

3450-30/5.01-33

Oberh.-Holtzen, den 31.8.1942

Exposé

betreffend katalytische Spaltung und Aromatisierung.

Die Ruhrchemie Aktiengesellschaft hat ein Verfahren zur katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen entwickelt. Das Verfahren ist in erster Linie an synthetischen Kohlenwasserstoffen der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese erprobt worden. Es ist anwendbar auf alle über etwa 100 bis 120° C siedenden Kohlenwasserstofffraktionen. Technisch ist es gekennzeichnet durch einen, verglichen mit anderen katalytischen Spaltprozessen, sehr einfachen Aufbau.

Die katalytische Spaltung ist entwickelt worden, um größtmögliche Ausbeuten an Hochleistungstreibstoffen zu erzielen. Bei dem Einsatz einer zwischen 200 und ca. 500° C siedenden Fraktion der Fischer-Tropsch-Produkte, d.h. bei Einsatz eines Gemisches von Gasöl, Paraffinöl und Paraffin gelingt es beispielsweise, ca. 32 % Hochleistungskraftstoffe herzustellen, die zwischen 60 bis 165° C siedend und nach Zugabe von 1,2 ccm Blei eine nach der CFR-Motormethode gemessene Oktanzahl von über 100 aufweisen bei einer Jodzahl von 0. Außerdem fallen ca. 50 % Autocenzin mit einer CFR-Research-Oktanzahl von etwa 82 an. Daneben können ca. 7 % Treibgas gewonnen werden. Es ist auch möglich, anstelle des 100 Oktan Hochleistungskraftstoffes ein 87 Oktan Hochleistungsbenzin zu machen. Dieses fällt dann in einer Menge von ca. 50 % des Einsatzes an. Es bleiben dann noch ca. 30 % Benzin mit einer Oktanzahl von ca. 70. Bei der Anwendung des katalytischen Spaltverfahrens auf natürliche Erdölprodukte wurden gleichfalls günstige Zahlen erreicht; doch muss jedes Ausgangsprodukt besonders untersucht werden und verhält sich entsprechend seinem chemischen Aufbau verschieden, bzw. liefert verschiedene wertvolle Kraftstoffe. So wurden aus einem Gasöl mit einem Siedebeginn von 220° C und einem Siedeschluss von ca. 340° C, einer Dichte von 0,856 und einem Brechungsindex von 1,482 25 % Hochleistungskraftstoff mit einer Oktanzahl von ca. 100 nach Zugabe von 1,2 ccm Blei erhalten. Außerdem fie-

- 2 -

len ca. 50 Teile Benzin an mit einer Oktanzahl von über 95, das als hervorragendes Blendmaterial für niedrigwertige Benzine anzusprechen war.

Der Gang des katalytischen Ruhrchemie-Spaltverfahrens vom Einsatzprodukt bis zum fertigen Hochleistungskraftstoff ist etwa der folgende:

Das Einsatzprodukt wird in einem Vorwärmer vorgewärmt. Es wird sodann durch besonders ausgebildete Reaktorkammern geleitet. Von hier gelangt es unter Verwertung des Wärmeinhaltes in ein Kondensationssystem, an das sich eine Fraktionieranlage anschliesst. Aus der Fraktionieranlage wird der Crackrücklauf erhalten. Weiter werden die verschiedenen Kohlenwasserstoffe in zweckmässige Fraktionen aufgeteilt, die teils als Ausgangsprodukt für Hochleistungskraftstoffe mit einer Oktanzahl von 100 dienen und andererseits zum fertigen Autobenzin weiterverarbeitet werden.

Eine günstige Kombination gibt unter Umständen das Verfahren der Aromatisierung mit dem Verfahren der katalytischen Spaltung. Nach dem Verfahren der Aromatisierung gelingt es, paraffinische Kohlenwasserstoffe zu zyklisieren, d.h. in die entsprechenden Aromaten zu überführen. In manchen Fällen erweisen sich diese Aromaten als ausgezeichnete Zusatzstoffe zu denen durch die katalytische Spaltung erzeugten Hochleistungstreibstoffen.

Besondere Bedeutung hat das Verfahren der Aromatisierung weiterhin als Reforming-Prozess für die zwischen 100 und 200° C siedenden Benzine. So ist es z.B. gelungen, aus den zwischen etwa 100 und 200° C siedenden Produkten der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese, die für sich gemessen eine Oktanzahl von etwa 10 aufweisen, durch Aromatisierung mit einer Ausbeute von ca. 85 Gew. % ein Produkt herzustellen, das bei einer hohen Dichte (0,78) eine Research-Oktanzahl von 65 aufwies. Wenn man diese Resultate mit den üblichen Reforming-Prozessen vergleicht, zeigt sich eine deutliche Überlegenheit der katalytischen Arbeitsweise.

Besondere Bedeutung hat das Verfahren der Aromatisierung dadurch, dass es gelingt, aus Heptan und Hepten ein

ein ausserordentlich reines Toluol mit guter Ausbeute herzustellen. So wurden in einer Versuchsanlage aus der C₇-Fraktion der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Produkte bis zu 76 % Roh-toluol erhalten, die über 70 % reines Toluol von hervorragenden Qualitäten ergaben. Die technische Arbeitsweise ist ähnlich der der katalytischen Spaltung, die Arbeitsbedingungen sowie die Kontakte sind anderer Art. Auch sind die Fraktionier-anlagen je nach den zu bewältigenden Aufgaben speziell für den jeweils durchzuführenden Vorgang abgestellt. Für die Aro-matisierung sind ausserdem noch einige Zusatzapparaturen not-wendig, die bei der katalytischen Spaltung in Fortfall kom-men können.

5. September 1940.

Aus dem Einsatztank 1 wird das Produkt über die Pumpe 2 und den Wärmetauscher 3 durch den Vorwärmer- und Verdampferofen 4 in die Reaktionsgruppe geleitet. Über den Wärmetauscher 5 wird gleichfalls durch den Röhrenofen 4 der für die Spülung benötigte Dampf über das Ventil 9 der Reaktorengruppe angeleitet; der während der Reaktionszeit benötigte Dampf geht durch die Rohrleitung 5a nach dem Wärmetauscher direkt mit dem Benzin durch den Röhrenofen.

Die Reaktorengruppe besteht aus 6 Reaktionsgefäßen, die ^{mit} 6a bzw. 6b bezeichnet sind. Diese Reaktionsgefäße werden im Wechselbetrieb gefahren, und zwar werden sie mit etwa 10 Vol.-% Benzinbeaufschlagung während der Reaktionsperiode beschickt, das bedeutet, daß auf 1 l Kontaktfüllung 0,1 l flüssiges Einsatzprodukt aufgegeben werden. Die Reaktionsperiode ist etwa 1/2 Std. lang. Nach der Reaktionsperiode wird über das Ventil 9 mit Dampf ca. 2 Min. lang ausgeblasen. Nach der Ausblasung wird über das Ventil 10 Luft in die Reaktorengruppe ~~eingeleitet, die zur Ausbrennung des während der Reaktionsperiode in den Reaktoren abgelagerten Kohlenstoffs dient.~~ Die Luft wird mit dem Gebläse 24 angesaugt, im Luftanfeuchter 25 durch Behandlung mit heißem Wasser auf einen Sättigungsgrad von ca. 57° gebracht und sodann nach Passieren des Wärmetauschers 27 im Luftheritzer 28 auf ca. 480° erhitzt. Die Luft dient einerseits der Ausbrennung des Kohlenstoffs, andererseits der Einregulierung der notwendigen Reaktions-temperatur. Der abgeschiedene Kohlenstoff liefert im allgemeinen bei der Verbrennung eine um 20 - 50 % die für die Reaktion benötigte Wärmemenge übersteigende Wärme. Dieser Wärmeüberschuß wird durch die Hochblaseluft aus den Reaktionskammern entfernt. Die Luftgeschwindigkeit in den Kammern beträgt ca. 60 cm/sec., gerechnet auf den Zustand in den Kammern, d.h., auf eine mittlere Temperatur von ca. 500°.

Die Luft verläßt die Reaktionskammern und geht über den Wärmetauscher 27, in dem sie die ankommende Luft vorwärmt, durch den unteren Teil des Luftanfeuchters 25, in dem das in der Ausbrennluft enthaltene Wasser, unter Erwärmung des mit der Pumpe 26 im Kreislauf gehaltenen Wassers, abgeschieden wird. Das so wieder erwärmte Wasser wird dem oberen Teil des Luftanfeuchters zugeführt und die aufgenommene Wärmemenge dient zur Verdampfung des an die Frischluft abzugebenden Wassers. Während der Dampfzuführperiode sind die Austritte der Reaktionskammern direkt verbunden mit dem Einspritzkühler 23. Das für die Berieselung des Einspritzkühlers dienende Wasser wird in dem Kühler 23a indirekt zurückgekühlt. Das abgeschiedene Benzol geht mit in den Abtreiber 19, das abgeschiedene Gas in den Gasometer 33. Während der Reaktionsperiode verläßt das Reaktionsprodukt die Reaktorengruppe und geht über die Flash-Kammer 17 und die oben schon erwähnten Wärmetauscher 3 und 5 sowie über den Gray-Turm 18 gleichfalls in den Abtreiber 19. Im Abtreiber 19 sowie im Ölwäscher 37 und in der Stabilisatorengruppe 30, 31 werden die bei der katalytischen Spaltung gewonnenen Produkte in dem Recycle, der über die Pumpe 22 zum Einsatztank 1 zurückgeht, ferner in nicht kondensierbares C_1 und C_2 Kohlenwasserstoffe enthaltendes Gas, weiterhin in C_3 , C_4 , C_5 , C_6 und stabiles Benzol aufgeteilt.

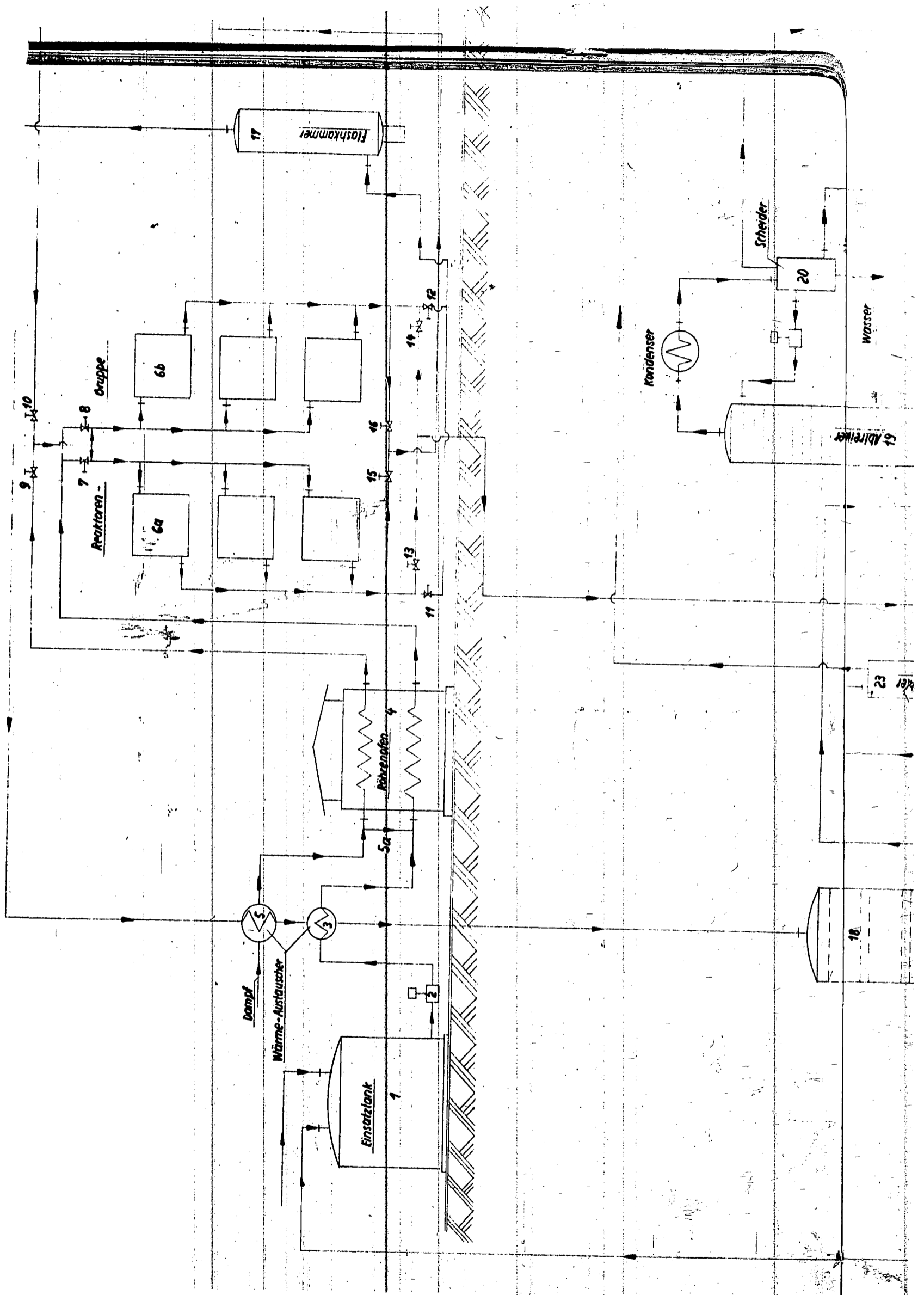
Die Reaktionskammern sind einfache leere Gefäße von ca. 15 - 20 m³ Rauminhalt. Die Abmessungen sind ca. 3 - 3,50 m Ø und 2 m Füllhöhe des Kontaktes. Der Kontakt ist auf eine Siebunterlage aufgelagert. Als Material wird z.Zt. ein Chromsiliziumaluminium-Stahl verwendet. Als Kontakt wird aktivierte Bleicherde angewandt, die unter den Handelsnamen Gramsil bzw. Tonsil oder auch unter der amerikanischen Bezeichnung Superfintrol im Handel zu haben ist. Die Kontakte werden außerdem aktiviert, beispielsweise mit geringen Mengen Kobalt (0,8 %) und Phosphorsäure (1 - 2 %). Es sind auch synthetische Kontakte in Anwendung gekommen, die aber z.Zt. noch nicht für den Großbetrieb in Planung stehen, und zwar handelt es sich hier um Aluminiumsilikate mit einem Zusatz von Barium. Die Zusammen-

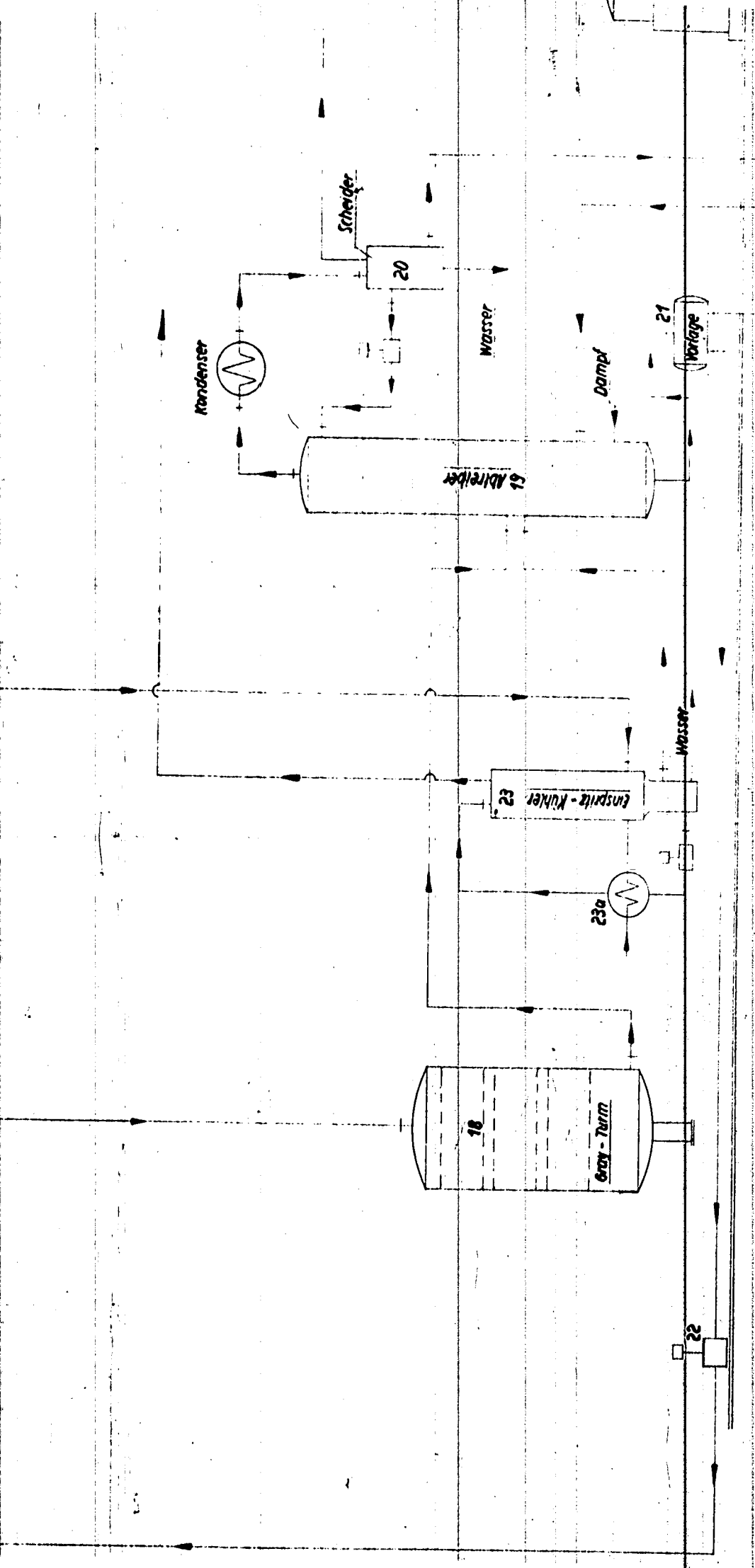
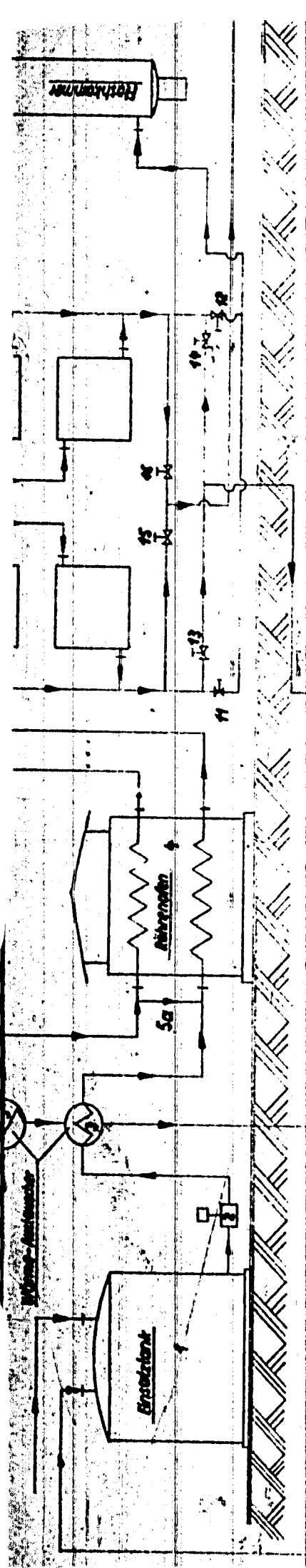
Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 3 -

setzung der Kontakte ist folgende:

Al_2O_3 , 4 SiO_2 , mit $1\frac{1}{2}$ % BaO .





38

