verzweigt 49,7 (Methy) u. 58 (2,3)	0,28
				einfach " 60,2 63,2	0,96
				n 68,8	0,33
		Heptane	2,03	zweifach verzweigt 78,9 - 89,7	0,17
				einfach " 89,7 - 93,3	0,56
				n 98,4	1,30
		Oktane	0,66	zweifach verzweigt 109 - 117,8	0,40
				einfach " 117,2 - 119	0,26
				n 125,6	
Verzweigungsgrad der Paraffine				n	0,66
				einfach verzweigt	1,56
				zweifach verzweigt	2,65
				zweifach verzweigt	0,57
				0,28	