

3454 - 30/5.07 - 31.

25

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten
Abt. HL-Spk/Mm.

15. Juni 1942.

J.-Nr. 42/6/5.

Herren/Professor Martin

Dr. Hagemann

Direktor Alberts

VERWALTUNG I.

18 JUN 42 09 09

BRUNNEN

Betrifft: Herstellung des R₄- und R₅-Flugkraftstoffes für Berlin.

Als Ausgangsstoff wurde die gut geschnittene C₄- und C₅-Fraktion aus der katalytischen Cracking angewandt, die einer Polymerisation unterworfen wurde. Die C₄-Fraktion soll dabei möglichst C₃-frei sein, da schon geringe Mengen Propylen die Überladefähigkeit des Polymerisationsproduktes stark herabdrücken. Bei der C₄-Fraktion konnte eine 90%ige Polymerisation angewandt werden, da die verschiedenen Polymerisationsgrade auf die Überladefähigkeit keinen so großen Einfluß haben. Bei der C₅-Fraktion wurde nur eine 60%ige Polymerisation durchgeführt, da eine Erhöhung der Ausbeute ein Herabdrücken der Überladefähigkeitskurven nach sich zu ziehen schien. Bei der Wiederholung dieser Versuche zeigte sich dagegen kein Unterschied zwischen der 60 und 90%igen Polymerisation in der Überladefähigkeit. Es wird daher momentan noch an der Klärung dieser Frage gearbeitet. Die entstandenen Poly-Produkte wurden anschließend destilliert, und zwar das C₄-Produkt bis 165°, das C₅-Produkt von 50 - 165°. Diese Fraktionen wurden vollkommen hydriert und mit 0,005 Gew.-% Stabisol (IG.-Inhibitor) versetzt. Sie wurden ohne Bleitetraäthylzusatz nach Berlin versandt und zwar als

- R₄ : C₄ - Polymerisat,
- R₅ : C₅ - Polymerisat,
- R₄₊₅ : Mischung R₄ + R₅ (1:1).

R₄-Produkt: Das angewandte Gas hatte folgende Zusammensetzung:

Zusammensetzung:	Vol. %	Gew. %	
n-C ₄ H ₁₀)	9,1	9,7	90,3 Ges. Olefine
i-C ₄ H ₁₀)			
1-C ₄ H ₈)	51,9	51,6	
2-C ₄ H ₈)			
i-C ₄ H ₈	39,0	38,7	
			Ges. Olefine

Von den Gesamtbutylenen (90,9 %) waren demnach rund 43 % Isobutylen.

Die Polymerisation wurde in der technischen Versuchsanlage (LT) bei 60 atü, 130 - 140°C und einer gewichtsmäßigen Belastung von 1:1 durchgeführt. Das Abgas zeigte folgendes Bild:

	Vol. %	Gew. %
n-C ₄ H ₁₀ } i-C ₄ H ₁₀ }	55,7	58,1
C ₂ H ₄	1,4	0,7
1-C ₄ H ₈ } 2-C ₄ H ₈ }	41,5	40,5
N ₂	1,4	0,9

Dies bedeutet, daß die Polymerisation gasanalytisch sowohl volumen- als auch gewichtsmäßig 92 % betrug, wobei das Isobutylene vollkommen aufgearbeitet wurde. Bei der Kalkulation des Versuches zeigt sich eine gute Übereinstimmung:

Einsatz: 750 l x 0,6 = 450 kg x 90,3 % = 406 kg Olefine
 Polybi: 495 l x 0,733 = 363 kg "

-das heißt, daß 89,5 % der Olefine in Benzin umgewandelt wurden.

Nach der Feindestillation des Rohproduktes gehen 86 % bis 165° über, nach der Re-Rundestillation wurden 475 l Einsatz 405 l bis 165° siedend erhalten, das entspricht einer Destillationsausbeute von 85 %. Die Ausbeute an R₁ beträgt demnach, bezogen auf den Gesamteinsatz, 90,3 % Olefine mal 89,5 % Polymerisationsausbeute mal 85 % Destillationsausbeute = ca. 69 %.

Auf dem Beiblatt I ist die Destillationskurve des R₄-Poly-Rohproduktes wiedergegeben. Die Tabelle I zeigt die Zusammensetzung aller wichtigsten Eigenschaften des hydrierten, bis 165° geschnittenen Produktes.

R₅-Produkt: Die angewandte C₅-Fraktion hatte folgende Zusammensetzung:

	Vol. %	Gew. %
n- } C ₄ H ₁₀	1,1	1,0
1- } C ₄ H ₈	89,3 {	7,0
2- } C ₄ H ₈		
i-C ₄ H ₈	Ges. Olefine {	2,0
i-C ₅ H ₁₀		
n-C ₅ H ₁₀	41,0 {	90,0
n-C ₅ H ₁₂		
	9,6	

Von dem Gesamtpenten sind demnach 47 % Isopentylene.

Die Polymerisation wurde bei 60 atü, 110°C und einer gewichtsmäßigen Belastung von 1:1,2 durchgeführt. Das erhaltene Rohpolybenzin wurde ebenfalls einer Feindestillation unterworfen (Beiblatt I) und dabei das Tiefkondensat und die C₅-Fraktion gemeinsam analysiert. Aus der Feinanalyse geht hervor, daß 27 Vol. = 23,6 Gew. % Tiefkondensat und 27,6 Vol. % = 26,0 Gew. %

C₅-Fraktion in dem Rohprodukt enthalten sind. Dieses Gemisch sieht folgendermaßen aus:

		Vol.%	Gew.%
n- i-) C ₄ H ₁₀		1,3	1,1
1- 2-) C ₄ H ₈		7,5	6,0
i-C ₄ H ₈	73,5 Restolefine	0,5	0,4
i-C ₅ H ₁₀		18,6	86,8
n-C ₅ H ₁₂		20,5	
n-C ₅ H ₁₀		46,9	
± C ₆		4,7	5,7

Rein volumemäßig würde dies einer 67%igen C₅-Polymerisation entsprechen, während sie gewichtsmäßig nur 60 % beträgt, wie aus folgender Rechnung hervorgeht: Nach der Polymerisation sieden bis 51° = 23,6 Gew.% T.K. und 26 Gew.% C₅ = 49,6 %
Dieses Gemisch enthält 5,7 Gew.% C₆ = 2,8 %
Es gehen also bis 51° wirklich = 46,8 %
über, d.h., es müssen 53,2 Gew.% polymerisiert worden sein. Auf die Olefine gerechnet entspricht dies einer 60%igen Polymerisation. Da nach der Feindestillation 43,8 Gew.% von 51° - 165° sieden, ist die Destillationsausbeute 82%ig. Die Ausbeute an R₅ beträgt demnach, bezogen auf den Gesamteinsatz: Olefine 90 % m.a. 60 % Polymerisation mal 82 % Destillationsausbeute ca. 44 %.

Die Re-Run-Destillationsausbeute zeigt folgendes Bild:

Einsatz	960 l		670 kg	Gew.%
-50°	434	(45,3%)	272 "	40,5
50 - 165°	375	39	285 "	42,5
über 165°	31	3,2	24,2	3,6
Verlust	120 l	12,5	88,8	13,2

Der nicht nachzuweisende Verlust müßte nach der Feinanalyse vor allem in der Fraktion bis 50° und über 165° zu suchen sein. Auf Beiblatt I ist die Siedekurve des C₅-Rohproduktes, auf Tabelle I die Eigenschaften des hydrierten und destillierten Produktes angegeben.

R₄₊₅-Produkt: Wie schon erwähnt, handelt es sich bei diesem Stoff um eine Mischung von R₄ und R₅ im Volumenverhältnis 1:1. Die physisch-chemischen Daten dieses Gemisches befinden sich auch auf Tabelle I.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, entsprechend die 3 Benzine vollkommen den geforderten Bedingungen. Durch die geringere Polymerisation der C₅-Fraktion kommt es zu einer starken Angleichung des R₅- an das R₄-Produkt sowohl in Bezug auf die Motor-Oktanzahl als auch auf die Überladefähigkeit, deren Höhe auf Beiblatt II wiedergegeben ist.

Spirke

Tabelle I.

Eigenschaften:	R ₄	R ₅	R ₄₊₅
d ₂₀	0,7129	0,7059	0,7095
n _{D20}	1,4014	1,4018	1,4016
Reid-Druck	0,12	0,43	0,29
Jodzahl	0,0	0,0	0,0
N.Z.	0,0	0,0	0,0
Abblasetest	1,0 mg/100cm ³	0,8 mg/100cm ³	0,8
Bombentest (100°, 240 Min. Ind.)	1,0 "	1,0 "	1,0
Bombentest (100°, 240 Min. Ind.) + 1,2 Pb + Stabisol	5,8 "	7,2 "	6,0
Siedebeginn	76°	35°	60°
Sieende	173°	167°	169°
T° (10 %)	104°	49°	79°
(50 %)	114	129	120
(95 %)	150	156	154
% Verlust	2,0	5,5	4,0
% Destillat	97,0	93,5	95,0
% Rückstand	1,0	1,0	1,0
S.K.Z.	114,9	119	116,1
M.O.Z.	92,4	90,8	91,9
M.O.Z. + 1,2 Pb	103,7	100,5	102,8

Amplitude-Beobachtungen der Fein-Teil-Kontakte

no. 12 Fein-Teil-RF

RF 42.615

RF

RF

Frakt. 16.8. Qm % d. 20.

7.6 2.7 23.6 0.6800

10.7 2.76 26.0 0.6472

12.2 1.0 11.0 0.6937

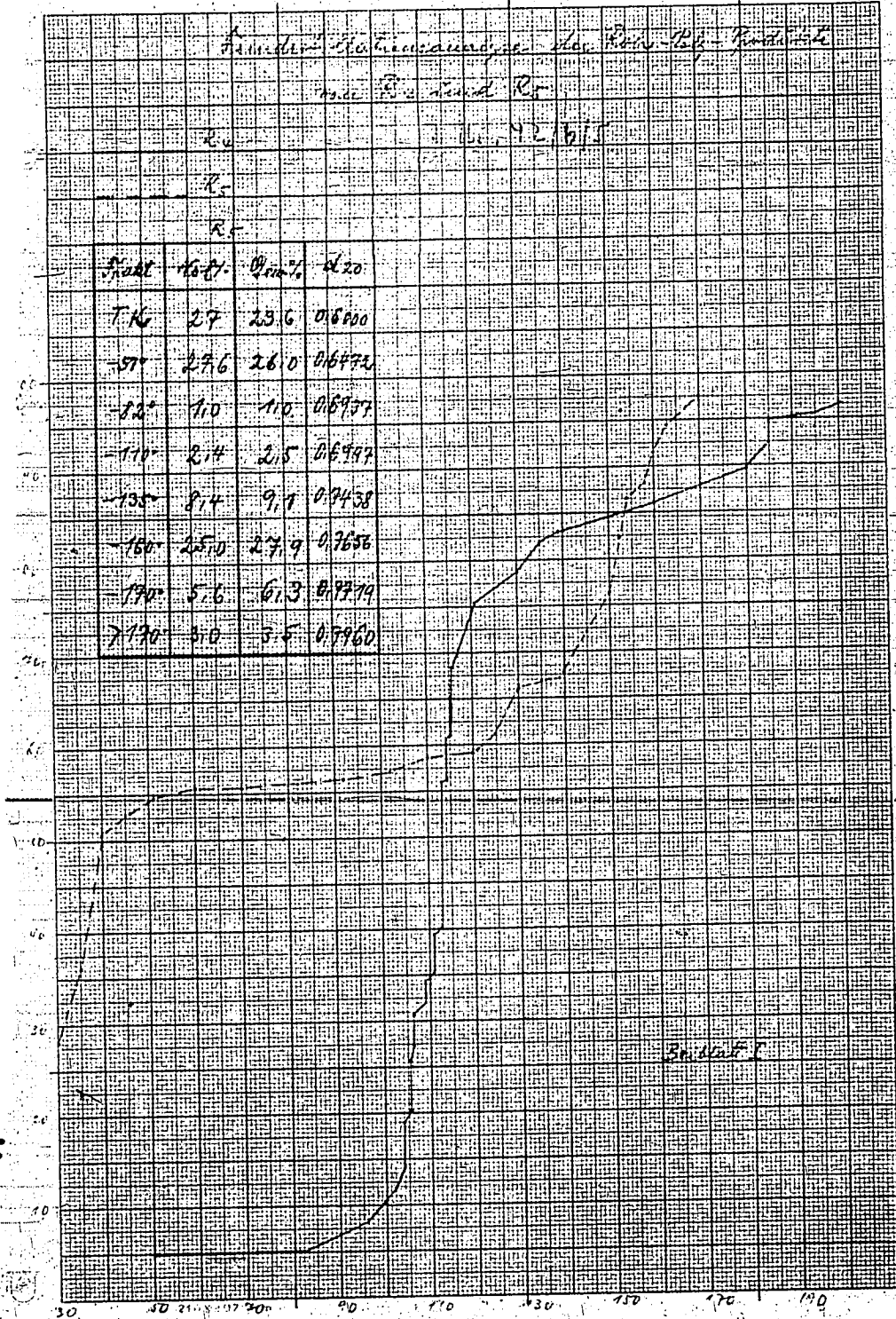
14.0 2.4 2.5 0.6997

15.5 8.4 9.1 0.7458

16.0 25.0 27.9 0.7656

17.0 5.6 6.3 0.7779

17.70 3.0 5.5 0.7960



Bauauf I

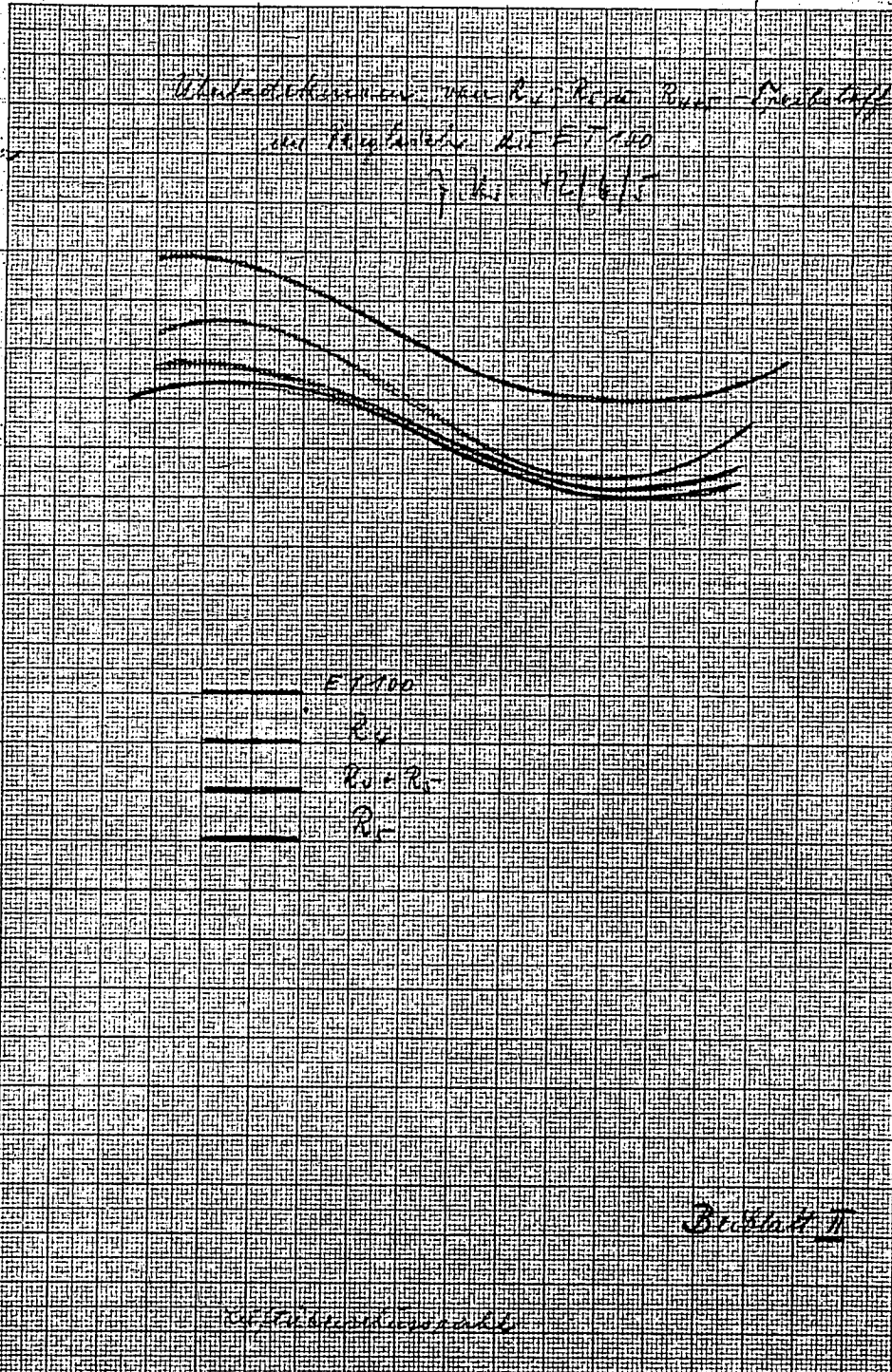
Wahrscheinlichkeiten von R_1 über R_2 bis R_5 - Freistaff

mit Hauptknoten R_1 - R_5 - R_6

R_1 bis R_5 12/6/5

alle
Knoten

86
84
82
80
78
76
74
72
70
68
66
64
62
60
58
56
54
52
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0



..... E 12/100
 ——— R₁
 - - - - R₁ + R₂
 ——— R₁

Beiblatt II

3