

Aufarbeitungsmethoden bei Primärprodukten des
Syntheseverfahrens und ihre Anwendung auf die
Erdölverarbeitung
Dr. H. Velde

Das Primärprodukt des Syntheseverfahrens stellt bekanntlich eine Mischung der verschiedensten Kohlenwasserstoffe dar, die im Molekülbereich von C_3 bis zu ganz hochmolekularen Produkten oberhalb C_{40} reicht.

Eine rein destillative Auftrennung liefert

Gasol

Benzin

Dieselloil

festes Paraffin

Das Gasol stellt eine Mischung von C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffen dar mit einem Olefingehalt, der in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen zwischen 20 und 50 % schwankt. Falls keine chemische Weiterverarbeitung durchgeführt wird, kann es als Treibgas verwendet werden. Das Benzin hat bis zu einem Siedende von 200° , entsprechend C_5 bis C_{11} , eine motorisch unzureichende Oktanzahl und auf Grund seines rein aliphatischen Charakters ein spez. Gew. in der Größenordnung von 0,7. Dagegen hat die Dieselloilfraktion 200/320, entsprechend C_{12} bis C_{18} , ganz besonders wertvolle motorische Eigenschaften, die sie als Mischkomponente für ein wenig zündwilliges Produkt geeignet erscheinen läßt.

Oberhalb 320° , d.h. oberhalb C_{19} , beginnt das feste Paraffin oder "Paraffin" schlechthin, das auch noch in weitere Bestandteile zerlegt werden kann, beispielsweise durch Anwendung einer Vakuumdestillation durch einen Schnitt bei $450 - 460^\circ$ (300/10 - 15 mm), in Paraffingatsch für die Fettsäuresynthese und Hartparaffin. Aus dem Paraffingatsch kann auch mit anderen Methoden, u.a. fraktionierte Kristallisation Tafelpa-

raffin 50/52 und Weichparaffin (25 - 30°) gewonnen werden.

Bei einer derartigen Aufarbeitung erhält man eine Verteilung, die in Bild 1 dargestellt ist; sie entspricht in der ersten Spalte der Normaldruck-Synthese und in der zweiten Spalte der Mitteldruck-Synthese mit Kobaltkontakten. Die Produkte sind unter sonst gleichen Verhältnissen, d.h. annähernd gleichen Temperaturen hergestellt worden.

Eine rein destillative Auftrennung läßt besonders augenfällig werden, daß man das Primärprodukt als eine Art synthetischen Erdöls zu betrachten hat, das ebenfalls durch Destillation in ganz ähnliche Fraktionen zerlegt werden kann. Strukturell bestehen allerdings ganz wesentliche Unterschiede zu allen bekannten Erdölarten, die man in folgende 3 Punkte zusammenfassen kann

- 1) Das Primärprodukt des Syntheseverfahrens ist rein aliphatischer Natur, was sich vor allem in den höhersiedenden Fraktionen in dem völligen Fehlen von Asphalt und Harz auswirkt.
- 2) Außer paraffinischen Kohlenwasserstoffen enthält das Syntheseprodukt bereits Olefine, die in rohem Erdöl nicht vorkommen.
- 3) Das Syntheseprodukt ist in allen Fraktionen nahezu schwefelfrei.

Es lag auf der Hand bei der äußerlich vorhandenen Verwandtschaft des Primärproduktes zum Erdöl zunächst auf die von dort her bekannten Aufarbeitungsmethoden zurückzugreifen und die, wegen der unzureichenden motorischen Eigenschaften der Benzanteil, notwendige Veredlung durch Aufspaltung der höhersiedenden Fraktionen auf thermischem Wege vorzunehmen, obwohl eine solche Arbeitsweise keineswegs dem Charakter des Syntheseproduktes gerecht wird, das auf Grund seiner Schwefelfreiheit für eine chemische und katalytische Weiterverarbeitung geradezu prädestiniert ist. Wenn trotzdem bei den ersten Großanlagen, speziell für die Spaltung, die thermischen Verfahren angewendet wurden, so lag das daran, daß sowohl die

Erfahrungen in den Erdölländern, als auch unsere eigenen Versuche damals noch nicht ausreichten, um katalytische Prozesse, beispielsweise die katalytische Spaltung im Großen anzuwenden. Wir sind uns aber stets bewußt gewesen, daß die Verarbeitung auf katalytischem Wege das Endziel für eine wirklich lohnende Aufarbeitung sein mußte. Bei der Ruhrchemie ist in den letzten Jahren an mehreren derartigen Verfahren gearbeitet worden, deren Entwicklung jetzt soweit vorgeschritten ist, daß wir sie zur Zeit bei uns einführen wollen. Ich werde im weiteren Verlaufe m. Ausführung noch näher darauf eingehen, da wir glauben, daß auch die Erdölindustrie daraus einige Anregungen entnehmen kann, so wie wir ursprünglich von der Erdölverarbeitung her unsere Verfahren entnahmen.

Der ursprüngliche Stand der Verarbeitung, so wie er sich mit nur unwesentlichen Veränderungen bei allen Synthesewerken bis heute gehalten hat, ist in kurzen Zügen folgender: Das Gasol wird als Treibgas abgesetzt, das Primärbenzin wird destillativ bis zu einem solchen Siedeendpunkt abgetrennt, daß es eine noch ausreichende OZ hat; im allgemeinen wird man bis zu einem SF von 140 - 160° gehen können, um im Fertigbenzin eine OZ von 60 zu erhalten. Die höhersiedenden Anteile werden, soweit sie nicht, wie z.B. der oben schon genannte Paraffingatech zu den Fettsäurefabriken gehen, thermisch aufgespalten, wobei verschiedene Verfahren zur Anwendung kommen. Dabei trennt man zur Erzielung einer höheren Spaltausbeute zweckmäßigerweise den Kreckstock in mehrere Fraktionen auf; zum mindesten wird ein Schnitt bei 220° gelegt, um die Reformierung ("reformierung") des Schwerbenzins C₉ - C₁₂ gesondert vornehmen zu können. Spaltbenzin und Primärbenzin werden nach Stabilisierung vermischt und bilden das Fertigbenzin.

Bei dieser Art der Verarbeitung treten größere Abweichungen in den Benzineigenschaften nur bei dem Spaltprozeß auf. Man erhält bei normaler Führung Spaltbenzine, deren Oktanzahlen zwischen 55 - 65 liegen und deren übereinstimmendes Merkmal ein verhältnismäßig hoher Gehalt an olefinischen KV-Stoffen ist. Der Aromatengehalt ist, falls überhaupt vorhanden, in

den meisten Fällen sehr gering und muß auch gering gehalten werden, da die thermische Aromatisierung aliphatischer vorwiegend paraffinischer Produkte meist nur mit großen Gasverlusten durchzuführen ist, die für ein so hochwertiges Material, wie es das Syntheseprodukt darstellt, natürlich untragbar sind. In Abb. 2 ist eine Reihe derartiger Spaltbenzine aus verschiedenen Verfahren zusammengestellt. Das SE ist in allen Fällen bei der Spaltung so eingestellt worden, daß die Oktanzahlen in den angegebenen Grenzen liegen. In einigen Fällen kann man dabei nur bis 170° gehen, z.B. im Falle 1, das eine Art Reformierungsbenzin darstellt. Im Falle 4 ist, wie an dem niedrigen Olefingehalt zu ersehen, die Aufspaltung nicht weit genug getrieben, sodaß man auch aus diesem Grunde unterhalb 200° abschneiden muß. Olefine und Aromaten sind nicht getrennt angegeben, da sie gemeinsam mit dem Kattwinkel-Reagens, einer Auflösung von Phosphorpenoxyd in Schwefelsäure bestimmt werden. Mit Hilfe anderer Untersuchungsmethoden, Feinfraktionierung, Refraktion, Anilinpunkt usw., kann man aber nachweisen, daß der Aromatengehalt bei Benzin 2 z.B. in der Größenordnung von 5 - 10 % liegt.

Die Oktanzahlen der in Abb. 2 zusammengestellten Benzine beziehen sich auf fertigraffinierte Produkte; die Raffination, es wurde eine Dampfphasenraffination angewandt, hat aber keine Einbuße an OZ ergeben.

Ich möchte nun im folgenden auf einen katalytischen Prozeß eingehen, mit dem es möglich ist, die Raffination des rohen thermischen Spaltbenzins so zu leiten, daß dabei eine z.T. sehr beträchtliche Steigerung der Oktanwerte eintritt. Es ist anzunehmen, daß dieses Verfahren ganz allgemein anwendbar ist und auf alle durch eine rein thermische Behandlung hergestellten Spaltbenzine anspricht und dadurch die Leistungsfähigkeit der bisher vorhandenen thermischen Spaltanlagen wesentlich zu verbessern geeignet ist.

Um zu zeigen, was das Verfahren leistet, habe ich in Abb. 3 eine Reihe von Oktanwerten einiger Spaltbenzine vor und nach

der Behandlung aufgezeichnet. Die Oktanzahldifferenzen sind z.T. sehr hoch, aber auch außerordentlich schwankend, selbst bei fast gleicher Ausgangs-OZ. Sie sind also jedenfalls nicht, wie man zuerst annehmen könnte, von der absoluten Höhe der Ausgangs-OZ abhängig. Man sieht das z.B. aus dem Vergleich von Probe 2 und 3 oder 4 und 7, die jeweils fast gleiche OZ haben, wobei die OZ-Differenzen 11 und 15 bzw. 24 und 10 betragen und die Probe mit der niedrigsten OZ auch die niedrigste Erhöhung zeigt.

Das Verfahren selbst wird ganz ähnlich wie die übliche Dampfphasenraffination durchgeführt. Das rohe Spaltbenzin wird vor oder besser noch nach der endgültigen Stabilisierung bei hohen Temperaturen, wobei man aber noch unter der Spalttemperatur bleibt über einen speziellen Kontakt geleitet. Nach Durchgang durch eine Kontaktschicht werden die Dämpfe etwas gekühlt und in zweiter Stufe bei etwas niedrigeren Temperaturen über den gleich zusammengesetzten Kontakt geleitet. Anschließend wird fraktioniert kondensiert und eine geringe Menge Polymerisat von dem nunmehr wasserhellen Benzin abgetrennt. In Abb. 4 ist das Verfahren in einer schematischen Skizze dargestellt. Es sind stets drei Reaktoren vorhanden, die nach einem bestimmten Schema geschaltet werden. Zwischenregenerierungen, wie sie bei der katalytischen Krackung erforderlich sind, werden nicht durchgeführt, es dürfte sich jedoch empfehlen, in gewissen Zeitabständen, die von dem zu behandelnden Benzin abhängig sind, mit Dampf durchzublasen, um hochsiedende Polymerisate zu entfernen. Das Endprodukt ist nicht nur in seiner OZ verbessert, sondern entspricht auch in seinen sonstigen Eigenschaften, wie Abblasetest, Bombentest einem in üblicher Weise raffinierten Benzin; eine zweite Raffination ist also nicht mehr erforderlich.

Im weiteren Verlaufe unserer Arbeiten haben wir auch die die OZ-Steigerung bewirkenden Reaktionen etwas näher untersucht. Dazu sind einige Worte ganz allgemein über die Klopfestigkeit der Kohlenwasserstoffe erforderlich. Von den einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen sind die Aromaten und die verzweigten Aliphaten

am klopffestesten. Verfahren, die es gestatten, Benzin-Kohlenwasserstoffe in eine dieser beiden Gruppen umzuwandeln, müssen also zu einer Steigerung der Klopffestigkeit führen, d.h. also: Aromatisierung, Isomerisation, Polymerisation, Alkylierung. Die Aromatisierung schied bei unseren Überlegungen sehr bald aus, da wir z.B. feststellten, daß die spez. Gew. nahezu unverändert blieben, und daß vor allem keine Wasserstoffentwicklung auftrat, die zwangsläufig mit der Aromatisierung verbunden ist; auch die Polymerisation konnte nur in geringem Umfang an der Reaktion beteiligt sein, da der Siedeverlauf fast unverändert blieb, der Olefingehalt nur wenig abfiel und daher auch die oberhalb des Siedebereichs des Ausgangsbenzin neu gebildeten Anteile sich in bescheidenen Grenzen hielten; ebenso ließ sich auch an Hand der Benzineigenschaften vor und nach der Reaktion nachweisen, daß keine Alkylierung eingetreten war. Die Hauptwirkung mußte durch Isomerisation geradkettiger Aliphaten erzielt werden; es stellte sich jedoch bei der Feinfraktionierung heraus, daß nur sehr gering verzweigte Produkte gebildet wurden, da der Siedebereich der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen sich nur unwesentlich verschob.

Unter Isomerisierung versteht man im allgemeinen die Bildung verzweigter Produkte aus Geradkettigen. Es gibt aber bei Olefinen noch eine andere Form der Isomerisierung, die in der einfachen Verschiebung der Doppelbindung besteht. Sie wirkt sich wie aus Abb. 5 hervorgeht, sehr stark auf die OZ aus. Ohne wesentliche Veränderung der Siedepunkte, und, wie ich ebenfalls bemerken möchte, ohne große Änderung des spez. Gewichtes, tritt eine Verbesserung der OZ bei Verschiebung der Doppelbindung vom Ende des Moleküls zur Mitte hin, ein.

In Abb. 5 (1) sind Oktanzahlen und Siedepunkte der geradkettigen Olefine von C_5 - C_8 zusammengestellt. Die Siedepunkte der endständigen Olefine liegen am niedrigsten; bei der Verschiebung zur Mitte hin steigen sie erst an, und fallen dann wieder ab; der höchste Siedepunkt liegt aber immer noch tie-

fer, als der des unverzweigten Paraffins. Die Oktanzahlen steigen kontinuierlich an, sodaß die OZ-Differenz zwischen mittelständigem Olefin und Paraffin von 65 bei C₅ bis 115 bei C₈ ansteigt. Die angegebenen Werte sind Misch-OZ, die allein von Bedeutung sind, die Original-OZ liegen außerdem in den meisten Fällen nur unwesentlich niedriger.

Wir haben nun weiter geprüft, ob diese Verschiebung der Doppelbindung als einzige Ursache der OZ-Erhöhung angenommen werden kann; wir sind dabei aber zu der Erkenntnis gekommen, daß auch eine wahre Isomerisierung, d.h. Verzweigung des Kohlenstoffgerüsts wesentlich mitespielt. Mangels einwandfreier physikalischer Daten, an denen die Entstehung einer Verzweigung erkannt werden könnte, haben wir die Klopfwerte von Einzelfraktionen im Originalzustand und im hydrierten Zustand vor und nach der ROH-Spezial-Raffination geprüft. Man sieht aus Abb. 6, bei der die OZ in Abhängigkeit von der KZ aufgetragen ist, daß das hydrierte Raffinat im Mittel deutlich höher liegt, als das hydrierte Originalprodukt.

Es bleibt jetzt noch zu klären, von welchen Faktoren die OZ-Erhöhung abhängig ist. Ich zeigte vorhin in Abb. 3 einige Beispiele für OZ-Erhönungen bei verschiedenen Spaltbenzinen. Dabei erwähnte ich schon, daß die Ausgangs-OZ auf die Erhöhung ohne Einfluß ist. Bei unseren Arbeiten stellte sich dagegen heraus, daß dem Olefingehalt im Ausgangsmaterial ganz besondere Bedeutung zukommt, da er die OZ des Raffinates bestimmt. Man kann sogar in gewissen Fällen, z.B. bei Synthesepriärbenzin direkt aus dem Olefingehalt die Endoktanzahl für ein bestimmtes Siedeverhalten vorausberechnen.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit bezüglich des Olefingehaltes noch folgendes bemerken:

Keine Angaben beziehen sich, wie oben bereits erwähnt, auf die im Kattwinkel-Reagens löslichen Anteile; die Aromaten, falls solche vorhanden, sind also miterfaßt worden. Da es sich in den meisten Fällen um vergleichende Bestimmungen handelte, genügten diese Angaben. Für Benzine, die sich in ihrer

Herkunft unterscheiden, müssen natürlich feinere Unterschiede gemacht werden.

Es gilt als allgemeine Regel, daß die OZ eines Benzins um so höher sei, je höher der Olefingehalt ist; in gewissen Fällen mag das auch zutreffen, wir haben aber bei Synthesebenzinen z.B. folgendes gefunden;

Ein Benzin mit 35 % Olefinen hatte eine OZ 44, ein anderes mit 55 % Olefinen OZ 41 für gleiches SE, gleichen Dampfdruck usw., d.h. das Benzin mit dem höheren Olefingehalt hat die niedrigere Oktanzahl. Unterwirft man derartige Benzine der neuen Raffination, so steigt die OZ im ersten Falle von 44 auf 52 und im zweiten Falle von 41 auf 61, sodaß also das Benzin mit dem höheren Olefingehalt jetzt auch die höhere OZ hat. Bei weiteren Untersuchungen mit Synthesebenzinen verschiedenen Olefingehaltes, konnte diese Gesetzmäßigkeit ausgebaut werden, sodaß es möglich war, eine Kurve aufzustellen, die die End-OZ in Abhängigkeit vom Olefingehalt wiedergibt. Die in Abb. 7 ausgezogene untere Kurve gilt für rein aliphatische Benzine aus verschiedenen Formen des Syntheseverfahrens für KZ = 115. Man kann durch Erhöhung des Olefingehaltes Primärbenzin mit einem SE von 200°, das entspricht ungefähr KZ 115, auf eine OZ von ca. 70 bringen. Für nachbehandelte Benzine trifft dann auch generell zu, daß die Benzine mit höherem Olefingehalt auch die höhere OZ haben.

Für Spaltbenzin können ähnliche Kurven aufgestellt werden, sie liegen allerdings je nach dem Spaltverfahren auf einem etwas anderen Niveau; z.B. gilt die obere Kurve in Abb. 7 für ein teilweise aromatisiertes Spaltbenzin. Das etwas höhere Niveau folgt aus der höheren OZ der Aromaten.

Für Spaltbenzin gilt auch das eben für Primärbenzin angeführte, daß die Endoktanzahl nach der neuen Raffination für gleichen Olefingehalt annähernd gleich hoch ist. In Abb. 8 sind zwei nach dem gleichen Verfahren, aber versch. Spaltbedingungen hergestellte Benzine gegenüber gestellt, die bei annähernd gleichem Olefingehalt sehr verschieden hohe Orig-

nal-OZ haben; die Raffinate aber sind wieder annähernd gleich in ihrem Klopfverhalten. Man sieht aus dieser Gegenüberstellung auch, daß das spez. Gew. bei der Refinement praktisch unverändert geblieben ist, während der Olefingehalt etwas abgefallen ist. Bei der Probe 2 handelt es sich um ein Benzin, dessen Olefine wenig verzweigt sind und ihre Doppelbindung vorwiegend am Ende des Moleküls haben. Wir können diese Erscheinung auch aus anderen hier nicht näher zu erläuternden Beobachtungen ableiten.

Es war für uns von großer Bedeutung, festzustellen, ob die beschriebenen OZ-Erhöhungen auch auf Spaltbenzine aus Erdölen zu übertragen sind. Ich gebe in Abb. 9 ein derartiges Beispiel, aus dem zu entnehmen ist, daß wir prinzipiell zu den gleichen Ergebnissen kommen. Die OZ-Steigerung betrug ca. $5 \frac{1}{2}$ Punkte, sodaß ein Benzin mit einer OZ von >70 und mit einer außerordentlich hohen Siedekennziffer resultierte.

Aus den geschilderten Verhältnissen ergeben sich für die thermische Spaltung verschiedene Folgerungen:

Während man bisher zur Erreichung einer hohen OZ scharfe Spaltbedingungen anwenden mußte, kann man jetzt die Spaltanlage unter schonenden Bedingungen fahren und damit vermutlich eine höhere Flüssigkeitsausbeute erzielen. Durch Anwendung des beschriebenen Verfahrens kommt man trotzdem zu hohen OZ im fertig raffinierten Benzin.

Der bisher angewandte Kontakt führt anscheinend zu einer Art Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Typen der olefinischen KW-Stoffe; das Ausmaß der zu erreichenden Verzweigung genügt aber noch nicht, um nach Hydrierung zu Fliegerbenzin zu kommen. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die Isomerisierung weiter zu treiben und haben dabei auch schon gewisse Erfolge erzielt.

Die geschilderte katalytische Nachverarbeitung von Spaltbenzin basiert aber noch immer auf der thermischen Spaltung, von der wir uns zu lösen bestrebt sind, da mit der rein katalytischen

lytischen Verarbeitung bessere Erfolge erzielt werden können und vor allem hochwertiges Benzin hergestellt werden kann. Es sind eine ganze Reihe von katalytischen Verfahren, mit denen wir uns beschäftigen. In einem summarischen Überblick sind zu nennen

Polymerisation
Aromatisierung
Isomerisierung
katalytische Spaltung.

Frühere Arbeiten auf diesen Gebieten sind schon an verschiedenen Stellen in Amerika und Deutschland durchgeführt worden.⁽²⁾ Wir haben nur z.T. auf diese Erfahrungen an Erdöl, um dessen Verarbeitung es sich meist handelt, zurückgreifen können, da hierbei infolge des geringen Rohölpreises und der andersartigen Konstitution meist ganz andere Voraussetzungen vorliegen. Vor allem ist von uns von Anfang an betont worden, daß die Aufarbeitung unserer mit wesentlich höheren Kosten, als die Erdöle, belasteten Primärprodukte, so schonend wie möglich vorgenommen werden muß und wir sehen daher erst in der jetzt anlauenden katalytischen Verarbeitung eine erste befriedigende Lösung des Problems.

Unter Einschaltung der genannten Prozesse sieht die katalytische Verarbeitung folgendermaßen aus:

Die Primärgasole werden katalytisch mit Phosphorsäurekontakt polymerisiert bei Drucken von 60 - 80 atü und Temperaturen unter 250°. Man gewinnt dabei das motorisch besonders wertvolle Polymerbenzin aus den ungesättigten Bestandteilen, während die gesättigten Gasole vorläufig als Treibgas Verwendung finden sollen. Man kann auch, diese Möglichkeiten werden zur Zeit noch diskutiert, die gesättigten Gasole dehydrieren und die neu gebildeten Olefine ebenfalls polymerisieren. Das Polymerbenzin hat nach unseren Ergebnissen die bekannten Eigenschaften, eine OZ von 85 - 90 und einen Blendwert von über 100.

Eine andere löhnende Aufarbeitung an Stelle der Polymerisation besteht, wenigstens für Propylen, in der Alkoholherstellung über Schwefelsäure. Man erhält Isopropylalkohol, der, falls

nicht Selbstzweck, eine weitere Reihe von Abkömmlingen ermöglicht z.B. Isopropyläther für Treibstoffe, Acrylsäure für Kunststoffe usw.

Das Primärbenzin wird bis zum gewünschten Siedepunkt abdestilliert und direkt als Mischkomponente für das Fertigbenzin benutzt. Es fällt je nach dem weiteren Verlauf der Verarbeitung mit einem Siedepunkt von ca. 80° an, enthält also nur C_5 und C_6 oder mit einem Siedepunkt von 150° entsprechend $C_5 - C_9$. Die OZ sind, wenigstens im ersten Fall, schon recht beträchtlich, man kann sie für Benzin aus der Normaldruck-Synthese mit ca. 65 - 70 bzw. ~ 60 ansetzen.

Eine weitere Verbesserung der Klopfestigkeit des Leichtbenzins ist über die Isomerisierung zu erreichen. Wir haben auch hier neue Kontakte gefunden, die eine erhebliche Verzweigung des Kohlenstoffgerüsts ergeben. Der dabei besonders wertvolle Olefingehalt kann durch Abwandlung der Primärsynthese auf etwa 60 % im gesamten Benzin, d.h. etwa 70 % in der $C_5 - C_6$ - und 65 % in der $C_5 - C_9$ -Fraktion gesteigert werden.

Für die Schwerbenzinanteile ab C_7 ist eine Aromatisierung vorgesehen, die zwei verschiedene Arbeitsmöglichkeiten zuläßt; man kann entweder einzelne C-Fractionen z.B. C_7 heraus schneiden und kommt dann mit hohen Ausbeuten zu reinen Aromaten, in diesem Falle Toluol oder man kann die gesamte Fraktion von beispielsweise $90^{\circ} - 200^{\circ}$ umwandeln, wobei in einem Durchgang bis zu ca. 50 % Umwandlung erzielt wird. Die OZ steigt in diesem Falle von 15 auf 68.

Die Ausbeuten an aromatisiertem Benzin liegen dabei $> 85\%$. Außer Benzin fällt noch ein sehr reiner Wasserstoff an, der für Hydrierungsreaktionen zur Verfügung steht.

An die Stelle der thermischen Spaltung tritt für die Umwandlung der höhersiedenden Fraktionen die katalytische Spaltung. Eine der ersten amerikanischen Arbeitsweisen, die im Houdry-Verfahren ihren Niederschlag gefunden hatte, sah vor, daß das Einsatzmaterial in nur einmaligem Durchsatz z.T. in Benzin

übergeführt wurde, während die höhersiedenden Anteile, besonders das Dieselöl, vorzugsweise in thermischen Anlagen verarbeitet werden sollten. Später wurde auch bei diesem Spaltprozeß mit Rückführung des Crackstockes gearbeitet, wie es bei den von uns entwickelten Verfahren von Anfang an vorgesehen war, um das gesamte Material katalytisch aufzuarbeiten. Primär entsteht dabei neben Benzin in einem hohen Prozentsatz stark ungesättigtes Gasol, das in zweiter Stufe katalytisch polymerisiert wird. Infolge seines hohen Gehaltes an iso-KW-Stoffen erhält man ein besonders hochwertiges Polymerbenzin, das nach Hydrierung, entsprechend geschnitten, ein so hervorragendes Klopfverhalten zeigt, daß es als Fliegerbenzin Verwendung finden kann. Da die Ausbeuten bei der katalytischen Spaltung sehr hoch sind, können beträchtliche Anteile des Primärproduktes in Fliegerbenzin umgewandelt werden.

Bezüglich des Schemas von Polymerisation, Aromatisierung und katalytischer Spaltung kann ich auf eine Veröffentlichung von Herrn Prof. Dr. Martin ⁽³⁾ verweisen, in der zu Anfang 1939 zum ersten Mal auf diese Möglichkeiten der Verarbeitung des Syntheseproduktes hingewiesen worden ist. Im Prinzip hat sich an der Durchführung der Prozesse seit dieser Zeit nichts geändert; unsere Arbeiten ergaben dagegen spezielle Bedingungen für Druck und Temperatur, Auswahl des Kontaktes, Herstellung des Kontaktes und seine Regenerierung. Ich kann verständlicherweise über diese Einzelheiten hier keine Angaben machen. Es dürfte nur interessieren, daß z.B. zwischen den Kontakten der katalytischen Spaltung und der vorhin geschilderten katalytischen Nachverarbeitung therm. Spaltbensine ein naher Zusammenhang besteht.

Es ist weiter noch zu sprechen über die Vorteile der katalytischen Verarbeitung. Sie liegen sowohl in der erzielten Ausbeute begründet, als auch in den Eigenschaften der erhaltenen Produkte. Bei der thermischen Spaltung von Schwerbenzin erhält man z.B. eine Flüssigkeitsausbeute einschließlich Polymerisierung der Gasole von ~ 65 - 70 % und selbst bei der thermischen Spaltung der höhersiedenden Anteile erhält man in

günstigsten Falle nur 70 - 75 %. Demgegenüber beträgt die Aromatisierungsausbeute für die Schwerbenzinfraction, bei Erreichung der gleichen OZ wie bei thermischer Spaltung 85-90 % und bei der katalytischen Spaltung ebenfalls für Schwerbenzin 75 - 80 %. Die höhere Ausbeute ist aber speziell bei der katalytischen Spaltung nicht allein entscheidend, da die Eigenschaften der auf katalytischem Wege erzeugten Benzine die der thermischen Spaltbenzine bedeutend übertreffen.

Über die Eigenschaften der Produkte z.B. spez.Gew. und OZ ist folgendes zu sagen:

Man kommt bei thermischer Spaltung im spez.Gew. für Fertigenzin, d.h. für die Mischung von Primär- und Spaltbenzin nicht über 0,70, während es durch die Aromatisierung leicht ist, Benzin mit 0,73 - 0,74 zu erzeugen; das aromatisierte Schwerbenzin liegt für sich allein z.B. >0,78. Weiter ist die Klöppfestigkeit bei der thermischen Spaltung in Fertigenzin kaum über 64 zu steigern, während es bei der katalytischen Verarbeitung gelingt neben einem Autobenzin mit 65 - 68 OZ erhebliche Mengen eines Fliegerbenzins herzustellen, das mit 0,9 cm³ TEL vermischt eine Motor-OZ von 87 aufweist und auch in seinen anderen Eigenschaften wie Jodzahl, Lagerbeständigkeit usw. den Anforderungen an Fliegerbenzin entspricht. Die für diese umfangreiche Nachverarbeitung der Primärprodukte etwa höherwerdenden Aufwendungen werden mehr als ausgeglichen durch höhere Ausbeute und die für wertvollere Produkte erzielbaren höheren Erlöse.

Ich habe bisher nur von der Nachverarbeitung auf katalytischer Basis mit dem Ziel der Herstellung von Autobenzin und Fliegerbenzin gesprochen. Meine Zusammenstellung wäre aber unvollständig, wenn ich nicht noch kurz auch auf die anderen Möglichkeiten, vor allem der chemischen Weiterverarbeitung, einginge. Neben der Herstellung synthetischer Schmieröle, die bei uns schon im Großen erfolgreich durchgeführt wird, sind vor allem die Umsetzungen der primär gebildeten Olefine zu erwähnen. Da wir, wie ich vorhin schon kurz erwähnte, die primäre Erzeugung von Olefinen in der Hand haben, sind wir in der

lage, größere Mengen dieser Kohlenwasserstoffe herzustellen und können nun verschiedene Anlagerungsreaktionen oder Oxydationen zu hochwertigen Produkten durchführen. Wir kommen damit aus dem Bereich der reinen Kraftstoffherstellung heraus auch auf andere Gebiete der chemischen Industrie und eröffnen damit dem Syntheseverfahren weitere Möglichkeiten.

Die von uns angewandten Verfahren sind wohl in erster Linie auf unser Syntheseprodukt zugeschnitten, das sich besonders gut für eine katalytische Weiterverarbeitung eignet, da die im Erdöl vorhandenen Kontaktgifte, Schwefel und Harze vollständig fehlen. Wir sehen aber keine prinzipielle Schwierigkeit darin, sie auch auf Erdöl zu übertragen.

Diese katalytische Periode führt zu einer ganz ausgesprochenen Veredlung der Primärprodukte. Wir sehen bezüglich der Kraftstoffherstellung schon greifbare Möglichkeiten vor uns, während für die sonstige chemische Verarbeitung die Herstellung der reaktionsfähigen Olefine Voraussetzung ist, die ebenfalls in Kürze anlaufen wird und der Entwicklung neue Wege weist.

Literaturübersicht

- 1) Nash und Howes
The Principles of Motor Fuel
Ed. 2, S. 344

- 2) FP 827068
FP 629838
FP 827002
AP 2124566
Ind. and Eng. Chem. 1940 S. 528
AP 2109866
FP 823595
Oil Gas Journ. 1938, H. 28, S. 40
World Petr. 10, H. 2, S. 68
Rev. pétrolifère 1939, S. 503
FP 820917
J. Am. Chem. Soc. 1939, S. 3571
FP 756922
DRF 677188
DRF 603763
FP 466609
FP 841898
FP 841899

- 3) Chem. Fabrik 1939, S. 233

RUHRBENZINAktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.: BI, II V/Wk

Aufarbeitungsmethoden bei Pri-
märprodukten des Syntheseverfah-
rens und ihre Anwendung auf die
Erdölverarbeitung

Abb. 1

Ber. Nr.

Aufteilung der Primärprodukte aus der Kobaltsynthese

	<u>C-Bereich</u>	<u>Normaldruck</u>	<u>Mitteldruck</u>
Gasol	C ₃ - C ₄	15 Gew.%	9 Gew.%
Benzin - 200°	C ₅ - C ₁₁	55 "	38 "
Dieselöl 200 - 320°	C ₁₂ - C ₁₈	25 "	30 "
Paraffin über 320°	über C ₁₈	5 "	23 "

Spaltbenzin aus Primärprodukten des Syntheseverfahrens
(therm. Spaltung)

	1	2	3	4
d_{15}	0,721	0,723	0,719	0,713
Siedebeginn	38°	40°	41°	42°
95 %	170°	195°	215°	170°
KZ	112	121	125	115
Olefine x + Aromaten	59 %	72 %	83 %	56 %
Dampfdruck	0,54	0,61	0,67	0,58
OZ n. Res.	62	62	57,2	58,5

x = bestimmt mit Phosphorpentoxid-Schwefelsäure

RUHRBENZIN

Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Abt.: BL. II V/Wk

Aufarbeitungsmethoden bei Primärprodukten des Syntheseverfahrens und ihre Anwendung auf die Erdölverarbeitung.

Abb. 3

Ber. Nr.

OZ-Erhöhung für einige Spaltbenzine bei
RCH-Spezial-Raffination

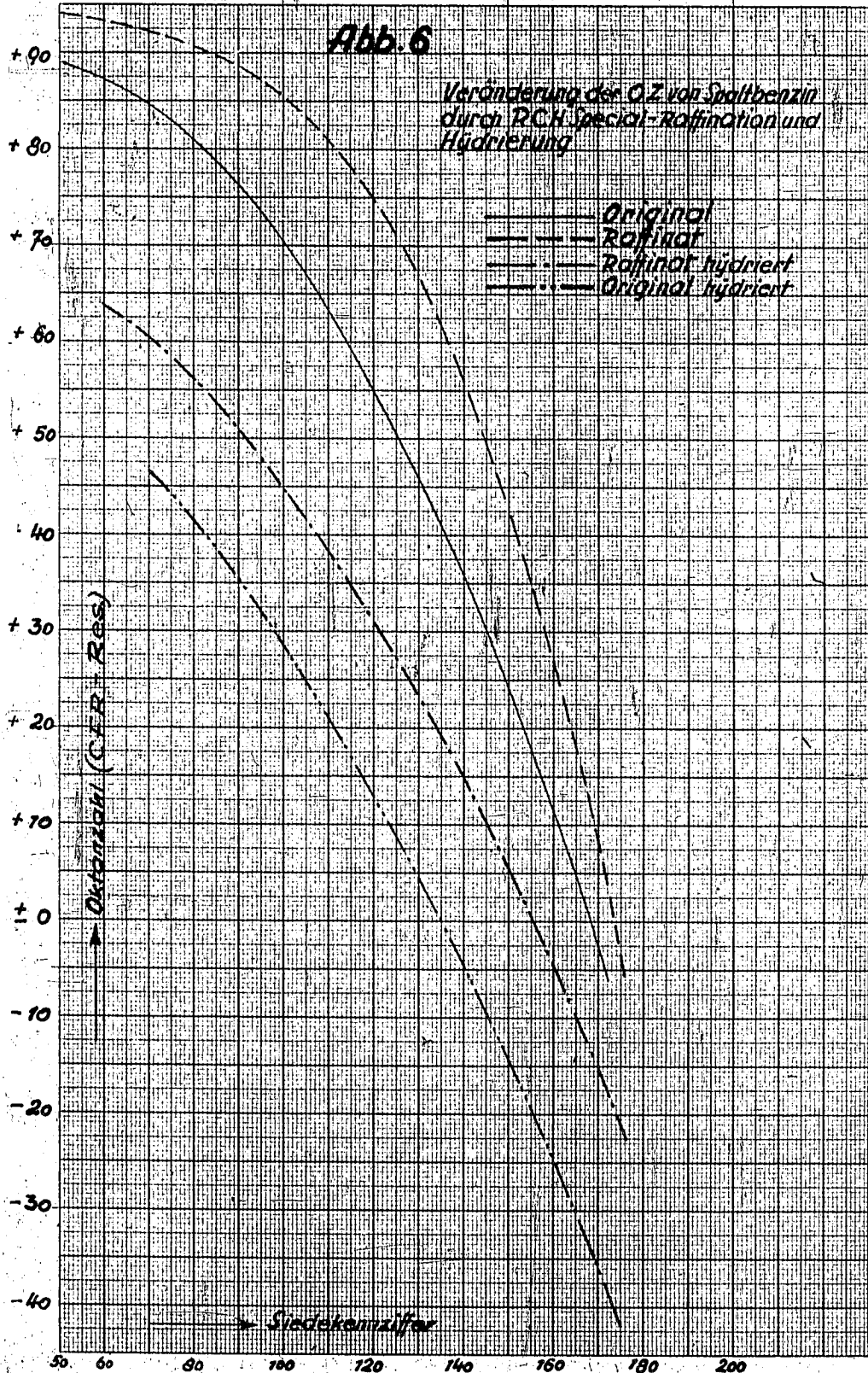
<u>Probe</u>	<u>Ausgangs-OZ</u>	<u>End-OZ</u>	<u>ΔOZ</u>
1	61,0	72,0	11
2	62,0	73,0	11
3	62,5	77,5	15
4	57,0	81,0	24
5	66,0	74,0	8
6	56,0	66,0	10

Zusammenstellung von Oktanzahlen geradkettiger Olefine

	Original OZ	Misch-OZ	Siedepunkt	d ₂₀
1 - Penten	92	98,5	30,0° C	0,641
2 - Penten	98	125,0	36,0° C	0,651
n - Pentan	60	60,0	36,0° C	0,626
1 - Hexen	80	82,0	64,0° C	0,673
2 - Hexen	89	100,0	68,0° C	0,681
3 - Hexen	--	--	66,8° C	0,682
n - Hexan	34	34,0	69,0° C	0,664
1 - Hepten	54	57,0	94,9° C	0,699
2 - Hepten	--	--	98,2° C	0,703
3 - Hepten	84	95,0	95,9° C	0,704
n - Heptan	± 0	± 0	98,0° C	0,684
1 - Okten	39 ?	25,0	119,3° C	0,716
2 - Okten	--	55,0	124,4° C	0,722
3 - Okten	--	73,0	122,8° C	0,719
4 - Okten	--	91,0	120,7° C	0,717
n - Oktan	-24	-24,0	126,0° C	0,703

Abb. 6

Veränderung des OZ von Spaltbenzin durch RCH-Special-Raffination und Hydrierung



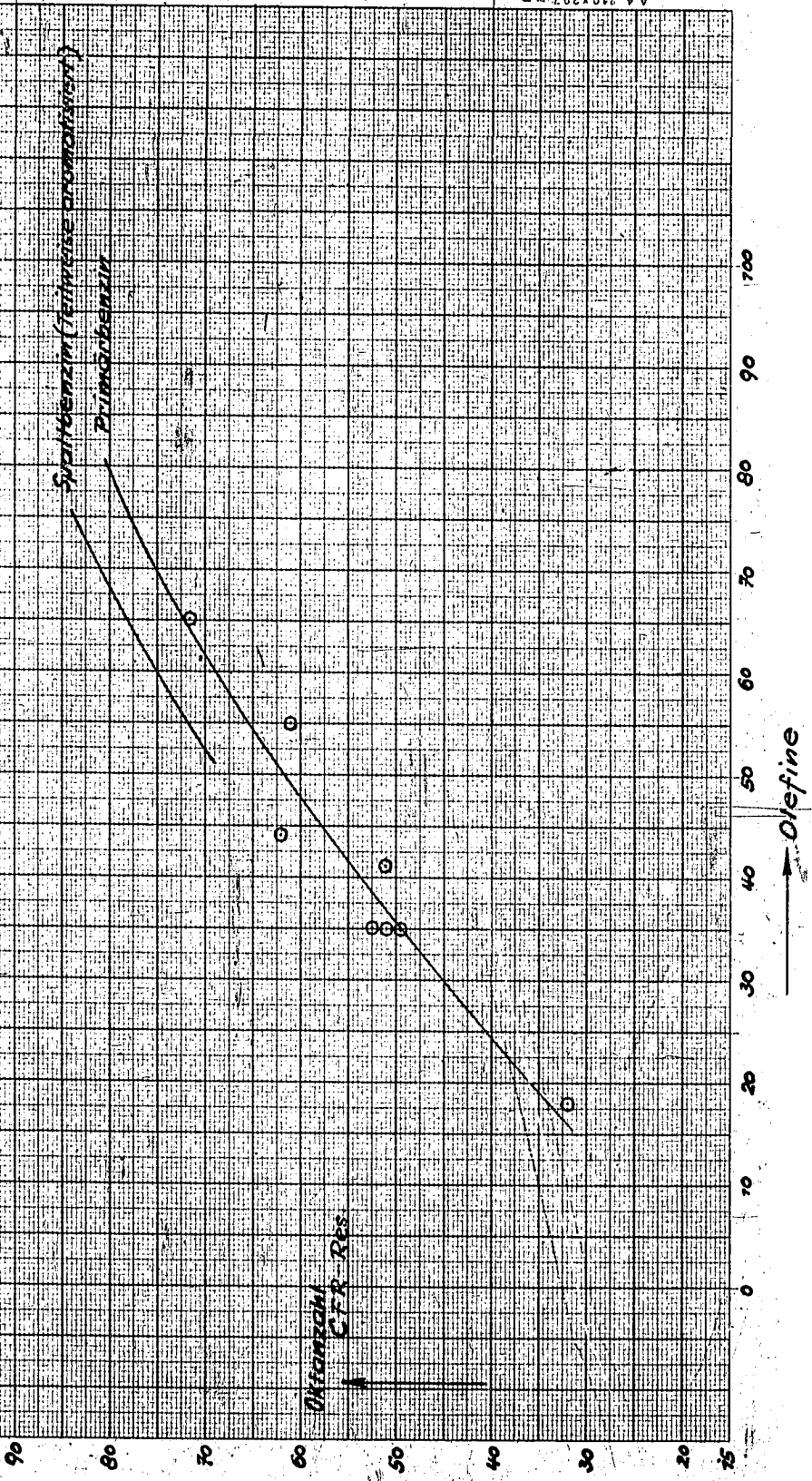
- Original
- Raffinat
- Raffinat hydriert
- Original hydriert

Octanzahl (CIR + Res)

Siedekamizif

Abb. 7

Abhängigkeit Olefingehalt-OZ für verschiedene Benzine bei KZ 715



Thermisches Spaltbenzin unter verschiedenen
Spaltbedingungen hergestellt

	I			
	<u>Original</u>	<u>Raffinat</u>	<u>Original</u>	<u>Raffinat</u>
d ₁₅	0,721	0,723	0,722	0,723
Siedebeginn	42° 0	43° 0	40° 0	40° 0
95 %	190°	200°	198°	200°
KZ	118	122	173	173
Olefine + Aromaten	76 %	72 %	78 %	74 %
Dampfdruck	0,7	0,7	0,7	0,7
OZ n. Res.	61,0	74,5	45,0	72,5

Oktanzahl-Erhöhung mit RCH-Spezial-Raffination

Erdöl-Spaltbenzin

	<u>Original</u>	<u>Raffinat</u>
d_{15}	0,762	0,757
Siedebeginn	36° 0	38° 0
- 100°	25 %	25,5 %
95 %	208°	215°
KZ	140	138
Dampfdruck	0,71	0,7
Olefine + Aromaten	59,5 %	52,5 %
OZ n. Res.	66	71,5