

3448 — 30/5.01 — 24

000778

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL — Rg/MR.

25. Februar 1942.

42/2/1

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts

Betrifft: Aromatisierungsversuche mit Fremdbenzinen.

Die Erhöhung der Oktanzahl geringwertiger Erdölprodukte gehört mit zu den aktuellsten heutigen Problemen. Würde schon eine Verbesserung zu Autobenzin einen beträchtlichen Fortschritt bedeuten, so wäre der Erfolg natürlich noch erheblich größer, wenn es gelänge, auf relativ einfache Weise zu einem Fliegerbenzin zu gelangen. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte kamen im Rahmen der Aromatisierungsversuche bisher 3 Erdöldestillate zum Einsatz.

Nachstehend seien zunächst die Produkte mit ihren analytischen Konstanten im einzelnen aufgeführt:

1.) Reithbrook-Benzin:

D ₂₀	= 0,795	nD ₂₀	= 1,4395	J.Z.	= 7
S.P.L.	= 18 %	Anilinp.	= 53°	S.E.Z.	= 177°
5%	= 157°	50 %	= 174°	95 %	= 205°
O.Z.	= 47,5	H.Z.	= 6,7	V.Z.	= 7,3
S-Geh.	= 0,25%	CO.Z.	= 0	OH.Z.	= 2,5

2.) Pechelbronn-Benzin:

D ₂₀	= 0,747	nD ₂₀	= 1,4175	J.Z.	= 3
S.P.L.	= 11 %	Anilinp.	= 63°	S.E.Z.	= 147
5%	= 89°	50 %	= 159°	95 %	= 201°
O.Z.	= 33	H.Z.	= -	V.Z.	= -
S-Geh.	= 0,02 %	CO.Z.	= -	OH.Z.	= -

3.) Rumänien-Benzin

Herkunft: Creditul-Minier, Bukarest.

D ₂₀	= 0,731	nD ₂₀	= 1,4111	J.Z.	= 2
S.P.L.	= 16 %	Anilinp.	= 57°	S.E.Z.	= 109
5%	= 58°	50 %	= 112°	95 %	= 208°
O.Z.	= 56,4	H.Z.	= -	V.Z.	= -
S-Geh.	= unbek.	CO.Z.	= -	OH.Z.	= -

Durchschrift

Wie aus diesen Konstanten ersichtlich, sind alle Produkte stark paraffinbasisch, allerdings scheinen im Reitbrook-Benzin nennenswerte Mengen Naphtene anwesend zu sein. Hierauf deuten Refraktion, Dichte, Anilingpunkt und Oktanzahl.

Zunächst sei auf die Versuche mit Reitbrook-Benzin eingegangen, da die Untersuchungen mit diesem Produkt sehr weitgehend ausgedehnt wurden. Zu erwarten war bei der Aromatisierung voraussichtlich eine erhebliche CH-Bildung, da in der Literatur bekannt ist, daß speziell 5-Ring-Naphtene sehr stark zur Kohlenstoffbildung neigen. Es wurde von vornherein darauf verzichtet, diese durch Behandlung mit AlCl_3 und HCl in 6-Ringe umzuwandeln, wie in einer Anzahl von Patenten beschrieben ist.

Die ursprüngliche Annahme, daß mit der Entfernung des Schwefels sich das Produkt besser zur Aromatisierung eignen würde, erwies sich als irrig. Es gelang zwar, den Schwefel durch Überleiten des Benzins bei $300 - 350^\circ\text{C}$ über aktiviertes Al_2O_3 weitgehend zu entfernen, jedoch konnten nennenswerte Verbesserungen in der Ausbeute usw. nicht erreicht werden (siehe Tab. I).

Um auf die anschließenden Versuche im Einzelnen einzugehen, wurden noch folgende Wege eingeschlagen: Aromatisierung mit Wasserstoff als Trägergas, Steigerung der Kontaktbelastung unter gleichzeitiger Steigerung der Temperatur, die nach früheren Versuchen mit AK-Benzin stets eine Verringerung der CH-Bildung ergeben hatte, Extraktion eines Teiles der Naphtene mit Methanol und anschließender Aromatisierung des Rückstandes, Vorbehandlung über Granusil und Borylphosphat, wo mit zwar eine Steigerung der Oktanzahl des Ausgangsproduktes aber keine Verringerung der CH-Bildung bei der anschließenden Aromatisierung erreicht wurde. Aromatisierung über Spezialkontakte und Aromatisierung nach Auftrennen des Benzins in 10 Einzelfraktionen. Versuchsergebnisse jeder Serie sind in Tabelle I enthalten, während die Aromatisierung in Einzelfraktionen gesondert in Tabelle II aufgeführt ist, die sehr anschaulich die Gleichmäßigkeit des Produktes über den ganzen Siedebereich aufzeigt, z.B. G.Z., S.P.L. und A.P.. Daß die Dichte mit steigender Siedelage zunimmt, war zu erwarten. Wie man sieht, ist für die hohe Kohlenstoffbildung in erster Linie der hochsiedende Anteil

Durchschrift

verantwortlich, bis zur 7. Fraktion ist die CH-Menge ertraglich, wo dann über 13 auf 16 Gew.% anzusteigen. Im gleichen Maße fällt die Flüssigausbeute. Alle diese eingeschlagenen Wege führten als nicht zum Erfolg.

Schließlich gelang es, mit den neuen geformten Kontaktten zum Ziele zu gelangen (Kontaktszusammensetzung) 80 % Al_2O_3 , 20 % Cr_2O_3 in Gew.-%). Die Versuche wurden in senkrecht gestellten Al-Blocköfen durchgeführt, die jeweils 3 Rohre gleichzeitig aufnehmen konnten. Die Beheizung wurde elektrisch in 4 Einzelabschnitten durchgeführt. Die Temperaturmessung erfolgte in der Mitte des Blockes, durch eine Bohrung wurde pro Abschnitt ein Thermoslement eingeführt, die Messung geschah in der Mitte jeden Abschnittes. Aus einer größeren Anzahl von Versuchen sind einige Beispiele in Tabelle III zusammengestellt. Parallelversuche im Ofen mit waagerecht angeordneten Reaktionsrohren ergaben erheblich schlechtere Resultate, diese sind daher auch nicht aufgeführt.

Wie ersichtlich, gelingt es mit reinem Aromatisierungs-Kontakt (Tabelle IIIa) bei 470°C und 20 Vol.-% Kontaktbelastung mit einer Flüssigausbeute von ca. 87 Gew.% eine O.Z. von 80 zu erreichen. Die CH-Menge beträgt dabei 6 - 6,5, ist also beträchtlich, lässt sich technisch aber immerhin beherrschen. Die Dichte des Reaktionsproduktes liegt bei 0,817. Wählt man 450° als Reaktionstemperatur, so ist die Flüssigausbeute naturgemäß höher (91 - 92 Gew.-%) bei verringelter Kohlenstoffbildung (ca. 4,5 - 5%) Allerdings ist auch die O.Z. bedeutend abgefallen (von 80 auf 69). Begnigt man sich mit einer O.Z. von 75, so wird man wahrscheinlich mit einer Reaktionstemperatur von 460°C gerade auskommen - Versuche konnten infolge Mangel an Einsatzprodukt nicht mehr durchgeführt werden -. Bei dieser Temperatur würde man mit ca. 88 Gew.% Ausbeute und 6 % Kohlenstoff zu rechnen haben.

Gleichzeitig durchgeführte Versuche mit Mischkontakte, d.h. ein Gemisch (1 : 1) von Aromatisierungskontakt und Spaltkontakt (z.B. Granulat, synth. Bleicherde, Erylphosphat usw.) ergaben die Brauchbarkeit auch dieses Verfahrens. Tab. IIIb gibt einige Beispiele an. Bei 460°C erhält man (20 Vol.-% Kontaktbelastung, bezogen auf Gesamt-Mischkontakt) Oktanzahlen zwischen

Durchschrift

80 und 85 bei Flüssigausbeuten zwischen 87 und 82 Gew.% . Die synthetische Bl.-Eisenerde als bester Spaltkontakt ergibt die geringste Dichte und somit die höchste C.Z.. Borylphosphat spaltet nur geringfügig und besitzt also auch die höchste Dichte und niedrigste C.Z. Die CH-Menge ist ungefähr derjenigen des reinen Aromatisierungskontaktes analog: zwischen 7 und 9 Gew.% . Weitere Temperatursteigerungen erhöhen die C.Z.-Werte nur geringfügig, dafür erhöhen sich aber Crackgas- und Kohlenstoffmenge beträchtlich. Wählt man 440°C als Reaktionstemperatur, so erhält man unter Verwendung von Granusil und synth. Eisenerde noch gerade Oktanzahlen von 76 und 77, hierbei liegen die Flüssigausbeuten zwischen 87 und 88 Gew.%. Borylphosphat erzielt bei 92 Gew.% Ausbeute nur eine C.Z. von 72. 450°C würden also wahrscheinlich bei allen 3 Mischkontakten die richtige Reaktionstemperatur sein.

Über die Fliegerbenzinqualitäten all dieser Produkte liegen Ergebnisse bisher nicht vor. Es soll versucht werden, aus den geringen Resten von verschiedenen Versuchen doch noch die eine oder andere Oktanzahl zu erhalten. Vor allem müssen die Produkte noch hydriert werden - die Jodzahlwerte liegen zwischen 20 und 25 - , was wegen des darin vorhandenen Schwefels nicht über Nickel- oder Cobaltkontakte möglich ist und daher - vor allem zur Schonung der vorhandenen Aromaten - über Aromatisierungskontakt bei ca. 460° und 15 atm H₂ geschehen soll. Als Autobenzin wäre das Produkt wahrscheinlich unmittelbar nach der Aromatisierung ohne weitere Nachbehandlung verwendbar.

Die ersten Versuchsserien mit Pechelbronner Benzin entsprachen denen des Reitbrook-Benzins weitgehend, auf die Entschwefelung konnte hier verzichtet werden, da der S-Gehalt im Ausgangsprodukt minimal war. Auch die Extraktionsversuche mit Methanol fielen aus infolge Abwesenheit nennenswerter Mengen von Naphthenen. Eine Aromatisierung in 10 Einzelfraktionen unterblieb hier gleichfalls, wir begnügten uns mit 2 bzw. 3 Schnitten:

- A. 1. Siedebeginn -90° 2. 90°-Siedeschluss
B. 1. Siedebeginn -90° 2. 90-155°, 3. 155°-Siedeschluss.
Durchschrift

Aber auch diese Versuche führten nicht zum Ziele analog dem des Reitbrook-Benzins. Ferner war es nicht möglich - wie bei jenem Produkt -, mit Mischkontakte zu arbeiten. Einige Versuche enthalten Tab.IVa. Entweder wird die Soll-Oktanzahl von 75 nicht erreicht, wird sie aber erreicht, so sind die Ausbeuten an Flüssigprodukt sehr schlecht: 80 Gew.% und tiefer. Erfolg hatte hier nur die Aromatisierung mit reinem Aromatisierungs kontakt (siehe Tab.IVb) bei Einsatz der Gesamtfraktion. 490°C Reaktionstemperatur und 20 Vol.-% Einsatz Flüssigprodukt ergeben in einer Ausbeute von 85 Gew.% eine Oktanzahlerhöhung von 33 auf 82, bei 480°C erreicht man unter sonst gleichen Bedingungen eine O.Z. von 75,5 bei 87 Gew.% Flüssigausbeute. Die Kohlenstoffmenge ist im ersten Fall 7, im zweiten 6 %, liegt also in der Größenordnung des Reitbrook-Benzins, ließe sich also technisch beherrschen. Über die Eignung als Fliegertreibstoff ist gleichfalls noch nichts bekannt.

Auf Grund der Erfahrungen mit diesen beiden Benzinen konnte beim 3. Produkt, einem mit Butan geblendeten Rumänien-Benzin von Bumhani-Qualität, von vornherein auf jede Vorbehandlung verzichtet werden. Das Vorhandensein erheblicher Mengen von C₄ und C₅ machte allerdings die Abtrennung dieser niedrig siedenden Anteile zu einer unbedingten Notwendigkeit. Insgesamt wurden bisher 3 Versuchsgruppen durchgeführt. Gruppe I umfasste die Aromatisierung der über 70°C siedenden Anteile des Gesamtproduktes nach Abtrennung des bis 70°C siedenden Vorlaufes, Gruppe II desgleichen über 90°C nach Abtrennung der Anteile bis 90°C. Bei Gruppe III wurde bis 105°C vorfraktioniert, um den Rückstand dann zur Aromatisierung einzusetzen. Auf die Wiedergabe der Zinselversuche soll jedoch verzichtet werden, es sei hier nur zusammenfassend über die Ergebnisse berichtet.

In einer Widmer-Kolonne waren die Fraktionierungen vorgenommen worden, die Schnitte sind daher nicht besonders scharf, auch etwas Butan ging verloren. Im großen und ganzen dürfte Tab. V aber die Ergebnisse richtig wiedergeben.

Wie erreichlich ist es gelungen, mit guten Ausbeuten Oktanzahlen von 75 - 77 zu erreichen, allerdings sind diese Werte mit dem unhydrierten Produkt (J.Z. nach der Aromatisierung)

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 6 -

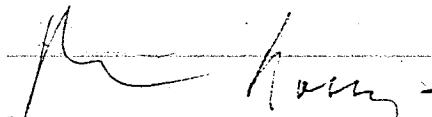
.000783

ca. 20 - 25) bestimmt worden, die O.Z.-Werte nach der Hydrierung dürften geringfügig tiefer liegen. Von Bedeutung könnte technisch der letzte Vorgang in Tab.V sein, der nach Abtrennung von 44 Vol.% niedrig siedender Anteile bis 105° durch Destillation nur die restlichen 56 Vol.% zur Aromatisierung eingesetzt (gegen sonat 70 Vol.% bzw. 90 Vol.% des Gesamtproduktes bei den voragehenden Verfahren). Z.Zt. wird in einem Versuchsaufbau eine größere Menge dieses Produktes hergestellt, um nach einer anschließenden Hydrierung für weitere Untersuchungen zur Verfügung zu stehen.

Sämtliche im Bericht angegebenen Oktanzahlen wurden im Z.G.-Motor nach der Research-Methode bestimmt.

Hoch ausstehende Ergebnisse werden diesem Bericht später in einem Nachtrag beigegeben.

Wegen der destillativen Aufarbeitung des Rumänien-Benzins verweisen wir auf den Bericht vom 14.2.1942.



Wührchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

000784

Tabelle 1.

Brenn-temperat.	Heizd.-leistung	Ges.-% Filtergasanz.	Dioxins	Sauer-stoff	O ₂	G-% Hoch-temperat.	D. Z.	Bemerkungen
450	20	81,2	4,5	2,1	10,2	0,813	70	Produkt d. 2. Zgl. überleitet über Karbonat bei 350° prakt. voll. entzweigt.
470	20	84,8	4,5	2,1	8,5	0,815	72	Produkt d. 2. Zgl. überleitet über Eisen-ox. bei 350° voll. entzweigt.
450	20	84,3	3,5	1,8	10,4	0,810	-	Produkt d. 2. Zgl. überleitet über Alumini-umoxyd bei 350° voll. entzweigt werden.
470	20	81	6,1	2,9	10,1	0,820	84,2	6 l Sauerstoff/Std. als Trügase.
500	50	85,8	4,8	2,5	7,9	0,816	71	hohe Heizd.-Leis., hohe Kontaktbelastg.
520	50	81,9	2,8	1,5	4,1	0,840	67	Die vor. 75 l Sauerst./Std. als Trügase
470	20	87,6	4,1	1,6,2	6,7	0,845	70	Rückstd. der Kalkextraktion. Einsatz-Dichte c. 702.
470	20	79,5	5,3	2,2	13,0	0,814	-	Kalkextrakt nach Abzug d. Ca(OH) ₂ . Einsatz-Dichte 0,822.
450	20	84,1	5,3	1,5	9,0	0,814	77	Produkt d. Überlett. über Granat ver-bleibend wird.
440	20	82,6	3,6	0,2	6,5	0,848	73	Produkt d. Überlett. über akt. Bleicherde verbleibend wird.
430	20	85,3	2,5	1,7	7,5	0,846	-	Spurfehler: 80% Al ₂ O ₃ , 4,7% O ₂ , 7,8% Si, 1,7% FeO.
450	20	87,7	2,9	1,4	8,0	0,814	71	Spurfehler: 70% Al ₂ O ₃ , 12,3% Si, 17,8% O ₂ .
450	20	81,1	6,3	2,0	10,0	0,821	75,5	Spurfehler: 80% akt. Bleicherde, 10% O ₂ , 0%
500	40	86,2	8,2	0,9	3,5	0,793	63	Spurfehler: 25% akt. Bleicherde, 4% O ₂ , 1% M.

Die Kontaktbelastung ist entsprechend zu 101,7 Filtergasanz. Bei den Versuchs mit verbleibendem akt. Bleicherde (über Granat). Bei diesen Versuchen sind die nicht merkbaren Verluste, die bei dieser Verarbeitung entstehen, nicht mit eingeschlossen.

Die Versuche werden stets mit reiner Anreicherungsanlage durchgeführt.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

000785

Tab. II

Raffinerat-Frac. Fraktion	Vor der Aromatisierung					Nach der Aromatisierung				
	η_{sp}^{20}	η_{sp}^{20}	Auflöspt.	S.P.L.	O.Z.	η_{sp}^{20}	η_{sp}^{20}	Auflöspt.	S.P.L.	O.Z.
105 - 144	0,703	1,422	35°	8%	40,2	0,777	1,435	30,7°	30%	73,3
144 - 158	0,703	1,432	35	11	45,5	0,732	1,433	35,5	32	72,6
158 - 162	0,704	1,432	54,5	14	48	0,645	1,428	32,8	41	70,1
162 - 170	0,709	1,433	56	15	48,1	0,645	1,428	32,8	41	70,1
170 - 175	0,725	1,441	54	17	45,1	0,619	1,451	26,5	46	75,1
175 - 184	0,708	1,442	52,5	18	44	0,614	1,450	30	43	73,4
184 - 191	0,643	1,447	53,5	20	43,5	0,621	1,465	30	46	73,5
191 - 199	0,613	1,461	52,5	22	43,5	0,637	1,470	24,5	32	77,9
199 - 208	0,626	1,465	51	26	43,5	0,603	1,470	23,5	33	77,1
208 - Stoch- schlag	0,632	1,467	51	20	44	0,604	1,470	ca. 20	30	80,4

Tab. II B

Raffinerat-Frac. Fraktion	Kontakt- Temperatur	Kontakt- belastung	Gew.-% Flüssig- stoffeinsatz	Ördungs-	Kunst- stoff	C.W.	η_{sp}^{20} Siede- tempred.	e.z.
105 - 144	470°	20 %	40,5	3,7	1,4	5,4	0,777	73,3
144 - 158	470	20	40,2	2,7	1,2	6,9	0,732	72,6
158 - 162	470	20	40,5	2,7	2,0	7,8	0,645	70,1
162 - 170	470	20	40,8	5,1	1,8	8,2	0,619	75,1
170 - 175	470	20	43,7	6,6	2,1	8,2	0,614	83,4
175 - 184	470	20	45,7	3,9	1,7	8,7	0,618	73,4
184 - 191	470	20	46,5	4,6	1,8	9,6	0,621	73,4
191 - 199	470	20	47,5	5,5	2,3	9,8	0,637	77,9
199 - 208	470	20	40,2	4,7	2,1	13,0	0,603	77,1
208 - Stoch- schlag	470	20	42,5	6,1	2,7	18,7	0,656	80,4

10 l Raffinerat-Frac. (umverarbeitet) wenn in einer Fallhöhe von 1 m Höhe in 10 Elementen von je 1,8 l
verteilt werden.

Kührchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

-000786

Tab. III a

Brennstoffzusätze mit reinem Brennstoffzusatz und unverbaubarem Katalysator-Zusatze.

Brennstoß- temperat.	Werkst. te Zent.	Ges. Z. Flüs- sigzusatz	Durchg	Resin- stoff	C N	δ_{Z} Reakt.- zusatz	O. Z.	Bemerkungen
450°	20 %	87,8	2,3	1,7	6,6	0,817	89,3	
470	20	87,3	4,2	2,4	6,1	0,817	81,2	

Tab. III b

Brennstoffe mit Bleichzusätzen (Brennstoffzusatz 1 Spaltkontakt 1:1) und unverbaubarem Katalysator-Zusatze.

440°	20	87,8	5,2	1,3	5,7	0,805	75,8	Spaltkont. gkt. Bleichzusatz.
440	20	87,1	4,8	1,5	6,8	0,801	77,2	: Grasrat
440	20	87,3	2,3	1,1	5,3	0,803	71,6	: Glycerophosphat
460	20	84,9	7,2	2,1	6,7	0,808	84,6	sie 1)
460	20	82,1	7,9	2,0	7,8	0,804	81,2	sie 2)
460	20	87,1	6,4	1,8	6,6	0,819	80,8	sie 3)

Tab. IV a

Brennstoffe mit reicher Gras-Zusatz (Grassfraktionen und Bleichzusätzen). Zusatz nicht verbaubar.

550°	20 %	78,0	8,9	2,5	8,6	0,760	76,7	Spaltkont. + Grasrat
520	20	77,1	9,4	3,1	10,4	0,767	82,3	: Methylsilicofluoride
520	20	87,1	7,2	2,0	7,8	0,768	79,6	: Glycerophosphat

Tab. III b

Brennstoffe mit reicher Gras-Zusatz (unverbaubar) und reinem Brennstoffzusatz.

460°	20	87,2	4,1	2,7	6,4	0,780	79,5	
460	20	86,3	5,0	3,8	6,8	0,783	82,4	

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

000787

Lbb. V

Arbeitsleiterungsanweisung mit Auslastungsliste.

1. Vorgang:

Abschöpf wird die Fraktion bis $70^\circ = 10$ vol.-% (D.Z. 82,1, $\eta_{20} = 0,655$)

Rückstand 70° bis Stoffwechsel = 30 vol.-% (D.Z. 30,2, $\eta_{20} = 0,745$)

Rückstand 70° bis Stoffwechsel erneutiert: D.Z. = 35,1, $\eta_{20} = 0,718$, Auslaufe 91,5 Gva.-%

Nach dem Zusammengen der Fraktion bis 70° und des erneutierten Rückstands über 70° erhält man in einer Summe,

auslaufe von 83 Gva.-% ein Produkt mit einer D.Z. von 76,8.

2. Vorgang:

Abschöpf wird die Fraktion bis $80^\circ = 30$ vol.-% (D.Z. = 73,3, $\eta_{20} = 0,635$)

Rückstand 80° bis Stoffwechsel = 70 vol.-% (D.Z. = 47,8, $\eta_{20} = 0,755$)

Rückstand 80° bis Stoffwechsel erneutiert: D.Z. = 78,7, $\eta_{20} = 0,752$, Auslaufe 92 Gva.-%

Nach dem Zusammengen der Fraktion bis 80° und des erneutierten Rückstands über 80° erhält man in einer Summe,

auslaufe von 84 Gva.-% ein Produkt mit einer D.Z. von 73,8.

3. Vorgang:

Abschöpf wird die Fraktion bis $105^\circ = 44$ vol.-% (D.Z. = 71,0, $\eta_{20} = 0,655$)

Rückstand 105° bis Stoffwechsel = 56 vol.-% (D.Z. = 44,5, $\eta_{20} = 0,750$)

Rückstand 105° bis Stoffwechsel erneutiert: D.Z. = 77,8, $\eta_{20} = 0,728$, Auslaufe 82 Gva.-%

Nach dem Zusammengen der Fraktion bis 105° und des erneuteten Rückstands über 105° erhält man in einer Summe,

auslaufe von 85 Gva.-% ein Produkt mit einer D.Z. von 74,7.